

Efectos del tratamiento térmico sobre la morfología, composición y propiedades electrocatalíticas de películas delgadas NiB electrodepositadas.

Víctor Becerril-Estrada¹, Jorge Vazquez-Arenas², A. Méndez-Albores³, G. Trejo¹

¹Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ). Querétaro, México.

²Centro Mexicano para la Producción más Limpia, Instituto Politécnico Nacional, Av. Acueducto s/n, Col. La Laguna Ticomán, Ciudad de México, 07340, Mexico

³Instituto de Ciencias-ICUAP Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, México

Correspondencia: vbecerril@cideteq.mx, jgvazquez@ipn.mx, alia.mendez@correo.buap.mx, gtrejo@cideteq.mx

Resumen

Este estudio, evalúa la morfología, composición y propiedades electrocatalíticas de películas NiB formadas por electrodeposición y tratadas térmicamente a 520 y 650 °C. Las películas se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y difracción de rayos X (XRD). La morfología y composición de las películas NiB se vieron afectadas por el tratamiento térmico aplicado, mostrando un aumento y disminución de las concentraciones de oxígeno y boro, respectivamente. Este comportamiento está asociado a la descomposición de Ni₂B y Ni₃B, y a la formación de NiO al incrementar la temperatura. El análisis XPS mostró que el porcentaje de vacancias de oxígeno formadas durante la electrodeposición de las películas NiB disminuyó después del tratamiento térmico. Se utilizaron voltamperometría, cronoamperometría e impedancia electroquímica (EIE) para evaluar la actividad electrocatalítica de las películas NiB en la reacción de evolución de oxígeno (REO). Las películas NiB sin tratamiento térmico presentaron el potencial de inicio más bajo para la REO (1.47 V vs. ERH), sobrepotencial (400 mV), pendiente de Tafel (68 mV dec⁻¹) y resistencia de transferencia de carga (2.4 Ω). Estos resultados revelan que el electrocatalizador NiB sin tratamiento térmico presenta un desempeño similar o superior a otros electrocatalizadores reportados en la literatura. Por el contrario, la cinética de REO del electrocatalizador NiB disminuye después del tratamiento térmico a 520 o 650 °C, debido a las descomposiciones de Ni₂B y Ni₃B, la formación de NiO y disminución del porcentaje de vacancias de oxígeno.

Palabras clave: Películas delgadas NiB, Electrocatálisis, Reacción de evolución de oxígeno.

Abstract

In this study, we evaluate the textural properties, elemental composition, and electrocatalytic properties of NiB films formed by electrodeposition and thermal treatment at 520 and 650 °C. The NiB films were characterized by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray diffraction (XRD). The morphology and composition of the NiB films were affected by the applied thermal treatment, showing an increase and decrease in oxygen and boron concentrations in the coatings, respectively. This behavior is associated with the decomposition of the Ni₂B and Ni₃B intermetallic compounds, as well as the formation of NiO with increasing temperature. In addition, the XPS analysis showed that the percentage of oxygen vacancies formed during the electrodeposition of the NiB films decreased after the thermal treatment of the samples. Voltammetry, chronoamperometry, and electrochemical impedance (EIS) were used to evaluate the electrocatalytic activity of the NiB films towards the oxygen evolution reaction (OER). NiB films without thermal treatment showed the lowest onset potential for the OER (1.47 V vs. RHE), overpotential (400 mV), Tafel slope (68 mV dec⁻¹), and charge transfer resistance (2.4 Ω). This finding reveals that the NiB electrocatalyst without thermal treatment presents similar or superior performance to other electrocatalysts reported in the literature. While the OER kinetics of the NiB electrocatalyst decreases after heat treating at 520 or 650 °C, due to the Ni₂B and Ni₃B decompositions, NiO formation and decrease in the percentage of oxygen vacancies.

Keywords: NiB films, Electrocatalyst, Oxygen evolution reaction.

Artículo arbitrado

Recibido:

15 de octubre de 2022

Aceptado:

24 de octubre de 2022

Introducción

La reacción de evolución de hidrógeno (REH) y la reacción de evolución de oxígeno (REO) son reacciones cruciales en muchos dispositivos de producción y almacenamiento de energía electroquímica, como pilas de combustible, baterías de metal-aire y electrólisis de agua. Los dispositivos de electrólisis de agua pueden producir hidrógeno en el cátodo a través del REH; simultáneamente, producen oxígeno en el ánodo por el REO, convirtiendo así la energía eléctrica en energía química. Sin embargo, la eficiencia de estas tecnologías renovables está limitada por la REO. Durante la división electrolítica del agua, la REO es cinéticamente más lenta que la REH; además, la REO es una reacción acoplada que requiere la transferencia de 4 electrones (e^-), mientras que la REH es una reacción que demanda el consumo de solo $2e^-$, por lo que la REO requiere un mayor sobrepotencial para superar las barreras cinéticas. En consecuencia, es necesario desarrollar materiales electrocatalíticos que disminuyan significativamente la barrera energética de la REO, para aumentar el rendimiento y reducir los consumos de energía en estos dispositivos energéticos.

Durante décadas, la REO ha sido ampliamente estudiada y se han diseñado diferentes electrocatalizadores para mejorar su cinética. Por ejemplo, RuO_2 e IrO_2 son excelentes catalizadores de la REO en medios ácidos y básicos. Sin embargo, ambos óxidos son inestables ya que pueden oxidarse y disolverse en solución (Suen, Hung, Quan, Zhang, Xu & Chen, 2017); además, el alto costo y la escasez de estos materiales hacen que su uso no sea asequible a escala comercial.

En los últimos años se ha dedicado un gran esfuerzo a la investigación de la actividad REO utilizando electrocatalizadores de bajo costo producidos a partir de familias de óxidos metálicos que contienen metales de transición, como los óxidos de espinela y perovskita (Vojvodic & Norskov, 2011). El uso de óxidos de níquel (NiO) como electrocatalizadores para REO también ha sido reportado en la literatura, obteniendo excelentes resultados (Gao, Sheng, Zhuang, Fang, Gu, Jiang & Yan, 2014). Así mismo,

se ha demostrado que las nanopartículas de NiB favorecen la reacción REO. En este sentido, Jiang et al. (Jiang, Niu, Tang, Zhang, Liu, Zhang, Chen, Li, Gu, Wan, & Hu, 2017) sintetizaron nanopartículas de Ni_3B como núcleo y NiB como recubrimiento para funcionar como catalizadores “core-shell” para la REO. Asimismo, Dang et al. (Dang, Wang, Li, Zhang, Liu & Gong, (2017)] acoplaron nanopartículas de NiB con un fotoánodo de Fe_2O_3 para mejorar el rendimiento de la REO en el semiconductor. Las nanopartículas de NiB se forman principalmente mediante una reacción redox a partir de iones Ni^{2+} y NaBH_4 como agente reductor. Aunque las nanopartículas de NiB han mostrado una buena actividad REO, su uso como nanopulvos dificulta su aplicación y recuperación para su reutilización. La electrodeposición es una técnica de bajo costo que permite un fácil control del tamaño de las partículas, así como del espesor y composición de las películas delgadas electrodepositadas sobre el sustrato, lo que ofrece una clara ventaja para aplicaciones industriales. Este trabajo describe el efecto del tratamiento térmico sobre la morfología, composición y propiedades electrocatalíticas de la REO, de películas delgadas de NiB formadas por electrodeposición sobre sustratos de vidrio recubierto de óxido de estaño dopado con flúor (FTO).

Materiales and métodos

Materiales

Todos los reactivos químicos fueron grado analítico (Sigma-Aldrich), incluidos: cloruro de níquel (II) hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloruro de potasio (KCl), dimetilamina borano (DMAB) y ácido bórico (H_3BO_3) (J.T. Baker) y se usaron sin purificación adicional. Se utilizó agua desionizada ($18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) para preparar las soluciones electrolíticas. Como sustrato para la electrodeposición de las películas NiB se utilizaron placas de vidrio recubiertas de óxido de estaño dopado con flúor (FTO, $7 \Omega \text{ sq}^{-1}$) (Sigma-Aldrich).

Electrodeposición de películas de Ni-B

Las películas de NiB se formaron por electrodeposición sobre un sustrato FTO utilizando una celda electroquímica de tres electrodos y un potenciostato/galvanostato (Bio-Logic modelo SP-

150). Como electrodos de trabajo se utilizaron placas FTO con un ́rea geométrica expuesta de 1 cm² en una solución electrolítica. Se utilizaron una barra de grafito y un electrodo de calomel (OrigaLys Electrochem) como contra-electrodo y electrodo de referencia, respectivamente. Antes de cualquier medición, los sustratos FTO se limpiaron y sonicaron durante 10 min en etanol (99.6 %), luego se sumergieron durante 10 min en acetona (99.5 %), posteriormente 1 min en HCl 6 wt. % y enjuagado con agua desionizada. Después de la limpieza, los sustratos FTO se calentaron a 450 °C durante 20 min. La electrodeposición de películas de NiB sobre un sustrato FTO se realizó en condiciones potencioestáticas, aplicando un potencial de -0.43 V vs RHE hasta alcanzar una carga de 0.7 C a partir de una solución electrolítica de NiCl₂·6H₂O (0.14 M) + KCl (2.8 M) + H₃BO₃ (0.32 M) + DMAB (5 g/L), pH = 5.0 ± 0.2. Las soluciones electrolíticas se prepararon antes de cada experimento y se desoxigenaron burbujeando gas N₂ ultrapuro durante 30 min, y los experimentos se llevaron a cabo en una atmósfera de N₂.

Caracterización de los recubrimientos NiB

Las características morfológicas de las películas de NiB sin y con tratamiento térmico (TT) se evaluaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) (JEOL modelo JSM-6510 LV) acoplada a un analizador de espectroscopía de dispersión de energía (EDS) (Bruker modelo Quantax 200) y microscopía de fuerza atómica. (AFM, por sus siglas en inglés) (Asylum Research, modelo MFP 3D) en modo tapping. Todas las imágenes AFM se obtuvieron a 1.5 Hz utilizando puntas AFM de nitruro de silicio. Los patrones de difracción de rayos X (XRD) de las películas de NiB se registraron usando un difractómetro (Bruker Model D8 Advance) con radiación Cu K α (λ = 1.54 ́). Los datos XRD se adquirieron desde 2 θ = 20° a 90° (paso: 0.04°; velocidad de barrido: 0.24° min⁻¹). Los espectros de fotoelectrones de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) de las películas de NiB se obtuvieron utilizando un espectrómetro de fotoelectrones de rayos X con Al K α (1486.7 eV) (Thermo Scientific Model K-Alpha). Las curvas se ajustaron usando el software Advantage, el mismo

software se empleó para calcular por integración el contenido relativo de vacancias de oxígeno.

Actividad electrocatalítica de los recubrimientos

La actividad electrocatalítica de las películas electrodepositadas NiB sin y con tratamiento térmico se evaluó mediante voltamperometría lineal en el intervalo de 0.6 a 2.4 V vs. ERH a partir de una solución electrolítica que contenía NaOH 1.0 M. Se utilizaron películas de NiB sin y con tratamiento térmico como electrodos de trabajo. Se utilizaron una barra de grafito y un electrodo de calomel como contraelectrodo y electrodos de referencia, respectivamente. Los resultados se presentan con respecto a un electrodo de hidrógeno reversible (ERH). Los valores de potencial se convirtieron a la escala ERH utilizando la siguiente ecuación: $E_{(V \text{ vs ERH})} = E_{(V \text{ vs ESC})} + 0.24412 + 0.059pH$.

Las técnicas electroquímicas de cronoamperometría y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) se utilizaron para evaluar la estabilidad catalítica y la resistencia a la transferencia de carga de las películas de NiB en una solución de NaOH 1.0 M. En la técnica de EIE, antes de las mediciones se aplicaron los potenciales de análisis por 15 minutos para lograr el estado estacionario. La resolución de los datos fue de 10 puntos por década de frecuencia. Para este estudio se utilizó el potencioestado Biologic modelo SP-150 para los análisis electroquímicos.

Resultados y discusión

Las películas de NiB se formaron por electrodeposición sobre un sustrato FTO, aplicando un potencial constante de -0.43 V vs ERH hasta alcanzar una carga de 0.7 C a partir de una solución electrolítica de composición: NiCl₂·6H₂O (0.14 M) + KCl (2.8 M) + H₃BO₃ (0.32 M) + DMAB (5 g/L), pH = 5.0 ± 0.2.

Efecto de la temperatura del tratamiento térmico sobre la morfología, estructura cristalina y composición de las películas de NiB.

Para evaluar el efecto de la temperatura del tratamiento térmico sobre la formación de diferentes fases y sobre las características morfológicas de las películas producidas, las películas de NiB se trataron térmicamente a 520 °C o 650 °C durante 6 hrs en

atmósfera de aire. La morfología, composición elemental y estructura cristalina de las películas fueron analizadas por SEM, XPS y XRD, respectivamente.

Análisis por SEM

La Figura 1 muestra las imágenes SEM obtenidas de las películas de NiB antes (Figura 1a) y después del tratamiento térmico a 520 °C (Figura 1b). Ambos recubrimientos muestran una morfología similar formada por cúmulos semiesféricos que cubren completamente la superficie. Para un análisis más detallado de la morfología se utilizó la técnica AFM. A partir de las imágenes AFM, se pudo determinar una disminución en el tamaño de los clusters de 380 ± 20 nm (sin tratamiento térmico) (recuadro de la Figura 1a) a 320 ± 30 nm (con tratamiento térmico de 520 °C) (recuadro de la Figura 1b). Asimismo, las imágenes muestran que los clusters de las películas de NiB tratadas a 520 °C están formados por nanoestructuras individuales de aproximadamente 100 nm de tamaño; este comportamiento podría estar asociado a una sinterización, debido al comienzo de la formación de especies de NiO, que ocurre por encima de los 400 °C (He, Lyu, Jiang, Chang, Du, Zhu & Li, 2021). Se observa un cambio importante en la morfología cuando los recubrimientos se tratan a 650 °C, mostrando la formación de un depósito compacto, liso y con poros (Figura 1c). La imagen AFM (recuadro de la Figura 1c) muestra que el recubrimiento está formado por estructuras con un tamaño de 230 ± 30 nm en promedio. Esta morfología puede resultar de la formación de especies de NiO y la descomposición parcial de Ni₃B y Ni₂B, que ocurre por encima de los 600 °C (Guo, Hou, Li & Wang, 2016).

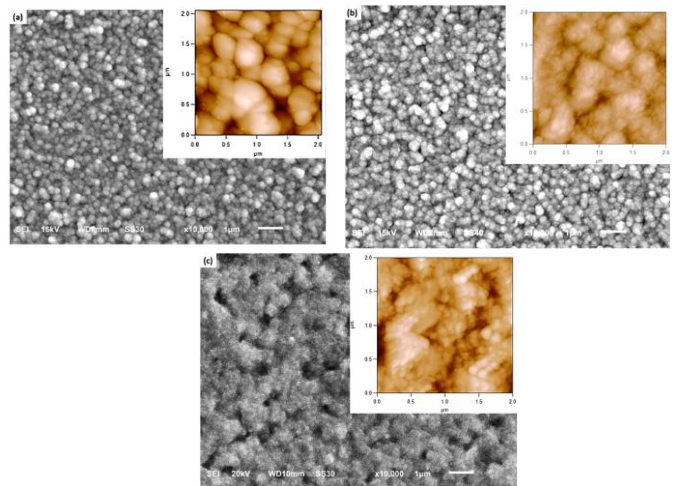


Figura 1 Fuente: elaboración propia

Análisis por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La composición elemental de la superficie, así como la estructura electrónica de las películas NiB formadas, fue analizada por XPS. La Figura 2 muestra los espectros XPS deconvolucionados de la región Ni 2P. El espectro XPS de NiB sin tratamiento térmico (Figura. 2a) tiene un pico en 851.79 eV, que es 0.81 eV más bajo que el estándar de Ni puro (852.6 eV). Esta disminución indica un aumento en la densidad de electrones alrededor de Ni, debido a su interacción con B en la formación de la aleación de NiB. Asimismo, la deconvolución muestra la formación de dos pequeños picos ubicados en 852.35 y 857.48 eV que se atribuyen a las energías de enlace de Ni²⁺ 2P_{3/2} y Ni³⁺ 2P_{3/2}, respectivamente. Además, todas las muestras presentan bandas relacionadas con la presencia de los satélites (Ni-O) a 860 eV. Cuando las películas son tratadas térmicamente a 520 y 650 °C (Figuras 2b-c), se observa: la desaparición de las señales asociadas a NiB (851.79 eV) y a Ni³⁺ (857.48 eV), la formación de un pico múltiple asociado al enlace Ni-O (853.37 y 855.35 eV) y un aumento de la señal a 860 eV. De esta forma, las películas de NiB claramente se descomponen a temperaturas superiores a 520 °C, favoreciendo la formación de especies de NiO.

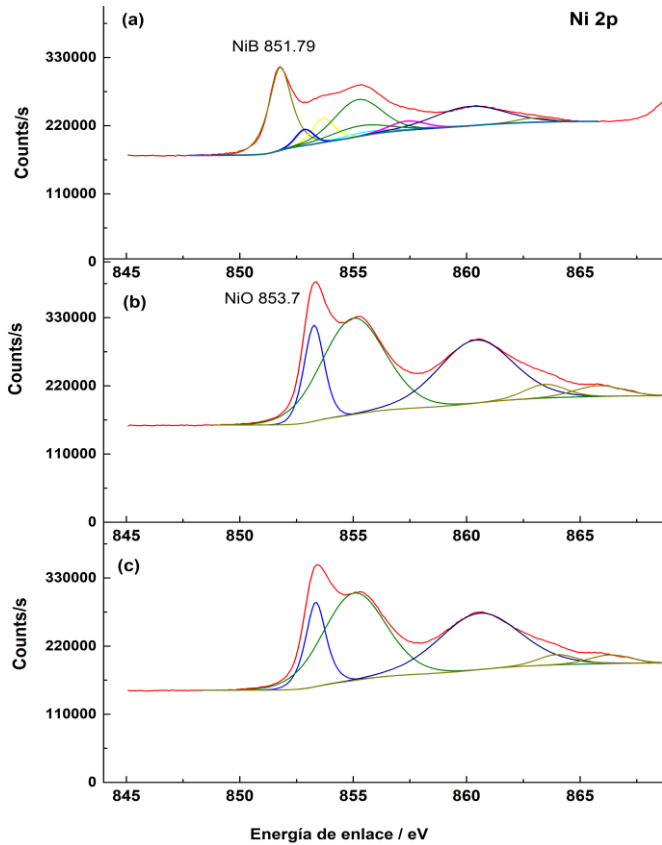


Figura 2. Fuente: elaboración propia

La Figura 3 muestra los espectros XPS de B en las películas de NiB tratadas térmicamente a varias temperaturas. El espectro de la película sin tratamiento térmico (Figura 3a), presenta bandas correspondientes a B tanto en estado aleado con Ni (187.34 eV), como en estado oxidado (B_2O_3) (190.81 eV). Dado que la energía de enlace de B (187.37 eV) es ligeramente superior a la del estándar B puro (187.2 eV), podemos considerar la presencia de un elemento deficiente en electrones. A partir de los resultados anteriores, se puede proponer un mecanismo de transferencia de electrones en la aleación de NiB, entre un elemento rico en electrones (Ni) y un elemento deficiente en electrones (B). Asimismo, se observa que la señal asociada al NiB (187.37 eV) desaparece cuando las muestras son tratadas térmicamente (Figuras 3b-c).

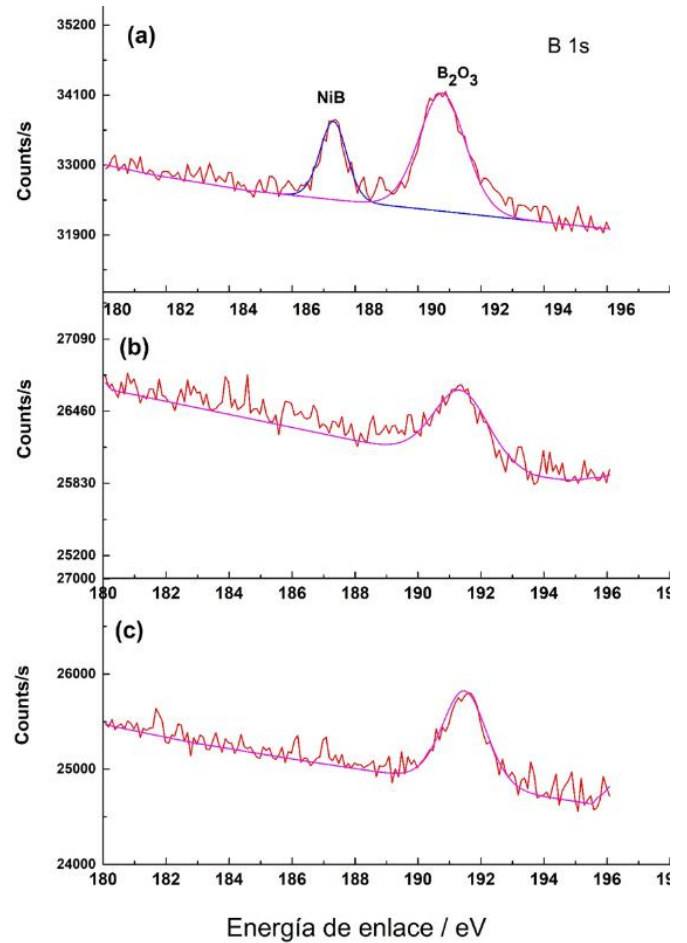


Figura 3. Fuente: elaboración propia

La Figura 4 muestra los espectros XPS en la región O 1S. La deconvolución de la señal de O 1S en todas las muestras produjo tres picos ubicados en 528.79, 530.70 y 532.76 eV, que se atribuyen a enlaces metal-oxígeno, vacancias de oxígeno y especies de hidroxilo (OH^-) absorbidas en la superficie, respectivamente. En la película de NiB sin tratamiento térmico, se observa una mayor proporción relativa del pico a 530.7 eV (Figura 4a), lo que indica la presencia de un mayor número de defectos superficiales asociados con las vacancias de oxígeno. La formación de vacancias de oxígeno en películas de NiB sin tratamiento térmico ocurre durante la electrodeposición de la película y está asociada con el DMAB como agente reductor. Al respecto, algunos autores han informado de la formación de vacancias de oxígeno después de tratar óxidos metálicos con $NaBH_4$ (Zhu, Shi, Zhu &

Yang, 2020). Además, al aumentar la temperatura del tratamiento térmico, no se observó un cambio significativo en las energías de unión, pero el porcentaje relativo de vacancias de oxígeno disminuyó gradualmente del 78 al 21 %. Mientras que el porcentaje relativo del enlace O-Ni aumentó de 14 a 64 %.

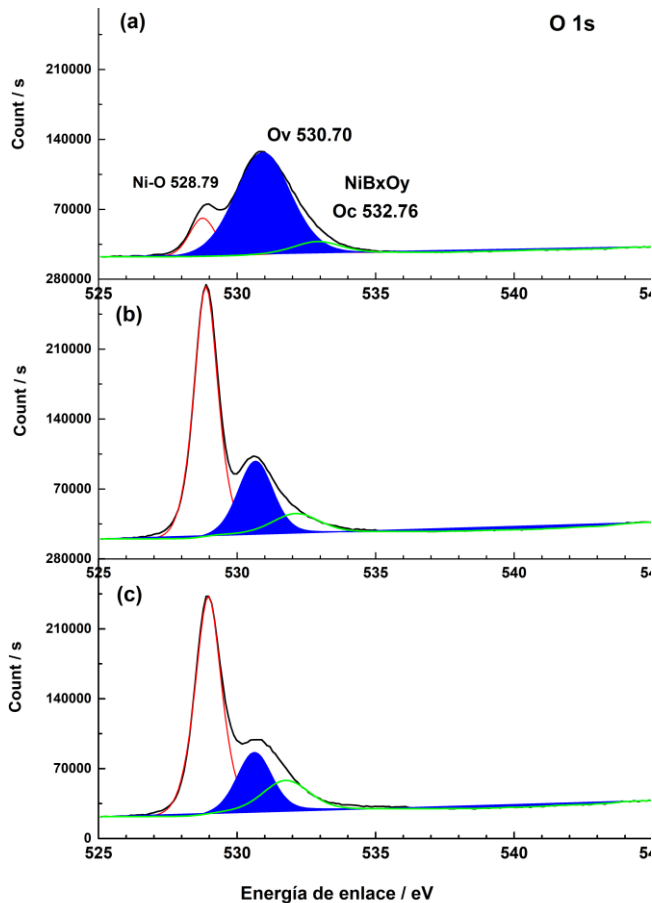


Figura 4. Fuente: elaboración propia

Análisis XRD

La estructura cristalográfica de las películas de NiB antes y después del tratamiento térmico a 520 o 650 °C se analizó mediante difracción de rayos X (XRD), como se describe en la Figura 5. Se agregó el difractograma XRD del sustrato FTO para comparar. Para el recubrimiento de NiB sin tratamiento térmico, se observa la formación de las señales características del compuesto de NiB a 38.7° y 44.87°, correspondientes a los planos

cristalográficos (021) y (111) (ICDD 00-006-0567), respectivamente. Además, las señales de NiO(111), NiO(220), NiO(222) (ICDD 00-004-0835), Ni₂O₃(101), Ni₂O₃(102) y Ni₂O₃(004) (ICDD 00-014-0481) asociados a la formación de óxidos en la superficie, también fueron observados. Asimismo, se observaron señales correspondientes a Ni metálico (111) y (020) (ICDD 96-153-4893).

Cuando el recubrimiento de NiB fue tratado a 520 °C durante 6 h, la estructura comenzó a cristalizar, y además de los picos de Ni y NiO, nuevos picos correspondientes a los compuestos Ni₃B (ICDD 001-089-3822) y Ni₂B (ICDD 01-075-1064) aparecieron y las señales de las especies Ni₂O₃ desaparecieron. Este comportamiento está asociado con la cristalización de Ni₃B y Ni₂B (Bonin, Castro, Vitry, Hantson & Delaunois, 2018) a partir de la solución sólida saturada de NiB. Estos resultados confirman que las películas de NiB tratadas térmicamente a 520 °C están formadas por multifases, como Ni₂B, Ni₃B y NiO. Asimismo, cuando la temperatura de tratamiento térmico fue de 650 °C, algunas de las señales de las especies Ni₂B y Ni₃B desaparecieron (debido a su descomposición), y principalmente aparecieron las señales correspondientes a las diferentes fases cristalinas de las especies NiO. Estos resultados demuestran que después de tratar los recubrimientos de NiB a esta temperatura, la especie de NiO predomina en la superficie de la película.

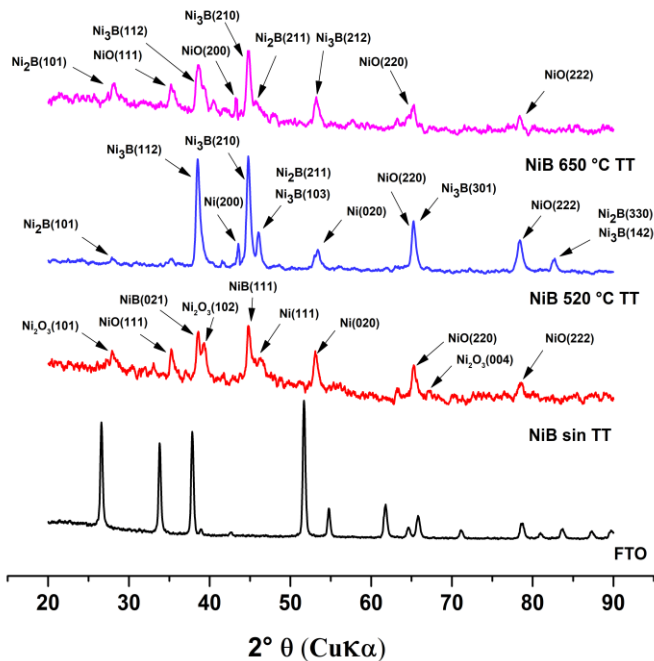


Figura 5. Fuente: elaboración propia

Mediciones electrocatalíticas de la REO

Utilizando una solución de NaOH 1.0 M, la actividad electrocatalítica con respecto a la REO de las películas de NiB formadas se evaluó mediante la técnica electroquímica de voltamperometría de barrido lineal (LSV) a una velocidad de barrido de 2 mV s⁻¹.

Antes de la evaluación electrocatalítica de los materiales, el área de superficie electroquímica (ECSA) de las películas de NiB sin y con tratamiento térmico se evaluó a partir de la siguiente ecuación:

$$ECSA = C_{dl} / C_s$$

donde C_{dl} es la capacitancia electroquímica de la doble capa de la superficie catalítica, que se calculó a partir de mediciones por voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido de potencial (10 a 100 mV s⁻¹) (datos no reportados en este trabajo). Se realizaron barridos de potencial en la región no faradaica utilizando una solución de NaOH 1.0 M. C_s corresponde a la capacitancia electroquímica específica de la doble capa de un patrón (McCrorry, Jung, Peters & Jaramillo, 2013). En este estudio, el valor de C_s se tomó como 0.040 mF cm⁻². Los

valores de ECSA obtenidos para las películas de NiB se muestran en la Tabla 1.

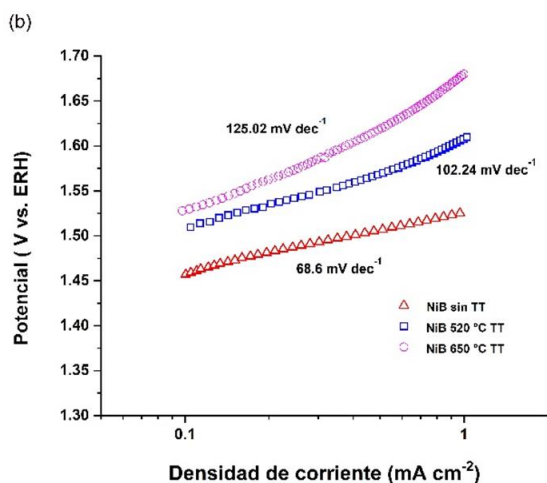
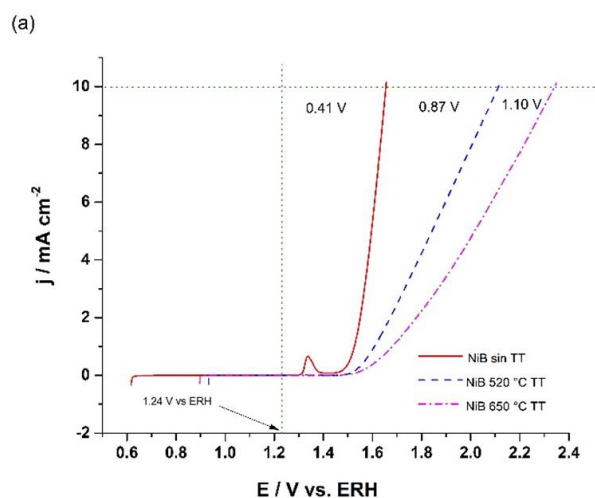
| Electrocatalizador | ECSA (cm ²) |
|--------------------|-------------------------|
| NiB sin TT | 0.624 |
| NiB 520 °C TT | 3.645 |
| NiB 650 °C TT | 1.350 |

Tabla 1. Fuente: elaboración propia

La actividad catalítica respecto a la REO de las películas de NiB sin y con tratamiento térmico se estudió mediante la técnica de voltamperometría de barrido lineal de 0.6 a 2.3 V vs RHE, y las gráficas obtenidas se muestran en la Figura 6a. La curva correspondiente al catalizador de NiB sin tratamiento térmico (TT) muestra un pico de oxidación a 1.33 V vs ERH, que está asociado al proceso de oxidación de Ni²⁺ a Ni³⁺, y presenta el menor potencial de inicio para la REO (1.47 V vs. ERH) en comparación con NiB tratado a 520 °C (1.50 V vs ERH) y NiB tratado a 650 °C (1.53 V vs ERH). A partir de estos valores, se puede proponer que los recubrimientos de NiB superan a otros catalizadores que tienen valores más altos de potencial de inicio de la REO, como IrO₂ con 1.70 V vs. ERH, RuO₂ con 1.64 V vs. ERH, Mn_xO_y/NC con 1.68 V vs. ERH (Masa, Xia, Sinev, Zhao, Sun, Grützke, Weide, Muhler & Schuhmann, 2014) y son similares a los catalizadores Ni-NiO-CNT con 1.5 V vs ERH y pc-NB@NiB con 1.49 V vs ERH (Jiang, Niu, Tang, Zhang, Liu, Zhang, Chen, Li, Gu, Wan, & Hu, 2017). Como se muestra en la Fig. 6a, las películas de NiB sin TT, NiB tratadas térmicamente a 520 °C (NiB 520 °C TT) y NiB tratadas térmicamente a 650 °C (NiB 650 °C TT) requirieron sobrepotenciales de 0.41, 0.87 y 1.10 V vs ERH, respectivamente, para alcanzar una densidad de corriente de 10 mA cm⁻². Estos resultados muestran claramente que la película de NiB sin tratamiento térmico tiene una mayor actividad para la oxidación del agua en comparación con las películas de NiB con tratamiento térmico, siendo la película de NiB a 650 °C la que tiene la eficiencia catalítica más baja.

Este comportamiento está asociado con una disminución en el porcentaje de vacancias de oxígeno y la posible descomposición de los compuestos intermetálicos Ni₂B y Ni₃B por encima de los 600 °C (Guo, Hou, Li & Wang, 2016).

A partir de las curvas de polarización anteriores y utilizando la ecuación de Tafel, se evaluó la cinética de las películas de NiB para la REO en una solución de NaOH 1 M. Los valores obtenidos de la pendiente de Tafel de la REO fueron 68.6, 102.24 y 125.02 mV dec⁻¹ en NiB sin HT, NiB con 520 °C HT y NiB con 650 °C HT, respectivamente (Figura 6b).



Figuras 6a, 6b Fuente: elaboración propia

Los valores de las pendientes de Tafel indican el paso de control de la velocidad del mecanismo REO

y si las especies superficiales generadas en las primeras etapas son predominantes (es decir, < 120 mV dec⁻¹); o si domina el adsorbato producido en la etapa justo antes del paso determinante de la velocidad (es decir, ≥120 mV dec⁻¹) (García-Osorio, Jaimes, Vazquez-Arenas, Lara, Alvarez-Ramirez, 2017). A este respecto, el valor obtenido de la pendiente de Tafel para el recubrimiento de NiB sin TT (68,6 mV dec⁻¹) sugiere que el paso limitante de la velocidad en el catalizador implica un paso limitante químico lento después de la transferencia de electrones, como se indica en reacción 2 del mecanismo REO propuesto por Krasil'shchikov (Krasil'shchikov, 1963). Asimismo, el aumento en la pendiente de Tafel para los recubrimientos de Ni-B tratados térmicamente indica un cambio en el paso determinante de la velocidad, siendo la reacción 1 asociada con la adsorción de aniones OH⁻ en los sitios activos el paso limitante. Presumiblemente, este hallazgo también revela que los aniones OH⁻ (y las moléculas de H₂O) se absorben físicamente en los recubrimientos de NiB tratados térmicamente, mientras que se absorben químicamente en el recubrimiento de NiB sin tratamiento térmico, por lo que es cinéticamente más lábil para realizar el mecanismo REO (Jaimes, Vazquez-Arenas, González & Galván, 2017).

| Paso determinante de la velocidad | Pendiente de Tafel / mV dec ⁻¹ | |
|--------------------------------------|---|-----|
| $M + OH^- \rightarrow MOH + e^-$ | 120 | (1) |
| $MOH + OH^- \rightarrow MO^- + H_2O$ | 60 | (2) |

Asimismo, el recubrimiento de NiB sin tratamiento térmico tiene mayor eficiencia ya que disminuye el valor de la pendiente de Tafel de 125 a 68 mV dec⁻¹. Este valor es comparable a los obtenidos para catalizadores como: nanopartículas de NiB (Dincă, Surendranath, Nocera, 2010) y nanopartículas de Ni-B@NiB (Jiang, Niu, Tang, Zhang, Liu, Zhang, Chen, Li, Gu, Wan, & Hu, 2017). El aumento de los valores de las pendientes de Tafel con el aumento de la temperatura del tratamiento térmico puede estar asociado a la descomposición de las especies Ni₂B y Ni₃B, así como al predominio de NiO en la

superficie de los electrodos después del tratamiento térmico de las películas.

Asimismo, los resultados anteriores podrían explicarse en base a la disminución del porcentaje de vacancias de oxígeno (Ov) en los recubrimientos cuando son tratados térmicamente. El menor valor de la pendiente de Tafel de la película de NiB sin tratamiento térmico ($68,6 \text{ mV dec}^{-1}$) puede estar asociado a los radicales OH adsorbidos en las Ov de la película. Dado que los radicales de hidróxido se adsorben en las vacancias de oxígeno de la superficie de las películas de NiB, se esperan valores de pendiente de Tafel cercanos a 60 mV dec^{-1} , que corresponden al valor propuesto para el paso determinante de la velocidad siguiendo la ecuación 2. Por el contrario, cuando los recubrimientos de NiB se tratan térmicamente, la cantidad de vacancias de oxígeno en la superficie disminuye y, por lo tanto, se adsorben menos radicales OH, y el paso determinante de la velocidad es el mecanismo propuesto en la ecuación 1, con un valor de pendiente de Tafel de 120 mV dec^{-1} . Del mismo modo, Masa et al. (Masa, Andronescu, Antoni, Sinev, Seisel, Elumeeva, Barwe, Marti-Sanchez, Arbiol, Roldan Cuenya, Muhler & Schuhmann, 2019) informaron que los cambios estructurales en la red cristalina de Ni inducidos por la presencia de B son los factores predominantes para mejorar el comportamiento electrocatalítico de NiB en el REO. El análisis por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) de las películas de NiB sin y con tratamiento térmico se llevó a cabo en una solución de NaOH 1.0 M a frecuencias que oscilan entre 1 Hz y 100 kHz a 1.6 V vs ERH para obtener la resistencia a la transferencia de carga de los materiales formados. La figura 7a-c muestra el diagrama de Nyquist obtenido para las películas de NiB, NiB 520 °C TT y NiB 650 °C TT, respectivamente. La Figura 7a muestra el comportamiento del catalizador NiB sin TT durante la REO. El comportamiento del espectro de impedancia lo describe el circuito que se muestra en la figura, donde Rct corresponde a la resistencia a la transferencia de carga en la REO. Se observa un cambio importante en el comportamiento de los espectros EIE en los electrocatalizadores tratados

térmicamente, debido a la formación parcial de las especies NiO. Las figuras 7b-c muestran el circuito eléctrico utilizado para el ajuste en los diagramas de Nyquist. Los parámetros Q3 y R3 corresponden a los procesos de adsorción de los grupos OH⁻ sobre la superficie de NiO formada con el tratamiento térmico. Específicamente, R3 corresponde a la resistencia de adsorción en la superficie y aumenta de 4.4 a 87.3 Ω al aumentar la temperatura de tratamiento térmico de 520 a 650 °C, este comportamiento está asociado a la disminución de las vacancias de oxígeno con la temperatura, lo que provoca una disminución de los sitios para la adsorción de grupos OH⁻. Los valores calculados para las resistencias de transferencia de carga (Rct) en el OER de NiB sin TT, NiB tratados a 520 °C, y NiB tratados a 650 °C fueron 2.4, 4.42 y 22.82 Ω , respectivamente. El catalizador NiB sin TT tiene la resistencia de transferencia de carga más pequeña entre los tres catalizadores, lo que indica que el proceso de transferencia de electrones es más rápido en NiB sin TT durante el proceso REO porque NiB sin TT es más conductivo. En este sentido, diversos autores han demostrado que la presencia de vacancias de oxígeno permite mejorar la conductividad electrónica y promover la transferencia de carga, mejorando así la actividad REO. (Zhu, Liu, Jin, Chen, Lee, Liu, Chen, 2019). Por otro lado, los valores de Rct obtenidos para las películas de NiB sin TT y NiB 520 °C TT son inferiores a los reportados para otros catalizadores de Ni, como Ni-NiO-CNT (Rct = 8.75 Ω [24]) y Ni-B @NiB (Rct = 1,6–5,0 Ω) (Jiang, Niu, Tang, Zhang, Liu, Zhang, Chen, Li, Gu, Wan, & Hu, 2017).

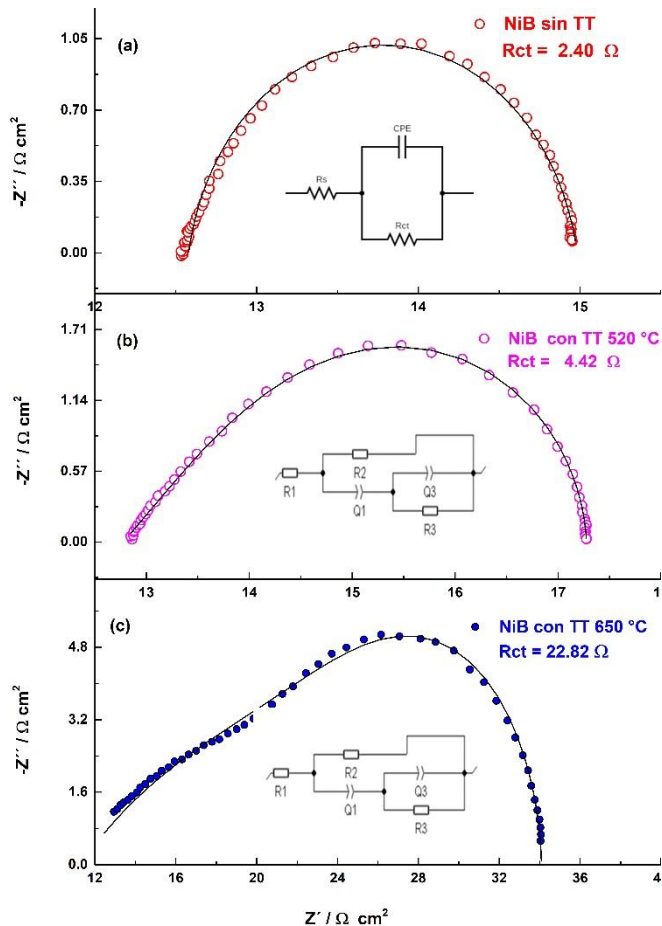


Figura 7. Fuente: elaboración propia

La estabilidad de los electrocatalizadores NiB sin TT, NiB con tratamiento térmico de 520 °C y NiB con tratamiento térmico de 650 °C, se probó a partir de una solución de NaOH 1 M en condiciones potencioestáticas, aplicando diferentes valores de potencial a cada electrocatalizador: 1.62, 2.00 y 2.30 V vs. ERH, respectivamente. Los valores de potencial corresponden a los potenciales donde se obtiene una densidad de corriente de 10 mA cm⁻². Los gráficos que se muestran en la Figura 8 revelan que las películas de NiB 650 °C son las más estables, mostrando una pérdida de densidad de corriente de solo 5 %, mientras que las películas de NiB sin TT y NiB con 520 °C TT presentan una pérdida de densidad de corriente de 10 y 13 %,

respectivamente, mostrando también buena estabilidad después de 4 h de electrólisis.

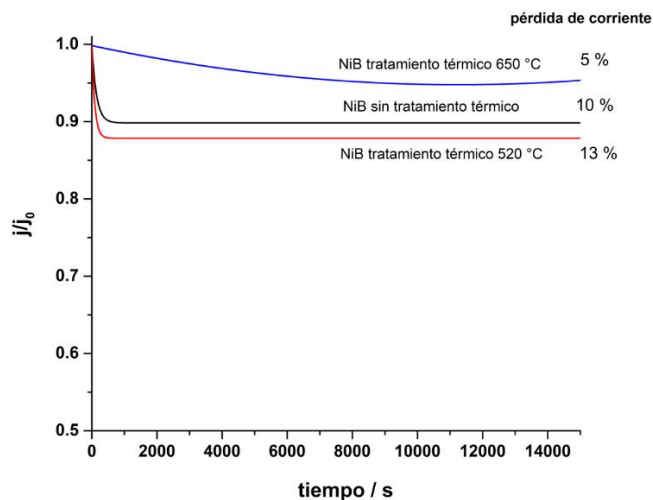


Figura 8. Fuente: elaboración propia

Conclusiones

En este trabajo estudiamos la potencial aplicación de películas de NiB obtenidas por electrodeposición y tratamiento térmico como un electrocatalizador eficiente para la REO.

El estudio del efecto del tratamiento térmico sobre la morfología, composición y estructura de las películas de NiB mostró que el tratamiento térmico a 520 °C y 650 °C modifica la composición, morfología y distribución de los elementos en el espesor de las películas formadas, favoreciendo la formación multifases de Ni, Ni₂B, Ni₃B y NiO. Asimismo, la formación de NiO y la descomposición de Ni₂B y Ni₃B en la superficie de las películas se ven favorecidas cuando las películas de NiB fueron tratadas térmicamente a 650°C. Asimismo, el porcentaje de vacancias de oxígeno disminuye cuando las muestras se tratan térmicamente.

Asimismo, los resultados para el potencial de inicio del REO (1.47 V vs. ERH), sobrepotencial ($\eta = 0.41$), pendiente de Tafel (68 mV dec⁻¹), resistencia de transferencia de carga ($R_{ct} = 2.4 \Omega$) y estabilidad (pérdida de corriente del 10 % durante 4 h de electrólisis) mostró que la película de NiB sin tratamiento térmico presenta una cinética similar o

superior a otros electrocatalizadores reportados en la literatura, como Ni–NiO, Ni–B@NiB, IrO₂ y RuO₂. Este comportamiento está asociado con la formación de vacantes de oxígeno durante el proceso de electrodeposición de la película de NiB. Asimismo, las películas de NiB propuestas tienen la ventaja de que su formación por electrodeposición es un proceso simple y de bajo costo que permite un fácil control del espesor y composición de la aleación.

Por el contrario, cuando las películas de NiB son tratadas a 520 °C o 650 °C, disminuyen sus prestaciones electrocatalíticas ya que se produce una descomposición parcial de los compuestos intermetálicos Ni₂B y Ni₃B y una disminución del porcentaje de vacancias de oxígeno, así como la formación de NiO. Sin embargo, las películas de NiB tratadas térmicamente a 650 °C mostraron la mejor estabilidad después de 4 h de electrólisis de la REO, con una pérdida de corriente de solo 5 %, inferior a la de NiB sin tratamiento térmico (10 %) y NiB 520 °C HT (13 %), ya que la especie NiO predomina en la superficie de la película tratada térmicamente a 650 °C.

Referencias

- Bonin, L., Castro, C.C., Vitry, V., Hantson, A.-L. & Delaunois, F. (2018) Optimization of electroless NiB deposition without stabilizer, based on surface roughness and plating rate, *J. Alloys Compd.* 767, pp.276-284.
- Dang, K., Wang, T., Li, Ch., Zhang, J., Liu, Sh. & Gong, J. (2017). Improved Oxygen Evolution Kinetics and Surface States Passivation of Ni-Bi Co-Catalyst for a Hematite Photoanode, *Engineering*, 3, pp. 285–289.
- Dincă, M., Surendranath, Y. & Nocera, D.G. (2010). Nickel-borate oxygen-evolving catalyst that functions under benign conditions, *PNAS.*, 107, pp. 10337–10341.
- Gao, M., Sheng W., Zhuang, Z., Fang, Q., Gu, S., Jiang, J. & Yan, Y. (2014). Efficient Water Oxidation Using Nanostructured α -Nickel-Hydroxide as an Electrocatalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, pp. 7077–7084.
- García-Osorio, D. A., Jaimes, R., Vazquez-Arenas, J., Lara, R. H. & Alvarez-Ramirez, J. (2017). The kinetic parameters of the oxygen evolution reaction (OER) calculated on inactive anodes via EIS transfer functions: •OH formation. *J. Electrochem. Soc.* 164(11), pp. E3321.
- Guo, J., Hou, Y., Li, B. & Wang, Y. (2016). Ni₃B–Ni nanocomposites for improved electrocatalytic activity in methanol oxidation reaction, *J Appl Electrochem.*, 46, pp. 1177–1186.
- He, J., Lyu, P., Jiang, B., Chang, Sh., Du, H., Zhu, J. & Li, H. (2021). A novel amorphous alloy photocatalyst (NiB/In₂O₃) composite for sunlight-induced CO₂ hydrogenation to HCOOH, *Applied Catalysis B: Environmental*, 298, pp. 120603.
- Jaimes, R., Vazquez-Arenas, J., González, I. & Galván, M. (2017). Theoretical evidence of the relationship established between the HO radicals and H₂O adsorptions and the electroactivity of typical catalysts used to oxidize organic compounds. *Electrochim. Acta*, 229, pp. 345-351.
- Jiang, W.-J., Niu, S., Tang, T., Zhang, Q.-H., Liu, X.-Z., Zhang, Y., Chen, Yu-Yun, Li, J.-H., Gu, L., Wan, L.-J., & Hu, J.-S., (2017). Crystallinity-Modulated Electrocatalytic Activity of a Nickel(II) Borate Thin Layer on Ni₃B for Efficient Water Oxidation, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56, pp. 6572–6577.
- Krasil'shchikov, A.I. (1963). On the intermediate stages of anodic oxygen evolution, *Zh. Fiz. Khim.*, 37, pp. 531-537.
- Masa, J., Andronescu, C., Antoni, H., Sinev, I., Seisel, S., Elumeeva, K., Barwe, S., Marti-Sanchez, S. & Schuhmann, W. (2019). Role of Boron and Phosphorus in Enhanced Electrocatalytic Oxygen Evolution by Nickel Borides and Nickel Phosphides, *ChemElectroChem.*, 6, pp. 235–240.
- Masa, J., Xia, W., Sinev, I., Zhao, A., Sun, Z., Grütze, S., Weide, P., Muhler, M. & Schuhmann, W. (2014). MnxOy/NC and CoxOy/NC Nanoparticles Embedded in a Nitrogen-Doped Carbon Matrix for High-Performance Bifunctional Oxygen Electrodes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, pp. 8508–8512.
- McCrory, Ch. C. L., Jung, S., Peters, J. C. & Jaramillo, T. F. (2013). Benchmarking Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 135, pp. 16977–16987.
- Suen, N.-T., Hung, S.-F., Quan, Q., Nan, Z., Xu Y.-J., & Chen, H. M. (2017). Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives, *Chem. Soc. Rev.*, 46, pp. 337-365.
- Vojvodic, A. & Norskov, J. K. (2011). Chemistry. Optimizing perovskites for the water-splitting reaction, *Science*, 334, pp. 1355–1356.
- Zhu, K., Shi, F., Zhu, X. & Yang, W. (2020). The roles of oxygen vacancies in electrocatalytic oxygen evolution reaction, *Nano Energy* 73, pp. 104761.
- Zhu, Y., Liu, X., Jin, S., Chen, H., Lee, W., Liu, M. & Chen, Y. (2019). Anionic defect engineering of transition metal oxides for oxygen reduction and evolution reactions, *J. Mater. Chem. A*, 7, pp. 5875–5897.