Desarrollo de materiales electrocatalíticos a base de NiFe modificado para el mejoramiento de las reacciones de OER y HER en electrolizadores alcalinos

Simón Gilabad Quiroz Gaviria

Trabajo de investigación para optar por el título de Magíster en Ingeniería de Materiales

Asesor
Jorge Andrés Calderón Gutiérrez, Doctor (PhD) en Ingeniería de Materiales

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería

Maestría en Ingeniería de Materiales

Medellín, Antioquia, Colombia

2024

Cita	Quiroz Gaviria [1]
Referencia Estilo IEEE (2020)	[1] S.G. Quiroz Gaviria, "*Desarrollo de materiales electrocatalíticos a base de NiFe modificado para el mejoramiento de las reacciones de OER y HER en electrolizadores alcalinos*", Tesis de maestría, Maestría en Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín, Antioquia, Colombia, 2024.

creative commons CC BY NC SA

Maestría en Ingeniería de Materiales

Grupo de Investigación Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales (CIDEMAT).

Sede de Investigación Universitaria (SIU).

UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA
Vicerrectoría de Docencia

Sistema de Bibliotecas

Centro de documentación ingeniería CENDOI

Repositorio Institucional: http://bibliotecadigital.udea.edu.co

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: John Jairo Arboleda Céspedes

Decano/Director: Julio César Saldarriaga

Jefe departamento: Francisco Javier Herrera Builes

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

AGRADECIMIENTOS

“La ciencia es una forma de pensar, mucho más que un cuerpo de conocimientos”

Carl Sagan

Me gustaría expresar mis más sinceros agradecimientos por el apoyo incondicional que me brindaron durante el arduo proceso de investigación.

A mi familia, por su gran apoyo incondicional y soporte que me brindaron.

A mi pareja, por su paciencia, comprensión y amor constante. Tu apoyo ha sido fundamental y estoy agradecido por tener a alguien tan especial a mi lado.

A mis compañeros del laboratorio CIDEMAT, por compartir este viaje conmigo. Sus ideas, colaboración y amistad han enriquecido enormemente mi experiencia. Un agradecimiento especial al Ingeniero Santiago Cartagena, que me ha mostrado cómo es el hacer de la ingeniería en el laboratorio y cómo generar discusiones en torno a lo trabajado genera nuevos conocimientos e ideas, agradezco totalmente su apoyo y gran guía en este gran mundo de la electroquímica.

A mi tutor Jorge Andrés Calderón, por su orientación sabia, pertinente y apoyo académico. Su experiencia y guía fueron fundamentales para el desarrollo de esta investigación. Gracias por creer en mí y alentarme durante este proceso.

En conjunto, estoy profundamente agradecido por cada palabra de aliento, gesto amable y momento compartido. Este logro no solo es mío, sino de todos ustedes que hicieron parte de este arduo camino.

1 Resumen

El hidrógeno ha adquirido gran importancia por la migración a energías renovables ya que es un vector energético prometedor, debido a que a través de su uso como combustible se mitiga el impacto ambiental respecto a otros combustibles fósiles. Sin embargo, su producción mediante la electrólisis del agua aún se ve limitada debido a la baja eficiencia energética del proceso, generando gran interés el uso de materiales electrocatalíticos con el fin de ayudar a la reducción del sobrepotencial necesario a aplicar para iniciarse las reacciones de evolución de oxígeno (OER) e hidrógeno (HER) .

En este trabajo se propone el desarrollo de materiales electrocatalíticos basados en el sistema NiFe sobre el sustrato de espuma de níquel, modificando su estructura y composición mediante el uso de otros metales de transición y metales del grupo del platino (en muy bajas concentraciones del orden de µM) que contribuyan a mejorar la actividad electrocatalítica. Todos los materiales desarrollados se obtienen por electrodeposición debido a que es una técnica apropiada para la fabricación de recubrimientos, caracterizada por su bajo costo y fácil control, lo que la hace muy conveniente para aplicaciones a gran escala.

Para el material NiFe-LDH desarrollado, se realiza el estudio del efecto de la relación de Ni:Fe en el baño electroquímico en la actividad catalítica del material para la OER. Se observó que, para bajas relaciones de estos metales, el depósito sobre el sustrato es deficiente, por lo que no hay una mejora aparente en el desempeño del material. En el caso de altas relaciones, se determinó que la relación de Ni:Fe más adecuada es la de 15:1, ya que mostró los mejores resultados en términos de desempeño del material. Se logró un sobrepotencial de tan solo 245 mV a 100mAcm^{-2}, una baja pendiente Tafel de 40 mVdec^{-1} y en la prueba de

estabilidad a una alta densidad de corriente ($400mAcm^{-2}$) en NaOH 1M, un sobrepotencial alrededor de 300mV durante un tiempo de evaluación de 80 horas.

Del mismo modo, para el material base de NiFe fabricado a una alta densidad de corriente se prueban densidades de corriente de 1.5,2 y 2.5 Acm^{-2} , se elige 2.5 Acm^{-2} debido a que muestra el mejor carácter bifuncional para la HER y OER. Con base en este resultado, se realizan las respectivas modificaciones al material base, donde inicialmente se prueba el sistema de partículas de CuB con las que se había realizado un trabajo previó en el grupo CIDEMAT, sin embargo, no muestra una reducción del sobrepotencial para la HER y presenta una mala adherencia el sistema, por lo que se descarta para evaluaciones posteriores.

Adicionalmente, se prueba cómo la inserción de Zinc y posterior lixiviación en el material base de NiFe, permite obtener recubrimientos con estructuras de alta área superficial que mejoran la actividad catalítica del material. Como resultado, se logra una reducción del sobrepotencial de 100 mV aproximadamente para la HER y 20 mV para la OER a una densidad de corriente de $|100|mAcm^{-2}$, con concentraciones de Zn de $70gL^{-1}$ y 16 gL^{-1} respectivamente, en comparación con el material base de NiFe. Para los mejores materiales del sistema ternario se tienen pendientes de Tafel de 80 $mVdec^{-1}$ en el caso de la HER y pendientes de Tafel de 60 y 40 $mVdec^{-1}$ para bajos y altos sobrepotenciales para la OER respectivamente. La prueba de estabilidad de larga duración a una alta densidad de corriente ($400mAcm^{-2}$) muestra que los materiales tienen un excelente desempeño con sobrepotenciales de 250 mV y 270 mV para la HER y OER, lo que muestra que son adecuados para su aplicación en electrolizadores alcalinos, por lo que se prueba la celda completa con estos materiales para una densidad de corriente de $|400|mAcm^{-2}$ y se obtiene un voltaje de celda de solamente 1.76 V para una evaluación de 15 horas.

Por último, se muestra el desempeño de los materiales a condiciones de temperatura y presión superiores a la atmosférica, donde hay un claro efecto de la temperatura en la reducción del sobrepotencial y de la presión con la mitigación de las burbujas, además, las pruebas de estabilidad a condiciones de temperatura de 80°C y presión de 8 bar muestran que los materiales tienen un adecuado desempeño, obteniéndose un voltaje de celda de aproximadamente 1.7 V para una operación por 25 horas.

Palabras clave: Hidrógeno, OER, HER, electrocatálisis, electrolizadores alcalinos

Abstract

Hydrogen has gained significant importance due to the shift towards renewable energies as it serves as a promising energy vector. Its use as a fuel helps mitigate environmental impact compared to other fossil fuels. However, hydrogen production through water electrolysis is still limited by the low energy efficiency of the process. There is considerable interest in the use of electrocatalytic materials to reduce the overpotential required to initiate the oxygen evolution reaction (OER) and hydrogen evolution reaction (HER).

In this work, the development of electrocatalytic materials based on the NiFe system on a nickel foam substrate is proposed. The structure and composition are modified by using other transition metals and platinum group metals (in very low concentrations on the order of μM) to enhance electrocatalytic activity. All the developed materials are obtained through electrodeposition, as it is a suitable technique for coating fabrication, known for its low cost and easy control, making it highly convenient for large-scale applications.

For the developed NiFe-LDH material, a study on the effect of the Ni:Fe ratio in the electrochemical bath on the catalytic activity for the OER was conducted. It was observed

that, for low ratios of these metals, the deposition on the substrate is poor, leading to no apparent improvement in the material's performance. In the case of high ratios, it was determined that the most suitable Ni:Fe ratio is 15:1, as it showed the best results in terms of material performance. A low overpotential of only 245 mV at 100 $mA \cdot cm^{-2}$ was achieved, with a low Tafel slope of 40 $mV \cdot dec^{-1}$, and in the stability test at a high current density (400 $mA \cdot cm^{-2}$) in 1M NaOH, an overpotential around 300 mV was recorded during an evaluation time of 80 hours.

Similarly, for the NiFe base material manufactured at a high current density, current densities of 1.5, 2, and 2.5 $A \cdot cm^{-2}$ are tested. Current density of 2.5 $A \cdot cm^{-2}$ is chosen because it exhibits the best bifunctional character for the HER and OER. Based on this result, respective modifications are made to the base material, where initially the CuB particle system is tested, which had been previously worked on in the CIDEMAT group. However, it does not show a reduction in the overpotential for the HER and exhibits poor system adhesion, so it is discarded for further evaluations.

Additionally, the insertion of Zinc and subsequent leaching in the NiFe base material was evaluated, allowing's to obtain coatings with high surface area structures that enhance the catalytic activity of the material. As a result, a reduction in overpotential of approximately 100 mV for the HER and 20 mV for the OER at a current density of |100| $mA \cdot cm^{-2}$ were achieved, with Zn concentrations of 70 $g \cdot L^{-1}$ and 16 $g \cdot L^{-1}$, respectively. For the best materials of the ternary system, Tafel slopes of 80 $mV \cdot dec^{-1}$ are obtained for the HER and Tafel slopes of 60 and 40 $mV \cdot dec^{-1}$ for low and high overpotentials for the OER. The long-term stability test at a high current density (400 $mA \cdot cm^{-2}$) shows that the materials have excellent performance with overpotentials of 250 mV and 270 mV for the HER and OER,

demonstrating their suitability for application in alkaline electrolyzers. Therefore, a complete cell using the best anodic and cathodic materials was tested at a current density of |400| $mA \cdot cm^{-2}$.A cell voltage of only 1.76 V was obtained during 15 h of evaluation.

Finally, the performance of the materials under conditions of higher temperature and pressure than atmospheric was performed. Clear effect of temperature on the reduction of overpotential and pressure on bubble mitigation were observed. Furthermore, stability tests at conditions of 80°C and 8 bar pressure show that the materials have adequate performance, obtaining a cell voltage of approximately 1.7 V for a 25 h of operation.

Keywords: Hydrogen, OER, HER, electrocatalysis, alkaline electrolyzers

Contenido

1 **Resumen** 4

2 **Planteamiento del problema** 15

3 **Objetivos** 17

4 **Marco teórico** 18

5 **Metodología Experimental** 34

5.1 **Síntesis de materiales** 34

5.1.1 NiFe-LDH 34

5.1.2 NiFe-HC (Alta Corriente) 35

5.1.3 NiFe con partículas de CuB 36

5.1.4 NiFeZn 36

5.1.5 NiFeZn – Pt 37

5.2 **Caracterización Fisicoquímica** 37

5.3 **Caracterización Electroquímica** 38

5.3.1 Voltametrías de barrido lineal 38

5.3.2 Determinación de pendientes Tafel 39

5.3.3 Voltametrías Cíclicas 39

5.3.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica 39

5.3.5 Cronopotenciometrías 40

5.4 **Caracterización Electroquímica HTP** 40

6 **Metodología de tratamiento de datos** 41

7 **Resultados** 46

7.1 **NiFe-LDH** 47

7.1.1 Caracterización Fisicoquímica 47

7.1.2 Evaluaciones electroquímicas 51

7.2 **Evaluación del recubrimiento NiFe-HC (Alta Corriente)** 71

7.3 **Evaluación del recubrimiento NiFe/CuB** 73

7.4 **Evaluación del recubrimiento NiFe/Zn** 74

7.4.1 Selección de recubrimientos para HER y OER 75

7.4.2 Caracterización Morfológica de los recubrimientos de NiFe/Zn 81

7.4.3 Determinación de pendientes Tafel 86

7.4.4 Evaluación de la estabilidad de los materiales de NiFe/Zn 89

7.4.5 Evaluación de celda completa del material NiFe/Zn 92

7.4.6 Evaluación de los recubrimientos mediante Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) 93

7.4.7 Evaluación HTP (Alta presión y temperatura) materiales NiFeZn 99

7.5 **Evaluación de la actividad electrocatalítica del recubrimiento NiFeZn/Pt** .. 105

8 **Conclusiones** 109

9 **Trabajos Futuros** 111

10 **Referencias** 112

11 **Anexos**..... 137

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Colores del hidrógeno 20
Figura 2. Proceso de electrólisis dependiendo del electrolito. 31
Figura 3. Autoclave CORTEST utilizado para la evaluación de electrodos a altas presiones y temperaturas. a) Cilindro de evaluación, b) Tapa de cilindro de evaluación, c) Pantalla de control de autoclave, d) Computador conectado a potenciostato para las mediciones electroquímicas, e) Canal de entrada de gases, f) Canal de salida de gases, g) Conexión para contraelectrodo, h) Conexión para electrodo de trabajo, i) Conexión para electrodo de referencia y j) Conexión de energía. 40
Figura 4. Micrografías SEM para diferentes relaciones de Ni:Fe con aumentos de x100 y x6000. a) NF . b) Ni:Fe 2:1. c) Ni:Fe 5:1. d) Ni:Fe 10:1. e) Ni:Fe 15:1. f) Ni:Fe 20:1. 48
Figura 5. Patrones DRX para diferentes relaciones de Ni:Fe en el baño en los recubrimientos de NiFe-LDH. 49
Figura 6. Espectro Raman para los recubrimientos de NiFe-LDH. 50
Figura 7. Resultados de las Voltametrías de barrio lineal del recubrimiento NiFe-LDH/NF para diferentes relaciones de Ni:Fe en el baño a) Evaluación anódica LSV para la OER. b) Sobrepotencial anódico obtenido para la OER (10,50 y 100 $mAcm^{-2}$).c) Comportamiento del sobrepotencial a diferentes densidades de corriente para las diferentes relaciones de Ni: Fe. 52
Figura 8. Diagrama de Tafel de la OER de los electrocatalizadores NiFe-LDH/NF. a) Gráfico de Tafel anódico para NiFe-LDH/NF. b) Variación de las pendientes Tafel a bajos y altos sobrepotenciales para los recubrimientos a diferentes relaciones de Ni:Fe. 54
Figura 9. Capacitancias obtenidas para los materiales de NiFe-LDH/NF 56
Figura 10. Estabilidad comparativa de los mejores materiales de NiFe-LDH/NF 58
Figura 11. LSV para 0 y 25 horas de estabilidad a 400 $mAcm^{-2}$. a) Ni:Fe 10:1. b) Ni:Fe 12:1. c) Ni:Fe 15:1. d) Ni:Fe 20:1 60
Figura 12. SEM a diferentes aumentos(100x,1000x y 6000x) luego de 25 horas de estabilidad a 400 $mAcm^{-2}$. a) Ni:Fe 10:1. b) Ni:Fe 12:1. c) Ni:Fe 15:1. d) Ni:Fe 20:1 60
Figura 13. Estabilidad anódica a 400 $mAcm^{-2}$ por 80 horas para el material Ni:Fe 15:1 en NaOH 1M y KOH 1M 62
Figura 14. Resultados de las LSV para el material Ni:Fe 15:1 durante 0 y 80 horas después de la cronopotenciometría a 400 $mAcm^{-2}$. a) 1M de NaOH. b) 1M KOH 63
Figura 15. Espectros Raman obtenidos antes y después de 80 h de polarización continua a 400 $mAcm^{-2}$ para el material Ni:Fe 15:1. 63
Figura 16. Diagrama de Nyquist para los materiales de NiFe para relaciones de 10:1,12:1,15:1 y 20:1 con un sobrepotencial anódico de 0.665 V vs SHE. 64
Figura 17. Circuito equivalente empleado para la representación de los diagramas de Nyquist para las diferentes relaciones de Ni:Fe 65
Figura 18. LSV anódicas para diferentes presiones y temperaturas para el material NiFeLDH 15:1 67
Figura 19. Estabilidad anódica a 400$mAcm^{-2}$ para el material NiFeLDH 15:1 a condiciones de 80°C y 8 bar. a) Estabilidad anódica 400$mAcm^{-2}$.b) LSV a 0 y 25 horas 68

Figura 20. Micrografías SEM a diferentes aumentos posterior a prueba de estabilidad HTP del material NiFeLDH 15:1. a) x100 . b) x1000. c) x6000 70
Figura 21. Comparación LSV para el material NiFe-HC 1.5, 2 y 2.5 Acm^{-2}. a) Evaluación Catódica. b) Evaluación Anódica. 72
Figura 22. Comparación LSV para el material NiFe con partículas de CuB. 74
Figura 23. LSV catódicas para los recubrimientos de NiFe/Zn con variación en la concentración de zinc (1M NaOH). 76
Figura 24. LSV anódicas para los recubrimientos de NiFe/Zn con variación en la concentración de zinc (1M NaOH). 76
Figura 25. Curvas de densidad de corriente (j) vs velocidad de barrido obtenidas a través de las CV. a)NiFe-2.5,b)9 gL^{-1},c)16gL^{-1},d)20 gL^{-1} ,e)30 gL^{-1},f)40 gL^{-1},g)50 gL^{-1},h)60 gL^{-1}, i)70 gL^{-1},j)80 gL^{-1} 79
Figura 26. Micrografías SEM de los materiales de NiFe 2.5 y NiFeZn para aumentos de x100 y x1000. a) NiFe-2.5 x100. b) NiFe-2.5 x1000. c) NiFeZn 9gL^{-1} x100. d) NiFeZn 9gL^{-1}x1000 .e) NiFeZn 30 gL^{-1} x100. f) NiFeZn 30 gL^{-1} x1000. f) NiFeZn 50 gL^{-1} x100. g) NiFeZn 50 gL^{-1} x1000. 82
Figura 27. Micrografías SEM de los materiales de NiFeZn 16 gL^{-1} sin lixiviar y lixiviado. a) NiFeZn 16 gL^{-1} sin lixiviar x100. b) NiFeZn 16 gL^{-1} sin lixiviar x1000. c) NiFeZn 16 gL^{-1} lixiviado x100. d) NiFeZn 16 gL^{-1} lixiviado x1000 83
Figura 28. Micrografías SEM de los materiales de NiFeZn 70 gL^{-1} sin lixiviar y lixiviado. a) NiFeZn 70 gL^{-1} sin lixiviar x100. b) NiFeZn 70 gL^{-1} sin lixiviar x1000. c) NiFeZn 70 gL^{-1} lixiviado x100. d) NiFeZn 70 gL^{-1} lixiviado x1000 83
Figura 29. Mapeo con EDS para el recubrimiento NiFeZn 16gL^{-1}. a) Sin lixiviar. b) Lixiviado. 85
Figura 30. Curva Tafel para la HER de los materiales NiFe/Zn y NiFe 2.5 87
Figura 31. Curva Tafel para la OER de los materiales NiFe/Zn y NiFe 2.5 88
Figura 32. Estabilidad Catódica y anódica para los materiales de NiFeZn. a) Estabilidad catódica a |400| $mAcm^{-2}$para NiFeZn 70 gL^{-1}. b) LSV Catódicas 0 y 25 horas. c) Estabilidad anódica a catódica a |400| $mAcm^{-2}$para NiFeZn 16 gL^{-1}. d) LSV anódicas 0 y 25 horas..... 90
Figura 33. Micrografías SEM luego de estabilidad para electrodos NiFeZn. a) Micrografía SEM x100 para NiFeZn 16 gL^{-1} .b) Micrografía SEM x600 NiFeZn 16 gL^{-1}. c) Micrografía SEM x100 para NiFeZn 70 gL^{-1}. d) Micrografía SEM x600 para NiFeZn 70 gL^{-1} 91
Figura 34. Cronopotenciometría para la evaluación de celda completa de NiFeZn (Cátodo 70gL^{-1} y ánodo 16gL^{-1} a densidades de corriente de 100 y 400$mAcm^{-2}$. 92
Figura 35. Voltametrías de barrido lineal para la evaluación de celda completa de NiFeZn antes y después de la prueba de estabilidad a 100 y 400 $mAcm^{-2}$ por 15 horas 93
Figura 36. Gráfico de Nyquist para las mediciones de EIS obtenidas para la HER con el material NiFeZn 70 gL^{-1} para diferentes sobrepotenciales (-1.025,-1.050,-1.080,-1.090,-1.10 y -1.110 V vs Hg/HgO). 94
Figura 37. Circuito equivalente usado para representar los datos de EIS del material NiFeZn 70 gL^{-1} en la HER. 95
Figura 38. Gráfico de Nyquist para las mediciones de EIS obtenidas para la HER de los materiales NiFeZn 70gL-1 y NiFe-2.5 para un sobrepotencial de -1.10 V vs Hg/HgO..... 96
Figura 39. Gráfico de Nyquist para las mediciones de EIS obtenidas para la OER de los materiales NiFeZn 16 gL-1 y NiFe-2.5 para un sobrepotencial de 0.540 V vs Hg/HgO 98
Figura 40. Circuito equivalente usado para representar los datos de la EIS anódica para los materiales NiFe-2.5 y NiFeZn 16 gL^{-1}. 99

Figura 41. Voltametrías de barrido lineal catódicas para el material NiFeZn 70gL^{-1} para diferentes condiciones de temperatura y presión. a) Temperatura 30-80°C y P = 1 bar. b) Temperatura 30-80°C y P = 4 bar. c) Temperatura 30-80°C y P = 6 bar. d) Temperatura 30-80°C y P = 8 bar..... 101
Figura 42. Voltametrías de barrido lineal anódicas para el material NiFeZn 16gL^{-1} para diferentes condiciones de temperatura y presión. a) Temperatura 30-80°C y P = 1 bar. b) Temperatura 30-80°C y P = 4 bar. c) Temperatura 30-80°C y P = 6 bar. d) Temperatura 30-80°C y P = 8 bar..... 102
Figura 43. Cronopotenciometrías con 8 bar y 80°C aplicando |400|mAcm^{-2} para los materiales NiFeZn 80gL^{-1} y NiFeZn 16gL^{-1}. a) Cronopotenciometría Catódica con NiFeZn 80gL^{-1} .b) Cronopotenciometría anódica para NiFeZn 16gL^{-1}..... 103
Figura 44. Voltametrías de barrido lineal para celda completa con los materiales de NiFeZn 70gL^{-1}(cátodo) - 16gL^{-1} (ánodo) para diferentes condiciones de temperatura y presión. a) Temperatura 30-80°C y P = 1 bar.b) Temperatura 30-80°C y P = 4 bar. c) Temperatura 30-80°C y P = 6 bar. d) Temperatura 30-80°C y P = 8 bar..... 104
Figura 45. Cronopotenciometría y LSV a presión de 8 bar y temperatura de 80°C para la celda completa con los materiales de NiFeZn 70gL^{-1}(cátodo) - 16gL^{-1} (ánodo) polarizando a 400mAcm^{-2} . a) Estabilidad 400mAcm^{-2}.b) LSV 0 y 25 horas 105
Figura 46. LSV catódica para materiales de NiFeZn 16gL^{-1} y posterior depósito de platino a 300µM, 400µM y 500µM..... 106
Figura 47. Micrografías SEM del material NiFeZn/Pt..... 107

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Cantidades molares de Níquel y hierro para las diferentes relaciones. 35
Tabla 2. Potencial reversible simulando y obtenido a partir de las ecuaciones 26 y 27..... 44
Tabla 3. Resultados EDX para diferentes relaciones de Ni:Fe..... 48
Tabla 4. Comparación del desempeño para la OER de electrocatalizadores basados en NiFe 53
Tabla 5. Resumen pendientes Tafel para bajos y altos sobrepotenciales. 55
Tabla 6. Resumen de capacitancias, ECSA y R_f. 57
Tabla 7. Valores promedio de sobrepotencial para diferentes tiempos. 59
Tabla 8. Resultados EDX posteriormente a la estabilidad. 61
Tabla 9. Resultados obtenidos a partir del circuito equivalente para el ajuste del diagrama de Nyquist para las diferentes relaciones. 66
Tabla 10. Resumen de sobrepotenciales para las diferentes presiones evaluadas y temperatura de 80°C 68
Tabla 11. Resumen de sobrepotenciales para diferentes densidades de corriente 100,200 y 400 mAcm^{-2} para 0 y 25 horas. 70
Tabla 12. Resultados EDX después de estabilidad anódica a condiciones de 8 bar y 80°C para el material NiFeLDH 15:1 71
Tabla 13. Resumen de resultados LSV catódicas y anódicas para NiFe-HC 72
Tabla 14. Resumen sobrepotenciales catódicos para el material CuB/NiFe 73
Tabla 15. Resumen de sobrepotenciales catódicos y anódicos para los materiales de NiFe/Zn. 77

Tabla 16. Capacitancias estimadas y factores de morfología para los diferentes recubrimientos de NiFe/Zn 80
Tabla 17. Resultados EDS para los recubrimientos de NiFeZn 16 y 70 gL^{-1} antes y después del proceso de lixiviación. 86
Tabla 18. Pendientes Tafel y corrientes de intercambio para la HER 88
Tabla 19. Resultados EDX para los recubrimientos de NiFeZn posterior a la prueba de estabilidad a |400|$mAcm^{-2}$ 91
Tabla 20. Parámetros obtenidos a partir del circuito equivalente de las EIS para la HER.. 95
Tabla 21. Parámetros Rs,Rt y $C_{dl,ef}$ para los materiales NiFe-2.5 y NiFeZn 70 gL^{-1} obtenidos a partir del ajuste de EIS a un sobrepotencial de -1.10 V. 97
Tabla 22. Parámetros obtenidos a partir del circuito equivalente para el material NiFe-2.5 y NiFeZn 16gL^{-1} con un sobrepotencial anódico de 0.540 V vs Hg/HgO 99
Tabla 23. Resultados del EDS para muestra de NiFeZn/Pt 107
Tabla 24. Comparación del desempeño para la HER de los materiales electrocatalíticos de NiFeZn y NiFeZn/Pt 108

LISTA DE ANEXOS

FiguraS.1. Micrografías SEM para diferentes relaciones de Ni:Fe con aumentos de x100 y x1000. a) Ni:Fe 1:1 x100 . b) Ni:Fe 1:1 x1000. c) Ni:Fe 3:1 x100 d) Ni:Fe 3:1 x1000 e) Ni:Fe 4:1 x100. f) Ni:Fe 4:1 x1000. 137
FiguraS.2. Patrones DRX para diferentes relaciones de Ni:Fe en el baño en los recubrimientos de NiFe-LDH. 138
FiguraS.3. CV para los diferentes materiales de NiFeLDH. 139
FiguraS.4. Imagen SEM y Espectro EDS correspondiente para diferentes relaciones de Ni:Fe posterior a estabilidad . a) Ni:Fe 10:1. b) Ni:Fe 12:1. c) Ni:Fe 15:1. d) Ni:Fe 20:1. 140
FiguraS.5. Circuito equivalente para los sistemas NiFe-LDH 141
FiguraS.6. Diagrama de Bode para los sistemas NiFe-LDH. 141
FiguraS.7. CV para los materiales de NiFeZn. 142
FiguraS.8. Circuito equivalente para los sistemas NiFeZn 70gL^{-1} 143
FiguraS.9. Diagrama de Bode para el material NiFeZn 70gL^{-1} a diferentes sobrepotenciales. 143
FiguraS.10. Circuito equivalente usado para los sistemas NiFeZn 16gL^{-1} y NiFe 2.5 143
FiguraS.11. Diagrama de Bode para el material NiFeZn 70gL^{-1} y NiFe 2.5 a un sobrepotencial de -1.1V. 144
FiguraS.12. Diagrama de Bode para el material NiFeZn 16gL^{-1} y NiFe 2.5 a un sobrepotencial de 0.54V. 144
TablaS.1. Parámetros obtenidos con el software Zview para los circuitos equivalentes de NiFeLDH 141
TablaS.2. Parámetros obtenidos con el software Zview para los circuitos equivalentes de NiFeZn 70 gL^{-1} 143

2 Planteamiento del problema

Actualmente, el hidrógeno como medio de almacenamiento de energía ha llamado la atención de diferentes instituciones de investigación e industria en todo el mundo, esto motivado en parte por los desarrollos en energías renovables, que han dado lugar a excedentes de energía eólica y fotovoltaica no utilizadas [1]. La producción de hidrógeno a partir de la electrólisis del agua es una buena opción para aprovechar al máximo el excedente de energía renovable, ya que puede desempeñar un papel vital en un futuro de cero emisiones, donde debido a su alta densidad energética (140 MJ/kg), que es más del doble de los combustibles fósiles típicos (50 MJ/kg), puede ser usado en muchas aplicaciones como combustible y ser un medio adecuado de almacenamiento de energía a gran escala [2].

Conseguir que el hidrógeno pueda abordar los retos energéticos y medioambientales, supone primero resolver varios problemas que aún permanecen durante la obtención de este. En el caso de los electrolizadores alcalinos siendo la tecnología más madura para llevar a cabo la electrólisis del agua, entre los desafíos presentes y que ha generado gran interés es el lograr una alta eficiencia energética [3], donde se reduzca el sobrepotencial necesario aplicado para que se produzcan las reacciones de evolución de oxígeno (OER) e hidrógeno (HER). Es por esto por lo que el desarrollo de materiales que muestren alta actividad para la OER y HER, toma gran importancia para mejorar el rendimiento de los electrolizadores alcalinos.

Aunque se ha mostrado que algunos metales nobles como el platino e iridio sirven como materiales electrocatalíticos para reducir el sobrepotencial necesario aplicado para las reacciones OER y HER, el alto costo de estos metales preciosos limita su aplicación práctica [4]. Teniendo en cuenta lo anterior, surge la necesidad de investigar sistemas catalíticos con

muy bajo contenido de estos metales del grupo del platino u otros materiales catalíticos que sean abundantes, con un bajo costo que permitan el escalado y tengan una alta actividad catalítica para las reacciones OER y HER. Los materiales catalíticos basados en el sistema NiFe se han investigado intensamente y se consideran candidatos prometedores para la reacción de electrólisis del agua debido a que cumplen con lo ya mencionado, principalmente para la reacción OER. Por consiguiente, el problema de investigación de este estudio está enfocado en el desarrollo de materiales electrocatalíticos basados principalmente en el sistema NiFe, modificando su estructura y composición mediante la adición de otros metales de transición y metales del grupo del platino (muy bajas cantidades) que ayuden a mejorar la actividad electrocatalítica de los electrodos para las reacciones anódica y catódica de la electrolisis del agua. Los recubrimientos serán obtenidos mediante el método de electrodeposición sobre sustratos de espuma de níquel, debido a que es una técnica conveniente y efectiva para la preparación de películas debido a sus condiciones de bajo costo y fácil control, lo que la hace muy conveniente para aplicaciones a gran escala. Además, este método de electrodeposición evita el uso de aglutinantes químicos (por ejemplo, Nafion) para la inmovilización de los electrocatalizadores en sustratos de electrodos. El desempeño de los sistemas desarrollados será evaluado mediante diferentes pruebas electroquímicas, con el fin de ser usados como electrodos para electrolizadores alcalinos que operen a presión y temperatura ambiente, así como también a presiones y temperaturas superiores a las condiciones atmosféricas.

3 Objetivos

Objetivo General:

- Desarrollar materiales electrocatalíticos a base de NiFe modificado sobre sustratos de espuma de níquel, para el mejoramiento de las reacciones de evolución de hidrógeno y oxígeno en electrolizadores alcalinos que operen a temperaturas y presiones más altas a las condiciones atmosféricas.

Objetivos específicos:

- Sintetizar materiales electrocatalíticos basados en el sistema NiFe y sus modificaciones con metales de transición (Cu, Zn y Pt) electrodepositados sobre espumas de níquel para su uso en electrolizadores alcalinos para promover las reacciones de evolución de oxígeno e hidrógeno.
- Determinar el efecto de la adición de metales de transición (Cu, Zn y Pt) en la estructura y propiedades de los recubrimientos NiFe obtenidos por electrodeposición mediante el uso de técnicas de caracterización como SEM, FTIR, espectroscopia Raman, XRD y XPS.
- Aumentar la actividad catalítica para las reacciones OER y HER de los electrodos de espuma de níquel mediante la aplicación de los mejores recubrimientos electrocatalíticos obtenidos de NiFe modificados con metales de transición.
- Establecer la estabilidad de los materiales electrocatalíticos en condiciones de operación de altas presiones y temperatura, con el fin de verificar durabilidad en el tiempo.

4 Marco teórico

Actualmente, las tendencias en la demanda y el suministro de energía no son claramente sostenibles desde el punto de vista ambiental. El aumento en la temperatura global se atribuye a la creciente tasa de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) debido a múltiples actividades humanas. La mayor parte de estos GEI, se asocian con la combustión de combustibles fósiles en diferentes sectores industriales [5], [6].

La reducción de las emisiones de GEI requiere una modificación sustancial en la conversión y utilización de diferentes fuentes de energía, esto solo puede lograrse mediante la adopción de una o más de las siguientes soluciones [7]:

- Mejora en la eficiencia de los procesos de combustión, con reducción del consumo de combustibles fósiles.
- Uso de fuentes de energías bajas en carbono o libres de carbono (Gas natural, renovables, nuclear).
- Separación y captura del CO2 producido a partir de combustibles fósiles.

Donde hoy resultan siendo atractivas las soluciones de captura de CO2 porque permiten desacoplar los combustibles fósiles de las emisiones [8], haciéndolos comparables, desde el punto de vista ambiental, con las fuentes de energía renovables y el uso de fuentes de energías libres de carbono porque no generan emisiones de GEI, por lo que terminan siendo una opción para mitigar el impacto ambiental [9].

A medida que aumenta la contribución de la electricidad generada a partir de fuentes renovables (eólica, undimotriz y solar), la cantidad de energía suministrada por estas fuentes al sistema de suministro está restringida por su naturaleza intermitente e impredecible. La

adaptación simultanea entre la producción de energía por fuentes renovables y la demanda de energía, requiere de sistemas de almacenamiento de energía, para garantizar una correcta integración de las tecnologías basadas en fuentes de energías renovables y la red eléctrica [10, 11].

Por tanto, el principal desafío para un dispositivo de almacenamiento es mantener la energía almacenada el tiempo que sea necesario y, cuando sea necesario, poder suministrarla lo antes posible. Para este propósito, varios estudios buscando alternativas más limpias y confiables como los combustibles fósiles tradicionales, que poseen dichas características, se dirigieron a la tecnología del hidrógeno.

El uso del hidrógeno como portador de energía es una opción potencial y prometedora entre las diferentes tecnologías que se pueden utilizar para almacenar energía eléctrica de fuentes renovables a gran escala, esto porque desempeña un papel vital en un futuro de cero emisiones [12]. A diferencia de los combustibles fósiles, el hidrógeno no está fácilmente disponible en la naturaleza. Sin embargo, puede producirse a partir de cualquier fuente de energía primaria y luego usarse como combustible para la combustión directa de un motor de combustión interna o en una pila combustible, produciendo solo agua como subproducto [13]. El hidrógeno es el único combustible libre de carbono y posee un mayor contenido de energía al compararse con los combustibles fósiles convencionales (Tabla 1), por lo que es aceptado globalmente como una forma secundaria de energía renovable ambientalmente benigna, alternativa a los combustibles fósiles.

Tabla 1. *Poderes caloríficos para varios combustibles* [14]

Combustible	HHV (MJ/kg)	LHV (MJ/kg)
Hidrógeno	141.9	119.9
Metano	55.5	50
Etano	51.9	47.8
Gasolina	47.5	44.5
Diesel	44.8	42.5
Metanol	20	18.1

El hidrógeno se puede producir a partir de diferentes fuentes de energía primaria, por lo que dependiendo del método de producción utilizado se ha establecido un código de colores para clasificar las tecnologías usadas para su producción, el tipo de energía utilizada, los costos del hidrógeno y las emisiones relacionadas con el proceso [15] [16]. En la figura 1 se muestran los principales colores para clasificar el hidrógeno.

GRIS	Hidrógeno producido a partir de fuentes fosiles con altas emisiones de CO_2
AZUL	Hidrógeno producido a partir de fuentes fosiles con captura de CO_2
TURQUESA	Hidrógeno producido por pirólisis a partir de fuentes fosiles y subproducto carbón sólido
VERDE	Hidrógeno producido por electrólisis del agua usando energías generada por fuentes renovables
ROSA	Hidrógeno producido por electrólisis del agua usando energía generada por una planta nuclear

Figura 1. *Colores del hidrógeno*

De acuerdo con la figura anterior, el hidrógeno derivado de fuentes fósiles se clasifica como gris, este proceso tiene asociado altas emisiones de CO_2. En el caso del hidrógeno azul, se basa en la producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles, pero con sistemas de

captura del CO_2 producido para mitigar las emisiones. El hidrógeno turquesa se produce a partir de vía pirólisis de metano, a diferencia del hidrógeno gris y azul, se genera un subproducto sólido de carbono, que se puede reutilizar o almacenar fácilmente. El hidrógeno verde o llamado también hidrógeno limpio o renovable, es aquel que es producido con electrólisis del agua utilizando electricidad generada a partir de fuentes de energía renovables. La producción de hidrógeno verde no genera emisiones de CO_2, por lo que es clave en la transición energética hacia un sistema energético sostenible. El hidrógeno derivado de la electrólisis del agua utilizando como fuente de energía la producida por una central nuclear se clasifica como hidrógeno rosa.

El principal problema en la utilización del gas hidrógeno como combustible es su falta de disponibilidad en la naturaleza y la necesidad de métodos de producción baratos, aunque hay una amplia variedad de procesos disponibles para la producción de H_2 de acuerdo con las materias primas utilizadas para su obtención, aproximadamente el 96% del hidrógeno producido proviene de fuentes fósiles [17]. De acuerdo con el tipo de materia prima utilizada para la fabricación del hidrógeno se puede dividir su producción en dos categorías principales, tecnologías convencionales y renovables. El primer grupo de los procesos de producción de hidrógeno incluye aquellos que provienen de fuentes fósiles, estos métodos se dividen principalmente en reformado de hidrocarburos y pirólisis. En el proceso de reformado de hidrocarburos, las técnicas químicas usadas son el reformado por vapor, la oxidación parcial y el reformado por vapor autotérmico. La segunda categoría incluye aquellos métodos para producción de hidrógeno que provienen a partir de recursos no convencionales tal como lo son la biomasa y el agua.

Producción de hidrógeno a partir de fuentes fósiles

Existen varias tecnologías para la generación de hidrógeno mediante combustibles fósiles, de las cuales las principales son el reformado de hidrocarburos y la pirólisis [18]. Estos métodos son los más desarrollados y comúnmente utilizados, para satisfacer gran parte de la demanda global de hidrógeno. Varios tipos de materia prima se usan para la producción de hidrógeno a nivel industrial a partir de fuentes fósiles entre estos están el metano, que es el principal constituyente del gas natural, hidrocarburos ligeros, metanol, etanol y otros hidrocarburos oxigenados [19] [20] [21]. En la actualidad, los combustibles fósiles siguen teniendo gran participación y papel dominante para el suministro mundial de hidrógeno, ya que los costos de producción están fuertemente correlacionados con los precios de los combustibles que se usan como materia prima.

Método de reformado de hidrocarburos:

Por definición, el reformado de hidrocarburos es el proceso por el cual el combustible de hidrocarburo se convierte en hidrógeno a través de algunas técnicas de reformado. Además del hidrocarburo, el otro reactivo para el proceso de reformado puede ser vapor y luego la reacción endotérmica se conoce como reformado de vapor u oxígeno, y la reacción exotérmica se conoce como oxidación parcial, cuando estas dos reacciones se combinan se denomina reacción autotérmica [22] . Las materias primas que se suelen usar son acetona, metanol, etanol, etano, metano y algunos hidrocarburos de cadena más larga, aunque el metano es una materia prima más favorable que los otros debido a una mejor formación de

subproductos [23]. Las principales reacciones químicas que tienen lugar en SR se muestran a continuación:

$$C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + \left(n + \frac{1}{2}m\right)H_2 \qquad \text{(Ecuación 1)}$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \quad \text{(Ecuación 2)}$$

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O \text{ (Ecuación 3)}$$

Pirólisis

La pirólisis es un método de descomposición termoquímica, la cual sirve para la transformación de biomasa o materiales de desecho en productos de valor agregado (Carbón poroso, aceite de pirolisis y gas de síntesis) bajo la condición de ausencia de oxígeno [24]. En un proceso endotérmico que requiere energía térmica generada a alta temperatura (300 - 900°C) para que se produzca la descomposición [25], la única fuente de hidrógeno es el propio hidrocarburo, que sufre descomposición térmica a través de la siguiente reacción general:

$$C_nH_m \rightarrow nC + \frac{1}{2}mH_2 \quad \text{(Ecuación 4)}$$

La pirólisis catalítica se lleva a cabo en presencia de un catalizador para acelerar las reacciones químicas. Los vapores liberados durante la pirolisis de los materiales se mejoran utilizando un catalizador a través de una técnica in situ, con el fin de someter el vapor a un proceso de desoxigenación al pasar a través de un lecho catalítico. La pirólisis catalítica generalmente se realiza a temperaturas que oscilan entre 350-650°C [26], la descomposición termocatalítica de hidrocarburos líquidos ligeros (punto de ebullición entre y 200°C), se lleva a cabo con la producción de carbono elemental e hidrógeno, mientras que en el caso de

fracciones residuales pesadas (punto de ebullición superior a 350°C), el hidrógeno se produce por dos pasos, hidrogasificación y craqueo de metano [27] [28].

Producción de hidrógeno a partir de fuentes renovables

Aunque los hidrocarburos son actualmente la principal materia prima utilizada para la producción de hidrógeno, la necesidad de aumentar la integración de tecnologías renovables y limpias cada vez toma mayor importancia debido a la creciente demanda mundial de energía, el agotamiento de los recursos combustibles fósiles y el impacto ambiental que tienen las fuentes fósiles sobre el ambiente [29]. Por lo que las tecnologías de producción de hidrogeno a partir de recursos no convencionales como biomasa o agua y el aprovechamiento de fuentes primarias de energía como la solar y la eólica, presentan gran interés en la producción de hidrógeno.

Biomasa para producción de hidrógeno

La biomasa es una fuente renovable de energía primaria derivada de material vegetal y animal, tales como, desechos sólidos municipales, residuos de cultivos, aserrín, pasto, residuos industriales, residuos animales y una gran cantidad de otros materiales [30]. A partir de la biomasa existen dos métodos para la producción de hidrógeno, los cuales son termoquímicos y biológicos. Aunque los procesos biológicos son más benignos para el medio ambiente y menos intensivos en energía, ya que operan en condiciones suaves, proporcionan bajas tasas y rendimientos (molH2 /mol materia prima) de hidrógeno dependiendo de las materias primas utilizadas [31]. Por otro lado, los procesos termoquímicos son mucho más rápidos y ofrecen un mayor rendimiento estequiométrico del hidrógeno, siendo la

gasificación una opción prometedora basada en consideraciones económicas y ambientales [32].

Procesos Termoquímicos

Constituyen una de las técnicas a través de la cual la biomasa se puede transformar en hidrógeno o gases ricos en hidrógeno. La producción de gas rico en hidrógeno a partir de gas de síntesis obtenido de dichos procesos es un paso para la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero para el desarrollo sostenible [33] [34] . La tecnología termoquímica implica principalmente pirólisis y gasificación. Ambos procesos de conversión de biomasa producen, entre otros productos gaseosos, CH4 y CO que pueden procesarse aún más para una mayor producción de hidrógeno a través del reformado de vapor y la reacción WGS. Además de estas técnicas termoquímicas, también existen otros dos métodos menos preferibles, ya que ambos ofrecen una baja producción de hidrógeno, estos procesos son la combustión y licuefacción. En el primero se emiten subproductos contaminantes y en el segundo es necesario condiciones de operación difíciles de lograr de 5-20 MPa en ausencia de aire [35].

Pirolisis

La pirolisis de biomasa es el proceso termoquímico en el que se genera aceites líquidos, carbón sólido y compuestos gaseosos calentando la biomasa a una temperatura entre 650-800 K a 0.1-0.5 MPa. Se lleva a cabo en ausencia total de oxígeno, excepto en los casos en que se permite la combustión parcial para proporcionar la energía térmica necesaria para el proceso [36]. El rendimiento de la producción de hidrógeno a partir de la pirolisis de biomasa

depende del tipo de materia prima, el tipo de catalizador utilizado, la temperatura y el tiempo de residencia [32] [37].

Las ecuaciones que representa el proceso de pirolisis para obtener hidrógeno se muestran a continuación:

$$Biomasa \rightarrow H_2 + CO + CO_2 + gases + alquitran + cenizas$$ (Ecuación 5)

$$C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + \left(n + \frac{1}{2}m\right)H_2$$ (Ecuación 6)

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$ (Ecuación 7)

Gasificación

La gasificación de biomasa es una técnica termoquímica ampliamente estudiada durante las últimas décadas, esto debido a que los productos gaseosos se pueden usar directamente como combustible o producto intermedio para la producción a gran escala de combustibles y productos químicos [38].La gasificación de la biomasa se realiza típicamente a temperaturas entre 700 y 1200°C, utilizando aire, oxígeno, vapor o sus mezclas como agente gasificante, lo que da como resultado un producto gaseoso formado principalmente por H2, CO, CO2, CH4 y otros hidrocarburos. El uso de vapor mejora la formación de H2 y produce un gas de alto valor calorífico sin nitrógeno [39]. Los productos de gasificación de vapor de biomasa son los siguientes: una fracción gaseosa típicamente compuesta de 30-50 vol% de H2, 25-40 vol% de CO, 8-20 vol% de CO2 y 6-15 vol% de CH4; una fracción más pesada (alquitrán), que consiste en una mezcla compleja de hidrocarburos aromáticos; y una fracción sólida derivada de la biomasa [40]. Los rendimientos y las propiedades de estos productos están

influenciados por una serie de factores, siendo los más importantes la configuración del reactor, las características de la biomasa, la temperatura, la relación de vapor-biomasa y el uso de catalizadores [41] [42]. La siguiente ecuación representa la transformación de la biomasa en gas de síntesis y su reacción con vapor.

$$Biomasa + H_2O_{(g)} \rightarrow H_2 + CO + CO_2 + CH_4 + otros\ CHs + cenizas + alquitran$$

(Ecuación 8)

Procesos biológicos

Debido a la mayor atención al desarrollo sostenible y la minimización de los residuos, la investigación en la producción biológica de hidrógeno ha aumentado sustancialmente en los últimos años. La mayoría de los procesos biológicos funcionan a presión y temperatura ambiente, por lo que consumen menos energía [43] [44]. Además, utilizan recursos renovables que son inagotables y contribuyen al reciclaje de residuos, ya que también puede utilizar diversos materiales de desecho como materia prima. Los residuos agrícolas son un candidato prometedor para la producción de biocombustibles a partir de procesos de fermentación anaeróbica [45]. Los principales procesos biológicos utilizados para la producción de gas hidrógeno son la foto fermentación y la fermentación oscura.

Fermentación oscura

El proceso de fermentación se realiza a partir de bacterias anaeróbicas y algas verdes en condiciones de oscuridad. Se lleva a cabo mediante un proceso bioquímico que se puede realizar con y sin la presencia de O2 y se obtiene CO2, acetona, alcoholes y H2 mediante la realización de la transformación microbiana de la materia orgánica. Como se muestra en las ecuaciones 9 y 10, la glucosa como biomasa produce 4 mol de hidrógeno por cada mol de

glucosa y el ácido acético es el subproducto de la fermentación y se pueden producir 2 mol de hidrógeno en cada mol de glucosa cuando el ácido butirato es el subproducto de la fermentación. Actualmente, la producción de hidrógeno a través de fermentación oscura no se ha aplicado comercialmente, debido al bajo rendimiento de hidrógeno y la baja tasa de producción. Aunque este método presenta grandes ventajas, debido a sus condiciones de operación suave, bajo consumo de energía y varios sustratos de residuos orgánicos se pueden aprovechar, haciéndola atractiva para futuros avances y estrategias para producción de hidrógeno [46].

$$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + 2CH_3COOH + 2CO_2$$(Ecuación 9)

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2H_2 + CH_3CH_2COOH + 2CO_2$$(Ecuación 10)

Fotofermentación

En la fotofermentación, el hidrógeno es producido por bacterias fotosintéticas que utilizan ácidos orgánicos como fuentes de carbono en condiciones anaeróbicas en presencia de una fuente de luz externa. Estos ácidos orgánicos son metabolizados por las bacterias anaeróbicas para producir H2 y CO2. En la fotofermentación, el rendimiento teórico de hidrógeno es de 4 moles de hidrógeno por mol de glucosa [47].El proceso de fotofermentación tiene las ventajas de una alta tasa de conversión de ácidos orgánicos, por lo que es posible usarse como una segunda etapa o postratamiento para el efluente de fermentación oscura. Sin embargo, algunos inconvenientes que presenta este proceso es el alto requisito de energía debido a la necesidad de una fuente de luz externa, solo se pueden usar ácidos grasos volátiles (VFAs) de efluentes de fermentación oscura, lo que significa que los sustratos son limitados en la

fotofermentación, además, los fotofermentadores son caros en comparación con los biorreactores de fermentación oscura [48].

$$CH_3COOH + 2H_2O \xrightarrow{luz} 4H_2 + 2CO_2$$(Ecuación 11)

Electrólisis del agua para producción de hidrógeno

La electrólisis es un método establecido y bien conocido, que constituye la técnica más efectiva para la división del agua. La reacción, sin embargo, es endotérmica, por lo que la entrada de energía requerida es proporcionada por la electricidad. Una unidad de electrólisis típica o electrolizador consiste en un cátodo y un ánodo sumergidos en un electrolito, y generalmente cuando se aplica corriente eléctrica, el agua se divide en hidrógeno el cual se produce en el cátodo, mientras que el oxígeno evoluciona en el lado del ánodo a través de la siguiente reacción [2].

$$H_2O_{(l)} \rightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$$(Ecuación 12)

Los diferentes sistemas de electrolitos desarrollados para la electrolisis del agua incluyen electrólisis alcalina de agua (AWE), membranas de intercambio de protones (PEM), membranas de intercambio aniónico alcalino (AEM) y electrólisis de agua de óxido sólido (SOE). En estos sistemas se utilizan diferentes materiales y condiciones de funcionamiento; sin embargo, los principios de funcionamiento son los mismos. Sobre la base de diferentes temperaturas de funcionamiento, también es posible la electrólisis de agua a baja y alta temperatura.

Para la celda de electrólisis basada en PEM, la división del agua se realiza en condiciones ácidas, esta condición tiene algunas ventajas sobre otras condiciones, como una menor

permeabilidad al gas y una alta conductividad de protones. Cuenta con una alta eficiencia energética y una rápida tasa de producción de hidrógeno [49]. Sin embargo, el requisito de medios ácidos limita los electrocatalizadores de OER a los catalizadores de metales nobles y óxidos de metales nobles, que son los electrocatalizadores OER de última generación en los medios ácidos, este requisito conduce a un alto costo para la celda. En contraste con las celdas que emplean medios ácidos, la división del agua en medio alcalino amplía la selección de electrocatalizadores disponibles, incluyendo metales no nobles y óxidos metálicos. Sin embargo, la actividad de HER en medios alcalinos suele ser de 2 a 3 órdenes de magnitud más baja que la actividad de HER en medios ácidos [50]. Por lo tanto, el diseño de electrocatalizadores óptimos adecuados para los diferentes medios con bajo costo, alta actividad catalítica y buena durabilidad para la división electrolítica del agua es muy desafiante. Las reacciones presenten según el tipo de electrolito utilizado, se muestran a continuación.

En el caso de que el electrolito de trabajo sea ácido se tienen las siguientes:

$$Ánodo: H_2O_{(l)} \rightarrow \frac{1}{2}O_{2_{(g)}} + 2H^+ + 2e^-$$(Ecuación 13)

$$Cátodo: 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_{2_{(g)}}$$(Ecuación 14)

$$Reacción\ Global: H_2O_{(l)} \rightarrow H_{2_{(g)}} + \frac{1}{2}O_{2_{(g)}}$$(Ecuación 15)

Cuando se trabaja con un electrolito básico las reacciones son:

$$Ánodo: 2OH^- \rightarrow H_2O_{(l)} + \frac{1}{2}O_{2_{(g)}} + 2e^-$$(Ecuación 16)

$$Cátodo: 2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow H_{2_{(g)}} + 2OH^-$$(Ecuación 17)

$$Reacción\ Global: H_2O_{(l)} \rightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \text{(Ecuación 18)}$$

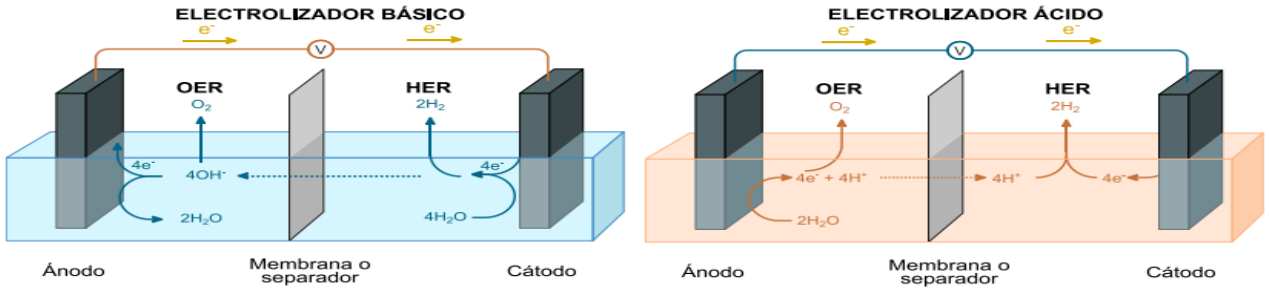


Figura 2. *Proceso de electrólisis dependiendo del electrolito.*

Recubrimientos catalíticos para HER y OER

La catálisis es un proceso en el que la tasa de reacción de un proceso químico se aumenta mediante la reducción de la energía de activación requerida para dicho proceso. Diferentes catalizadores son utilizados en diferentes aplicaciones industriales para lograr mejorar las eficiencias de obtención de diversos productos. La electrocatálisis, es un proceso catalítico que afecta la transferencia de electrones en la superficie de los electrodos que permite aumentar las eficiencias de reacciones redox y hacer posible que se den reacciones que termodinámicamente se ven limitadas [51] [52].

Para la evolución de hidrógeno y oxígeno en la electrólisis de agua se han utilizado diferentes modificaciones superficiales obteniendo materiales que reduzcan el sobrepotencial del sistema para hacer de la reacción de electrólisis del agua un proceso más eficiente [53].

La utilización de metales nobles como rutenio, iridio, rodio y platino, para la formación de electrodos que permitan reducir el sobrepotencial de la electrólisis ha sido extensamente investigada, ya que son materiales que presentan baja solubilidad y buena respuesta catalítica en ambientes ácidos, pero la poca abundancia de estos elementos en la naturaleza, los hacen

materiales costosos que limitan su aplicación a escala industrial [54]. Esto ha hecho necesario el desarrollo de electrocatalizadores basados en metales más abundantes y con bajo costo, con el fin de mejorar la eficiencia en el proceso de electrólisis, para que sea posible realizar un escalado a nivel industrial y así lograr aumentar la cantidad de hidrógeno producido por medio de la electrolisis del agua [54] [55].

Numerosas investigaciones se han centrado en los metales de transición 3d entre ellos (Ni, Co y Fe), esto debido a la diversidad estructural de los electrones 3d. Los catalizadores basados en el metal de transición Fe han tenido gran atención debido a su bajo costo, sin embargo, los catalizadores basados únicamente en este metal carecen de sitios activos adecuados, tienen baja conductividad y una actividad deficiente para las reacciones involucradas en la separación del agua [56] [57].

Por su parte, el níquel ha presentado muy buenos resultados en la electrólisis alcalina debido a su resistencia a la corrosión y los bajos costos en comparación con otros metales. A diferencia del hierro, el níquel presenta alta actividad catalítica en las reacciones de evolución de hidrógeno y oxígeno, ya que puede formar diferentes compuestos como óxidos e hidróxidos que ayudan a mejorar los mecanismos de adsorción de las diferentes especies asociadas a las reacciones redox presentes, pero es posible que se presente desactivación con el tiempo cuando se trabaja con altas densidades de corriente que requiere de altos potenciales de trabajo para la celda [51] [53] [58] [59].

Para aprovechar las grandes ventajas que ofrece el uso del níquel, diferentes materiales con base en este metal se han presentado en el campo investigativo con otros metales como hierro, cobalto, zinc y elementos no metálicos como el fósforo, formando sistemas binarios e incluso

ternarios que aumenten el poder catalítico de los materiales obtenidos, modificando la estructura para obtener mayores sitios catalíticos para la reacción [60] [61] [62] [63].

Algunos electrocatalizadores basados en Ni-Fe han sido también ampliamente estudiados para la OER en solución alcalina [64]. En el caso de óxidos de níquel se ha comprobado que la introducción de Fe en estos óxidos mejora el rendimiento electroquímico en la OER [65] [66]. Landon et al. Muestran a partir de espectroscopia Raman y análisis de difracción de rayos X (DRX) la formación de una fase de NiO/NiFe2O4 a baja concentración de Fe, donde se muestra que este óxido binario de Ni-Fe tiene un papel significativo en mejorar la actividad en la evolución de oxígeno [67].

Otros estudios han mostrado que la proporción entre estos dos metales es fundamental en la actividad catalítica del material, donde materiales con un contenido entre 60-90% en peso de níquel muestran un excelente desempeño para la OER [68] [69]. Además, la capacidad de generar estructuras amorfas con una gran área de superficie electroquímicamente activa a partir de estos materiales basados en Ni-Fe es fundamental, para obtener una alta actividad de los electrocatalizadores [70] [71]. Junto con los óxidos de Ni-Fe, los hidróxidos de NiFe también presentan una excelente actividad en la OER, y a menudo se presentan en estructuras con capas [72]. Una de las estructuras por capas más conocida, son las estructuras doble capa (LDHs), estas son una clase de compuestos laminares de iones que están formadas por capas cargadas positivamente, aniones intercalados y moléculas de solvente. Este tipo de estructura se basa en la brucita con octaedros $M(OH)_6$, los cationes trivalentes que están coordinados octaédricamente por grupos hidroxilo reemplazan parcialmente a los cationes divalentes, y la carga positiva adicional se equilibra con los aniones intercalados [73] [74]. Diferentes estudios han mostrado que los hidróxidos doble capa basados en Ni-Fe se encuentran entre

los electrocatalizadores más activos para la OER, entre las ventajas que ofrecen estos materiales está su gran relación superficie-volumen, una proporción ajustable de cationes y número modificable de sitios catalíticos adaptables expuestos , una estructura por capas que puede modificarse fácilmente, cambiando el tipo de anión usado y que permite una rápida difusión de especies [75] [76] [77] [78].

5 Metodología Experimental

5.1 Síntesis de materiales

5.1.1 NiFe-LDH

Se realiza el estudio del material NiFe-LDH como electrocatalizador para la reacción de evolución de oxígeno (OER), para esto se tienen en cuenta los procedimientos planteados en [79, 80], que sirven como guía inicial para realizar la electrodeposición del material sobre el sustrato de espuma de níquel.

La espuma de níquel (NF) fue sonicada en una solución de HCl de 3M durante 5 minutos para eliminar el NiO_x de la superficie. A continuación, se lavó la espuma de Ni con agua desionizada. La electrodeposición se llevó a cabo en una celda electroquímica estándar de tres electrodos que contenía NF como electrodo de trabajo, una malla de platino como contraelectrodo y un electrodo de Ag/AgCl (3M KCl) como electrodo de referencia. El baño electrolítico contenía $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ como precursores del níquel y el hierro. La relación molar de Ni:Fe en el baño electrolítico se varió entre (3:1,4:1,5:1, 8:1, 10:1, 12:1, 15:1, 18:1 y 20:1) donde se encuentran diferencias en la actividad catalítica para la OER. Los recubrimientos se electrodepositaron a través de una deposición potenciostática

a -1V (vs Ag/AgCl) durante 2400s. En la tabla siguiente se resume las cantidades molares para las diferentes relaciones de Ni:Fe para 50mL de solución.

Tabla 1. Cantidades molares de Níquel y hierro para las diferentes relaciones.

Relación molar Ni:Fe			**Ni 2+ (mmol)**	**Fe 3+ (mmol)**
3	:	1	11.25	3.75
4	:	1	12	3
5	:	1	12.5	2.5
8	:	1	13.333	1.667
10	:	1	13.636	1.364
12	:	1	13.846	1.154
15	:	1	14.063	0.938
18	:	1	14.211	0.789
20	:	1	14.286	0.714

5.1.2 NiFe-HC (Alta Corriente)

En esta etapa se siguió el procedimiento planteado por Lian et al. [81], donde una electrodeposición con alta densidad de corriente promueve la formación de núcleos, que propician abundantes sitios catalíticos en la estructura de la espuma, lo que mejora el desempeño electroquímico del electrodo [82].

La espuma de níquel (NF) fue sonicada en una solución de HCl de 3M durante 5 minutos para eliminar el NiOx de la superficie. A continuación, se lavó la espuma de Ni con agua desionizada. Inmediatamente después de hacer el lavado con agua desionizada, se sumerge la espuma en el baño compuesto por 100 $g \cdot L^{-1}$ $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, 30 $g \cdot L^{-1}$ $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ + 40 $g \cdot L^{-1}$ H_3BO_3 + 30 $g \cdot L^{-1}$ NaCl + 70 $g \cdot L^{-1}$ $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$. El pH de esta solución es ajustado a 4 y se mantiene la temperatura de la solución a 40°C. La electrodeposición se llevó a cabo en una celda electroquímica estándar de dos electrodos que contenía NF como

electrodo de trabajo y una malla de platino como contraelectrodo, aplicando diferentes densidades de corriente (1.5 ,2 y 2.5 $A \cdot cm^2$) por 200s.

5.1.3 NiFe con partículas de CuB

Dado que en el laboratorio CIDEMAT (Centro de Investigación, innovación y Desarrollo de Materiales) se han realizado experimentos previos con éxito sobre electrodo plano, utilizando partículas de boruro de cobre en aplicaciones de la reacción HER, se decide emplear estas partículas para mejorar el rendimiento del material NiFe HC sobre el sustrato de espuma de níquel (NF). Para la síntesis del recubrimiento con estas partículas, se sigue el procedimiento descrito anteriormente para el NiFe HC, en este caso en el baño se dispersan las partículas agregando cantidades de 25, 50 y 75 mg.

5.1.4 NiFeZn

La inserción de Zn en recubrimientos de NiFe permite mejorar las propiedades catalíticas de los recubrimientos debido a la generación de materiales de alta área superficial [83] [84]. Para la fabricación del recubrimiento ternario de NiFeZn se sigue el procedimiento detallado en **NiFe-HC (Alta Corriente)**. A diferencia de lo ya descrito para el recubrimiento de NiFe fabricado a una alta densidad de corriente, para el sistema ternario se fija una densidad de corriente de 2.5 $A \cdot cm^2$ por 200s y se varía la cantidad de Zinc entre 3.2 y 80 $g \cdot L^{-1}$ en la solución. La electrodeposición se llevó a cabo en una celda electroquímica estándar de dos electrodos que contenía NF como electrodo de trabajo y una malla de platino como contraelectrodo. Posteriormente, el electrodo es sumergido en una solución de NaOH 6M por 24 horas para realizar la lixiviación del zinc, con el fin de generar cambios en la estructura y morfología del recubrimiento.

5.1.5 NiFeZn – Pt

Diferentes estudios muestran que la inclusión de platino en bajas cargas (mM y µM), puede ayudar a mejorar los sobrepotenciales asociados con la reacción catódica o HER [85] [86] [87] [88]. Teniendo esto en cuenta y con el fin de verificar una mejora en el desempeño del material, se utiliza como material base el recubrimiento de NiFeZn desarrollado con una cantidad de 16 $g \cdot L^{-1}$. Para obtener el sistema ternario base se realiza el procedimiento descrito anteriormente en **5.1.4** donde se fija una densidad de corriente de 2.5 $A \cdot cm^{-2}$ por 200s y se añade la cantidad de Zinc de 16 $g \cdot L^{-1}$ en la solución. Posterior a la obtención de este recubrimiento, se realiza el procedimiento descrito por [85] para depositar de forma catódica el platino donde se usa la sal metálica de $Cl_6H_{12}Na_2O_6Pt$ con una baja concentración (300-500 µM) como precursora del metal y se añade al electrolito 1M de KOH, luego se lleva a cabo la deposición electroquímica del Pt sobre el material de NiFeZn utilizando un método de voltametría de barrido lineal entre potenciales de 0.1 a -0.4 V con una velocidad de barrido de $5mVs^{-1}$, usando una celda convencional de tres electrodos donde se utiliza una malla de platino como contraelectrodo, un electrodo de referencia de Hg/HgO y el electrodo de trabajo que consiste en la espuma con el material base de NiFeZn. El proceso de deposición catódica se repite 10 veces.

5.2 Caracterización Fisicoquímica

La estructura y morfología de los electrocatalizadores se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), el análisis químico elemental superficial se realizó mediante espectroscopía de energía dispersada (EDS), utilizando un dispositivo JEOL-JSM 6490LV con una tensión de aceleración de 20 kV y equipado con una microsonda de rayos X-EDX (referencia INCA PentaFETx3 Oxford Instruments). Las estructuras cristalinas de los

electrocatalizadores se obtuvieron mediante difracción de rayos X (XRD) con radiación Cu Kα como fuente de rayos X (λ=1.54059 Å), operando con una potencia de fuente de 40 kV y 15 mA en un rango de 2θ de 10° a 80°. Adicionalmente, la composición química fue evaluada mediante espectroscopía Raman, utilizando un microscopio Horiba Jobin Yvon (Labram HR) Nikon (BX41) con un detector CCD (Wright 1024 × 256 píxeles) y un láser de 625 nm.

5.3 Caracterización Electroquímica

Las pruebas de caracterización electroquímica se realizaron utilizando un potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT302F en una celda electroquímica estándar de tres electrodos a temperatura ambiente (~23°C), mientras que la medición de espectros de impedancia electroquímica (EIS) se realizó con un potenciostato Zhaner IM6E. Los electrodos desarrollados se utilizaron como electrodos de trabajo, se empleó un electrodo de varilla de grafito como contraelectrodo y un electrodo de Hg/HgO como electrodo de referencia. Todas las mediciones se realizaron utilizando un electrolito de NaOH 1 M, excepto en el caso de la estabilidad comparativa con KOH 1 M.

5.3.1 Voltametrías de barrido lineal

El desempeño de los materiales electrocatalíticos para la HER y OER, se evaluó utilizando Voltametrías de barrido lineal (LSV) en un electrolito acuoso de NAOH (1M) con una velocidad de barrido de $1mVs^{-1}$, en el caso de la evaluación anódica se usó una ventana de potencial entre 0.3 – 1.1 V vs Hg/HgO, mientras que en el caso de la reacción catódica las evaluaciones se realizaron desde -0.8 a -1.8 V vs Hg/HgO.

5.3.2 Determinación de pendientes de Tafel

Con el fin de obtener información del comportamiento de la cinética de las reacciones, se realiza un análisis de pendientes de Tafel , usando mediciones potenciodinámicas con una velocidad de barrido de $80\mu Vs^{-1}$ en los mismos rangos de potenciales catódicos y anódicos, descritos anteriormente.

5.3.3 Voltametrías Cíclicas

La capacitancia de doble capa electroquímica (Cdl) se estimó a partir de mediciones de Voltametrías cíclicas (CV) en una región no Faradaica a diferentes velocidades de barrido (10, 20, 30, 40, 60, 80, 100 y 120 mV/s) y usando 10 ciclos por cada velocidad de barrido. La ventana de potencial seleccionada, donde no se observaron procesos faradaicos, estuvo entre 0,015 a 0,115 V vs Hg/HgO, por lo que las corrientes medidas solo consideran la carga de la doble capa. Se realizó un ajuste lineal de la curva de corriente capacitiva (j) vs. velocidad de barrido para obtener la capacitancia de doble capa, determinada como la pendiente de la línea [89] [90].

5.3.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Para estudiar el comportamiento de la interfaz electrodo-electrolito, se emplea la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Este análisis se realiza en un rango de frecuencias que va desde 100 kHz a 10 mHz, con una amplitud de 10 mV. Como se mencionó anteriormente, se utiliza una celda de tres electrodos que consta de un electrodo de trabajo, compuesto por la espuma de níquel con el recubrimiento electrocatalítico, una barra de grafito como contraelectrodo y un electrodo de referencia de Hg/HgO.

5.3.5 Cronopotenciometrías

Con el fin de verificar la durabilidad y estabilidad de los mejores electrodos desarrollados, se realizan cronopotenciometrías aplicando una densidad de corriente de |400| $mAcm^{-2}$ durante 25 horas.

5.4 Caracterización Electroquímica HTP

Para llevar a cabo evaluaciones en condiciones de temperatura y presión superiores a las ambientales, se emplea un autoclave de la marca CORTEST (**Figura 3**). Esta autoclave cuenta con un cilindro de 5 litros de capacidad y puede alcanzar presiones de hasta 35 MPa y temperaturas de 300°C. El sistema de control del equipo sólo permite ajustar la temperatura de la camisa de calentamiento y la velocidad de agitación. Además, está equipado con dos termocuplas ubicadas en la camisa y otra en contacto con la solución, así como un sensor de presión, que permite conocer la presión interna del recipiente. Para presurizar o despresurizar el sistema, cuenta con una línea de entrada y otra de salida de gases.

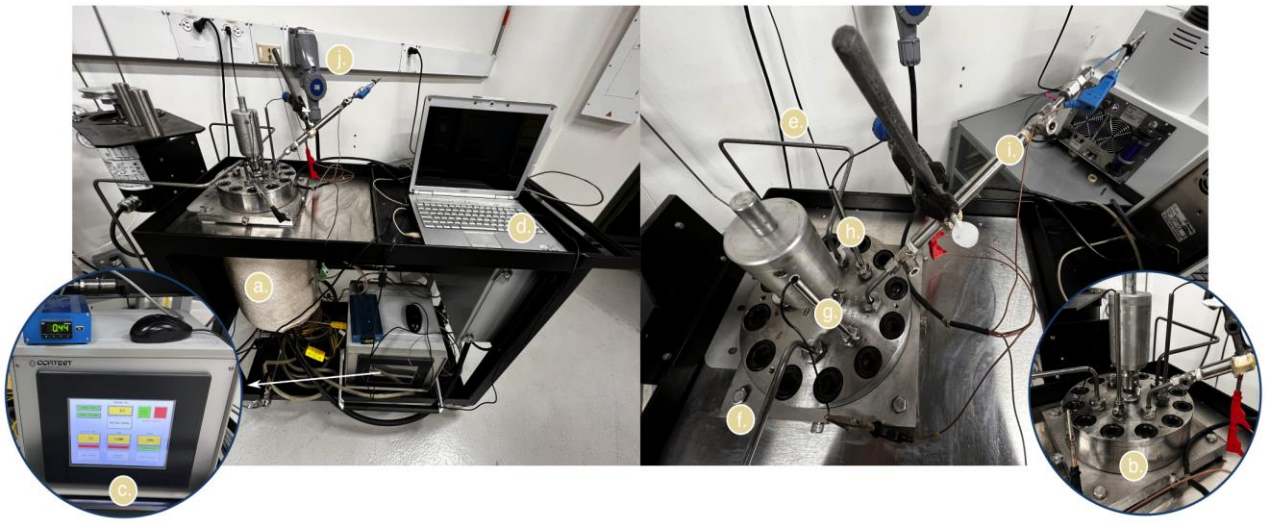


Figura 3. Autoclave CORTEST utilizado para la evaluación de electrodos a altas presiones y temperaturas. a) Cilindro de evaluación, b) Tapa de cilindro de evaluación, c) Pantalla de

control de autoclave, d) Computador conectado a potenciostato para las mediciones electroquímicas, e) Canal de entrada de gases, f) Canal de salida de gases, g) Conexión para contraelectrodo, h) Conexión para electrodo de trabajo, i) Conexión para electrodo de referencia y j) Conexión de energía.

6 Metodología de tratamiento de datos

Para la conversión de los potenciales tomados respecto al electrodo de Hg/HgO al electrodo reversible de hidrógeno, se usa la ***Ecuación 19***:

$$E_{RHE} = E_{Hg\,/\,HgO} + 0.059pH + E°_{Hg\,/\,HgO} \quad \textbf{\textit{Ecuación 19}}$$

Donde $E°_{Hg/HgO}$ es el potencial estándar de reducción de la semicelda del electrodo de Hg/HgO (0.098V vs SHE (electrodo estándar de hidrógeno) a 25°C).

Los datos de los ensayos son corregidos teniendo en cuenta la siguiente corrección:

$$E_c = E_m - I * R_s \quad \textbf{\textit{Ecuación 20}}$$

Donde *Ec* es el potencial corregido, *Em* es el potencial medido, *I* es la corriente de respuesta de la medición en el electrodo de trabajo y Rs es la resistencia óhmica de la solución obtenida mediante mediciones de interrupción de corriente y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

El sobrepotencial anódico es obtenido a partir de la ***Ecuación 20***, la cuál es la diferencia entre el potencial respecto al electrodo reversible de hidrógeno y el potencial termodinámico a 25°.

$$\eta_{anódico} = E_{RHE} - 1.23\,V \quad \textbf{\textit{Ecuación 21}}$$

En el caso del sobrepotencial catódico se obtiene a partir de ***Ecuación 22***.

$$\eta_{catódico} = 0 - E_{RHE} \quad \textbf{\textit{Ecuación 22}}$$

Para obtener las pendientes de Tafel , se sigue la metodología planteada en la parte experimental y se usa la ***Ecuación 23*** para encontrar la pendiente Tafel e intercepto, que representa la corriente de intercambio.

$$\eta = a + b \log |j| \quad \textbf{\textit{Ecuación 23}}$$

El factor de morfología (φ) de los electrodos se evaluó a partir de los valores de capacitancia extraídos de las medidas de voltametría cíclica realizadas en una ventana de potencial no faradaica, siguiendo el procedimiento descrito por Da silva et al [91] y [92] . Se llevaron a cabo 22 velocidades de barrido consecutivas con 10 ciclos por velocidad para obtener valores constantes. Posteriormente, se realiza un ajuste lineal a la curva de densidad de corriente (j) frente a la velocidad de barrido, con el fin de establecer las capacitancias diferenciales "interna" ($C_{D,i}$) y "externa" ($C_{D,e}$) , usando las pendientes de los dos segmentos de lineales que se tienen como respuesta en el gráfico de densidad de corriente respecto a la velocidad de barrido. Para el dominio de baja velocidad de barrido la pendiente representa la capacitancia diferencial total del material, mientras que para el dominio de alta velocidad de barrido representa la capacitancia diferencial externa. Teniendo en cuenta que la corriente capacitiva total es la suma de la corriente capacitiva que fluye en la interfaz de las regiones internas y externas de la película, la relación entre la capacitancia diferencial total encontrada con la pendiente a una baja velocidad de barrido y la capacitancia diferencial externa encontrada para altas velocidades de barrido, permite encontrar la capacitancia diferencial interna con la ***Ecuación 24***.

$$C_{D,i} = C_{D,T} - C_{D,e} \quad \textbf{\textit{Ecuación 24}}$$

En el caso de las mediciones realizadas a una temperatura y presión superior a la atmosférica, es necesario hacer la corrección para el potencial reversible, debido a que el valor de 1.23V representa el funcionamiento a condiciones estándar. Se puede asumir que la fase gaseosa sigue el comportamiento de los gases ideales, ya que la presión máxima manejada es menor a 10 bar. Si en algún caso se trabajara con presiones mayores, sería necesario emplear una ecuación de estado más precisa para realizar los cálculos [93] [94]. Teniendo en cuenta lo planteado en [95], para realizar la debida corrección a una condición de temperatura determinada y teniendo como referencia una presión de 1 bar, se puede usar la ***Ecuación 25***.

$$E(T,P) = E(T,1) + \frac{3*R*T}{4*F} Ln\ (P) \quad \textbf{\textit{Ecuación 25}}$$

Donde E(T,1) es el potencial reversible a una condición de temperatura T y una presión de 1 bar, R es la constante de los gases ideales 8.314 J/molK , F la constante de Faraday (96485 C/mol e^-) y P la presión del sistema en bar. Para conocer la variación del potencial reversible con la temperatura a la condición de 1 bar, se hace uso de la siguiente relación empírica reportada [96].

$$E(T,1) = 1.5184 - 1.5421 * 10^{-3}T + 9.523 * 10^{-5}T * \ln(T) + 9.84 * 10^{-8}T^2 \quad \textbf{\textit{Ecuación 26}}$$

Adicionalmente, se comparan los valores obtenidos usando las ecuaciones ***Ecuación 25*** y ***Ecuación 26***, con los valores del potencial reversible obtenido simulando en el software ASPEN PLUS las propiedades termodinámicas para las sustancias que intervienen en la reacción de división del agua (H2O, H_2 y O_2) a las diferentes condiciones de temperatura y presión. Empleando la ***Ecuación 27*** y ***Ecuación 28***, se realiza el cálculo del potencial reversible para cada una de las condiciones de temperatura y presión.

$$\Delta G_{rxn}(T,P) = G(T,P)_{H_2} + \frac{1}{2} G(T,P)_{O_2} - G(T,P)_{H_2O} \quad \textbf{\textit{Ecuación 27}}$$

$$E(T,P) = \frac{-\Delta G_{rxn}(T,P)}{nF}$$ ***Ecuación 28***

Tabla 2. *Potencial reversible simulado y obtenido a partir de las ecuaciones 26 y 27.*

	Erev(V), Simulado			**Erev(V), Ecuaciones (23,24)**		
Temperatura (°C)	**P =1 (bar)**	**P = 4 (bar)**	**P = 8 (bar)**	**P =1 (bar)**	**P = 4 (bar)**	**P = 8 (bar)**
25	1.229	1.255	1.269	1.229	1.256	1.269
30	1.225	1.252	1.265	1.225	1.252	1.266
35	1.221	1.248	1.262	1.221	1.248	1.262
40	1.216	1.244	1.258	1.217	1.245	1.259
45	1.212	1.240	1.255	1.212	1.241	1.255
50	1.208	1.237	1.251	1.208	1.237	1.252
55	1.204	1.233	1.248	1.204	1.233	1.248
60	1.200	1.229	1.244	1.200	1.230	1.245
65	1.196	1.226	1.241	1.196	1.226	1.241
70	1.191	1.222	1.237	1.192	1.222	1.238
75	1.187	1.218	1.234	1.187	1.219	1.234
80	1.183	1.214	1.230	1.183	1.215	1.231

La ***Ecuación 19*** es válida cuando las evaluaciones se realizan a condiciones estándar de temperatura (~25), donde el potencial estándar del electrodo de Hg/HgO se puede tomar como 0.098V vs SHE, para los casos en los que se trabaja a condiciones de temperatura superiores a la estándar es necesario hacer la corrección para este valor, es por esto que para dicha corrección se usa la ecuación de Nerst y las ecuaciones reportadas en [97] [98].

$$E_{Hg,HgO} = E°_{Hg,HgO}(T) - \frac{RT}{2F} ln\left(\frac{\alpha_{OH^-}^2}{\alpha_{H_2O}}\right)$$ ***Ecuación 29***

$$E°_{Hg,HgO}(T) = 0.0980 - 1.120x10^{-3}(T - 298) - 3.388x10^{-6}(T - 298)^2$$ ***Ecuación 30***

Donde para el cálculo de la actividad del agua en la solución acuosa de hidróxido de sodio se usa la reportada en [99].

$$\alpha_{H_2O} = 10^{\left(-0.01332m+0.002542m^2-3.06x10^{-5}m^3+\frac{1.5827m-1.5669m^2+0.021296m^3}{T}\right)}$$ **Ecuación 31**

El coeficiente de actividad del agua es una función tanto de la temperatura y la molalidad (mol kg_{H2O}^{-1}).

Para obtener el coeficiente de actividad del hidróxido de sodio se utilizan las ecuaciones mostradas a continuación, Donde t_p es la temperatura de la solución y m la molalidad

$$\log(\gamma_{NaOH}) = -\frac{u\sqrt{m}}{1+\sqrt{2m}} + Bm + Cm^2 + Dm^3 + Em^4$$ ***Ecuación 32***

$$B = 0.006519 + 0.0015995t_p - 0.000018327t_p^2$$ ***Ecuación 33***

$$C = 0.013713 - 0.00050071t_p + 0.0000056385t_p^2$$ ***Ecuación 34***

$$D = 0.0005994 + 0.000050215t_p - 0.00000064754t_p^2$$ ***Ecuación 35***

$$E = -0.00000596 - 0.0000018056t_p + 0.000000024073t_p^2$$ ***Ecuación 36***

$$u = 8.00x10^{-6}t_p^2 + 0.0005t_p + 0.4874$$ ***Ecuación 37***

$$\alpha_{OH} \approx \gamma_{NaOH} m_{NaOH}$$ ***Ecuación 38***

7 Resultados

A continuación, se presentan los resultados asociados al desarrollo de los materiales basados en el sistema NiFe. Inicialmente se estudió el sistema NiFe-LDH, un material compuesto que consiste en una estructura doble capa de hidróxidos metálicos, este material presenta propiedades que permiten que se desempeñe como electrocatalizador para la OER. En consecuencia, se evalúa el efecto de variar la relación Ni:Fe del baño electroquímico en su actividad catalítica. Posteriormente, se evalúa para el sistema NiFe HC(Alta corriente) el efecto de la alta densidad de corriente (1.5 , 2 y 2.5 Acm^{-2}), seleccionándose la densidad de corriente en la que el material presenta el mejor desempeño para la OER y HER. Luego, se procede a modificar el material de NiFe HC mediante la adición de partículas de CuB .Sin embargo, no se observa mejora en el desempeño de la HER con respecto al material base, por lo que se descarta su uso para evaluaciones posteriores.

Considerando que la inserción de zinc en recubrimientos de NiFe mejora las propiedades catalíticas debido a la generación de materiales de alta área superficial, lo cual se relaciona con una mayor cantidad de sitios catalíticos para las reacciones, se lleva a cabo la modificación del material NiFe HC mediante la inserción de diversas cantidades de Zn y posteriormente se evalúa para la OER y HER.

Por último, se utiliza una solución con sales precursoras de platino a muy bajas concentraciones (300 , 400 y 500µM) para la deposición, con el fin de obtener una mejora sobre el material base de NiFeZn evaluado.

7.1 NiFe-LDH

7.1.1 Caracterización Fisicoquímica

Las micrografías SEM (microscopía electrónica de barrido) a diferentes aumentos de la morfología superficial del NiFeLDH/NF electrodepositado se muestran en la **Figura 4**. Se observa la formación de láminas que cubren una gran parte de la superficie de la espuma de níquel para las proporciones más altas de Ni:Fe en el baño. Además, en estas láminas se pueden ver la formación de otras especies asociadas con oxihidróxidos de Ni-Fe [100] [101] [102], lo que proporciona un mayor número de sitios catalíticos que mejoran el rendimiento del material para la OER .Es posible observar que para la proporción de 2:1 no hay presencia de las láminas características de NiFeLDH y solo se da un cambio en la superficie del sustrato sin la presencia del recubrimiento de Ni-Fe, esto queda confirmado aún más mediante la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX), que muestra solo la presencia de níquel, estos resultados se muestran en la ***Tabla 3***. En el caso de la proporción de 5:1 en la **Figura 4**, las láminas están presentes en la superficie de la espuma, pero no cubren en su totalidad la superficie del sustrato. Esto también se muestra para los recubrimientos de 4:1 y 3:1 en la **FiguraS.1** donde es posible observar que el recubrimiento no está presente de manera homogénea en toda la superficie del sustrato, sino que solamente pequeñas zonas se alcanzan a recubrir. Para la relación de 20:1 se puede ver que el recubrimiento ya no es tan homogéneo como lo es para las relaciones de 10:1 y 15:1, en este caso se presentan zonas que no están totalmente cubiertas por el material depositado o donde el recubrimiento empieza a desprenderse del sustrato, por lo que se espera para este caso un menor desempeño para la OER. En la ***Tabla 3*** se tienen los resultados del EDX que de forma general muestra que los recubrimientos poseen Ni, Fe y O, como era de esperarse para el material NiFe-LDH.

Además, se confirma que para los recubrimientos de bajas relaciones no hay presencia de otro elemento a diferencia del níquel (1:1 y 2:1).

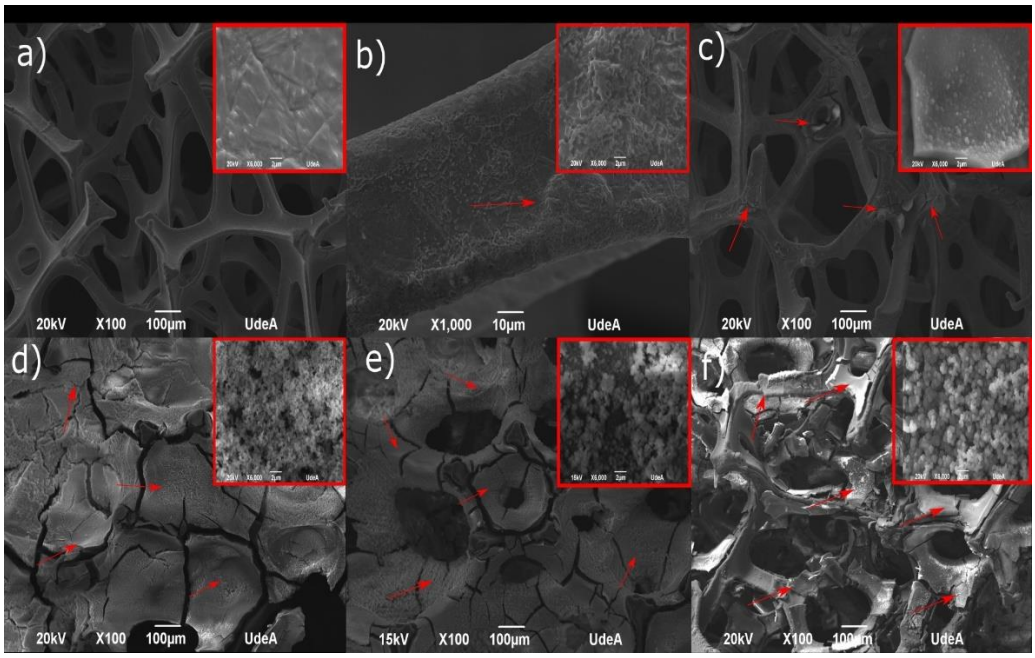


Figura 4. *Micrografías SEM para diferentes relaciones de Ni:Fe con aumentos de x100 y x6000. a) NF . b) Ni:Fe 2:1. c) Ni:Fe 5:1. d) Ni:Fe 10:1. e) Ni:Fe 15:1. f) Ni:Fe 20:1.*

Tabla 3. *Resultados EDX para diferentes relaciones de Ni:Fe*

Muestra	Ni (at.%)	Fe(at.%)	O(at.%)
1:1	100	-	-
2:1	100	-	-
3:1	81.06	1.52	17.42
4:1	8.85	19.52	71.63
5:1	14.16	34.62	51.22
10:1	9.67	33.06	57.27
12:1	11.15	23.93	64.92
15:1	9.83	28.07	62.10
20:1	11.14	20.02	68.83

La ***Figura 5*** muestra los difractogramas de los recubrimientos NiFe-LDH obtenidos por electrodeposición con varias proporciones de Ni:Fe en el baño. El difractograma para una proporción de 4:1 muestra picos a 2θ asociados exclusivamente con el sustrato (espuma de

níquel) a 45.27°, 52.55° y 76.91° [103] [104].De manera similar, como se muestra en el **FiguraS.2**, esto ocurre para las proporciones de 5:1, 3:1, 2:1 y 1:1. En el caso de los picos que aparecen para proporciones altas de Ni:Fe en el baño (10:1, 12:1, 15:1, 18:1 y 20:1) a 37.85° y 44.03°, sugieren la presencia de la fase $NiFe_2O_4$ [102] [105]. Está fase de $NiFe_2O_4$ es activa para la OER [102] [106].

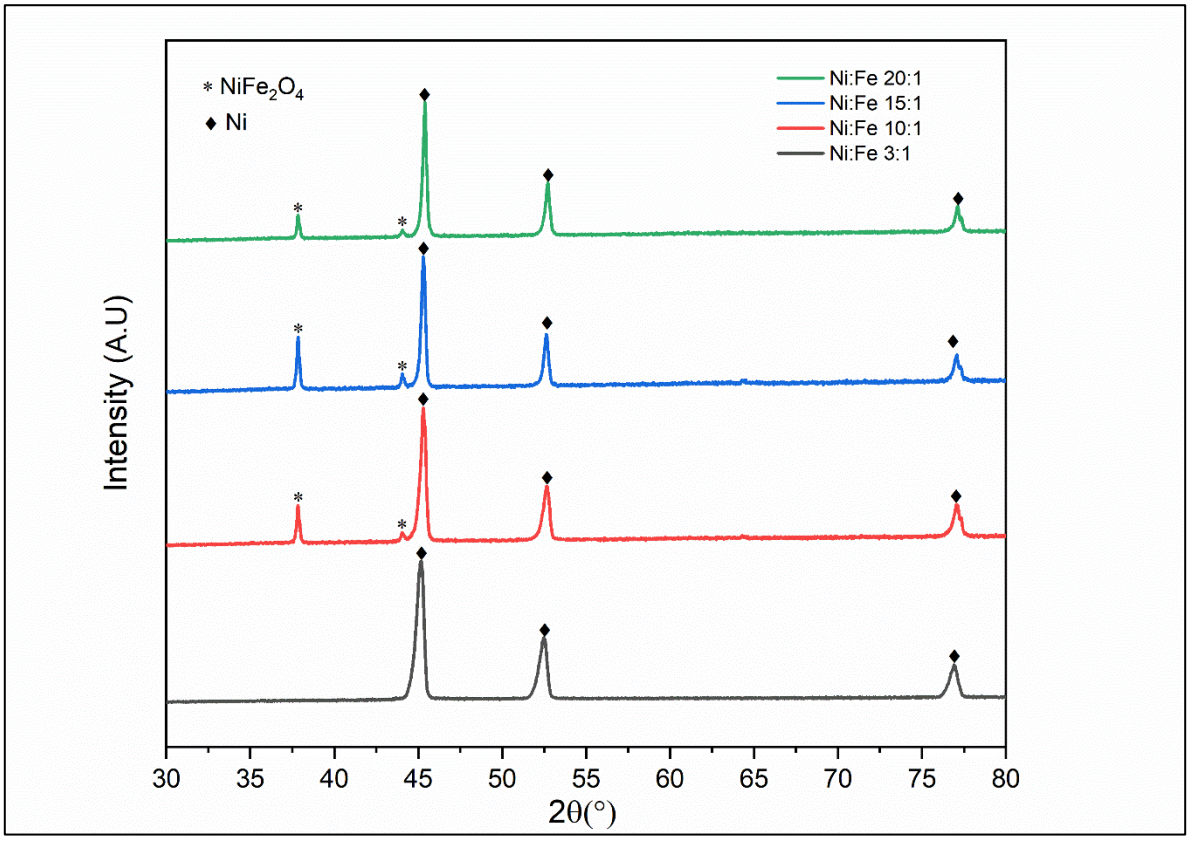


Figura 5. *Patrones DRX para diferentes relaciones de Ni:Fe en el baño en los recubrimientos de NiFe-LDH.*

La espectroscopía Raman se aplica para explorar los cambios químicos y formación de fases o compuestos dados por la electrodeposición de los recubrimientos en el sustrato de espuma de níquel. La **Figura 6** muestra los espectros Raman obtenidos para diferentes proporciones de Ni:Fe, donde se muestran las bandas a 211.1, 279.6 y 684.6 cm^{-1}, que están asociados con

el óxido binario $NiFe_2O_4$ [105] [107]. Estos modos de vibración corresponden a la flexión asimétrica y simétrica del átomo de oxígeno en el enlace Fe-O y al estiramiento simétrico del Fe-O, respectivamente [106]. Las bandas correspondientes a 472.8 y 552.5 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de estiramiento correspondientes al Ni-O del NiFe-LDH [72] [108] [109] [110] [111].

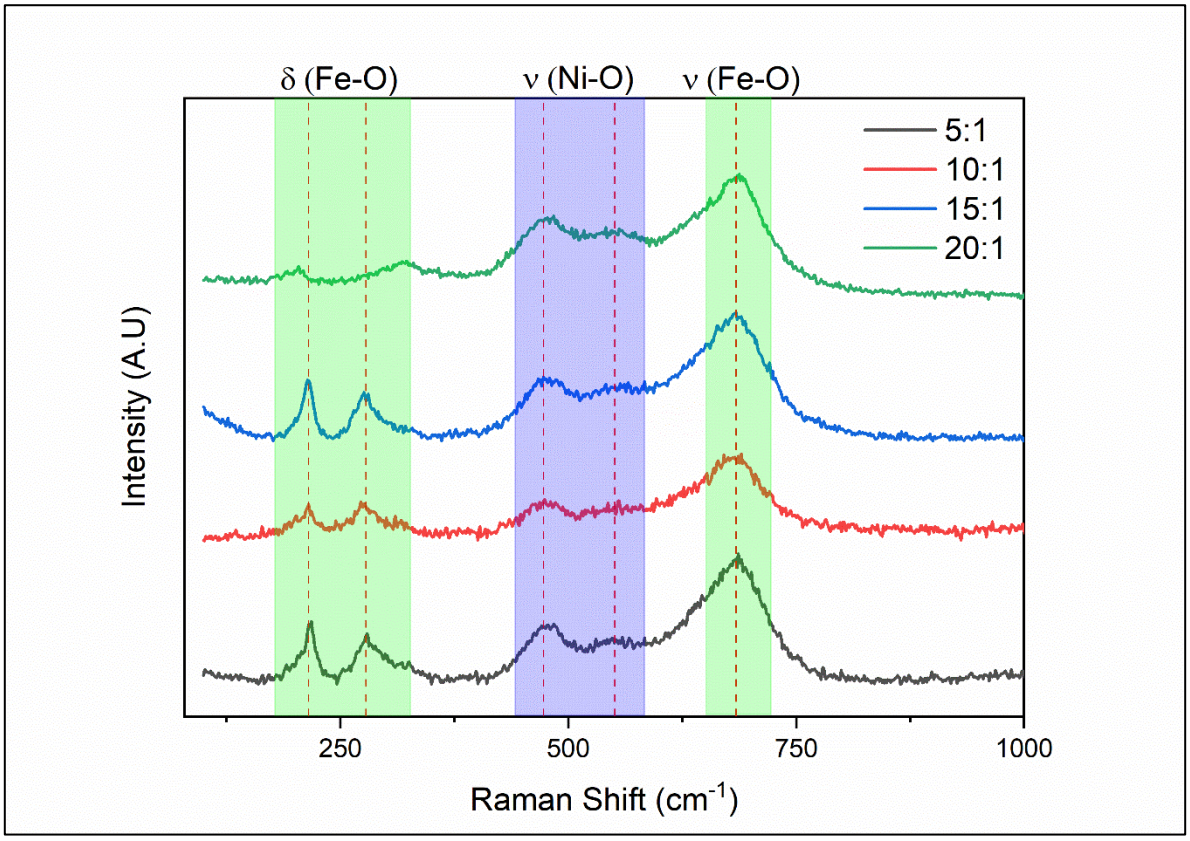


Figura 6. *Espectro Raman para los recubrimientos de NiFe-LDH.*

Para las relaciones de 1:1, 2:1, 3:1 y 4:1, los espectros obtenidos no muestran señales Raman tal como se muestra en **FiguraS.3**. Esto se asocia con el carácter metálico de las muestras evaluadas. En la ***Figura 4***, las imágenes SEM para bajas relaciones de Ni:Fe muestran la superficie expuesta del sustrato sin recubrir.

7.1.2 Evaluaciones electroquímicas

7.1.2.1 Voltametrías de barrido Lineal (LSV)

El desempeño de los materiales electrocatalíticos desarrollados se estudia para la OER en medio alcalino (1M NaOH) por medio de voltametrías de barrido lineal como se muestra en la ***Figura 7***. Es posible observar el efecto que tiene variar la relación de Ni:Fe en el baño de electrodeposición en el desempeño catalítico para la OER, mostrando que a medida que se aumenta dicha relación hay una disminución del sobrepotencial para la reacción OER. Esto se ve con un desplazamiento de las curvas hacía el lado izquierdo obteniendo una mayor densidad de corriente con un menor sobrepotencial aplicado al electrodo para la reacción. Además, se puede ver cómo más allá de una relación de 15:1, el sobrepotencial requerido para la OER aumenta nuevamente. El material electrocatalítico con el mejor desempeño es el obtenido con una relación de Ni:Fe (15:1), obteniéndose sobrepotenciales de 166.81, 223.89 y 244.13 mV para densidades de corriente de 10, 50 y 100 $mAcm^{-2}$. En el caso del sustrato sin recubrimiento, se observaron sobrepotenciales de 328.87, 365.53 y 384.24 mV para densidades de corriente de 10, 50 y 100 $mAcm^{-2}$, respectivamente. Estos valores son significativamente mayores que los obtenidos con cualquiera de los electrodos evaluados con los recubrimientos de NiFe-LDH, lo cual muestra que el material desarrollado provee una mejora en la actividad catalítica del electrodo en la OER. En la **Figura 7c** se observa el comportamiento del sobrepotencial al variar la relación de Ni:Fe, mostrando un valor mínimo en la relación de 15:1, que se replica para las diferentes densidades de corriente (30, 50 y 100 $mAcm^{-2}$). En la ***Tabla 4*** se compara el material desarrollado en este trabajo por el método de electrodeposición con otros materiales de NiFe-LDH fabricados mediante diferentes técnicas, como la hidrotermal, PLAL (Ablación Láser Pulsada en Líquido), solvotermal y

microondas. El método de electrodeposición es un método simple, de bajo costo, que ahorra tiempo y amigable con el medio ambiente [112]. El material NiFe-LDH desarrollado con un mejor rendimiento (Ni: Fe 15:1) exhibe una excelente actividad para la OER con bajos sobrepotenciales anódicos en comparación con otros materiales NiFe-LDH a diferentes densidades de corriente (10, 50 y 100 $mAcm^{-2}$). Además, el material NiFe-LDH (15:1) muestra sobrepotenciales más bajos que los materiales NiFe-LDH dopados con Zn o Co, así como otros materiales modificados como NiFe-LDH Sulfatado y RuO2/NiFe-LDH/NF.

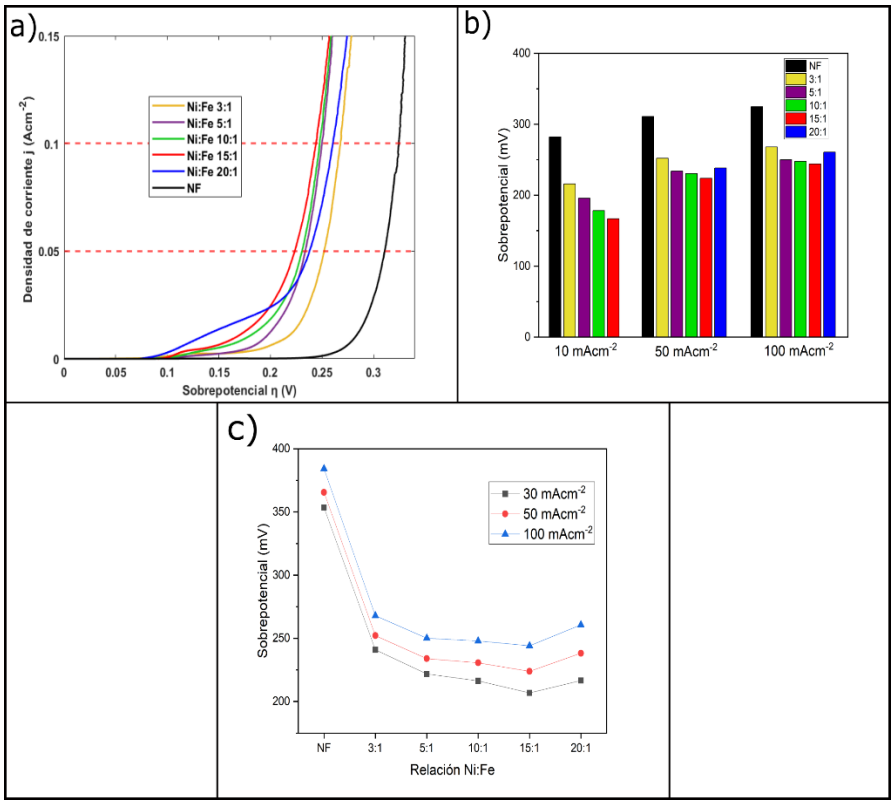


Figura 7. *Resultados de las Voltametrías de barrio lineal del recubrimiento NiFe-LDH/NF para diferentes relaciones de Ni:Fe en el baño a) Evaluación anódica LSV para la OER. b) Sobrepotencial anódico obtenido para la OER (10,50 y 100 $mAcm^{-2}$).c) Comportamiento del sobrepotencial a diferentes densidades de corriente para las diferentes relaciones de Ni: Fe.*

Tabla 4. Comparación del desempeño para la OER de electrocatalizadores basados en NiFe

Material	Method Syntesis	Electrolyte	Overpotential (mV)	Current density ($mAcm^{-2}$)	Reference
NiFe-LDH 15:1	Electrodeposition	1M NaOH	**167**	10	This Work
NiFe-LDH 15:1	Electrodeposition	1M NaOH	**223**	50	This Work
NiFe-LDH 15:1	Electrodeposition	1M NaOH	**244**	100	This Work
Ni_2Fe_1-LDH	Hydrothermal	1M KOH	245	10	[113]
Ni_2Fe_1-LDH	Hydrothermal	1M KOH	295	30	[113]
Zn-NiFe-LDH	Hydrothermal	1M KOH	218	10	[114]
$Co_{1.98}$-NiFe LDH	Solvothermal	1M KOH	266	50	[115]
$Co_{1.98}$-NiFe LDH	Solvothermal	1M KOH	290	100	[115]
NiFe-LDH	Hydrothermal	1M KOH	270	80	[116]
Ni/Fe_3O_4 / NiFe LDH	Hydrothermal	1M KOH	275	20	[117]
NiO/NiFe LDH	PLAL*	1M KOH	205	30	[100]
NiFeZn LDH	Hydrothermal	1M KOH	204	10	[118]
NiFeZn LDH/NF	Hydrothermal	1M KOH	323	100	[119]
Sulfated NiFe LDH	Microwave	1M KOH	288	50	[120]
Sulfated NiFe LDH	Microwave	1M KOH	339	100	[120]
RuO_2/NiFe-LDH/NF	Hydrothermal	1M KOH	226	10	[121]
RuO_2/NiFe-LDH/NF	Hydrothermal	1M KOH	319	50	[121]
PR-NiFe-LDH	Hydrothermal	1M KOH	278	10	[122]
NiFe-LDH/CNTs	Hydrothermal	1M KOH	269	20	[123]

*PLAL(Pulsed Laser Ablation in Liquid)

7.1.2.2 Evaluación de las Pendientes de Tafel

Con el fin de obtener información valiosa sobre la cinética de la reacción OER se lleva a cabo un análisis de pendientes de Tafel. El análisis de pendientes de Tafel, permite obtener información sobre el mecanismo de reacción, el paso limitante de la reacción y la efectividad de los catalizadores para promover la reacción. En la ***Figura 8*** se muestran los resultados del estudio de la cinética de la OER con el material NiFe-LDH, obteniéndose dos pendientes de Tafel para los materiales evaluados, una para bajos sobrepotenciales y otra en altos sobrepotenciales. La presencia de dos pendientes en las curvas de polarización sugiere que es probable que estén ocurriendo dos procesos electroquímicos diferentes por la formación de diferentes especies y pasos que limitan la reacción, durante la polarización anódica a bajos y a altos sobrepotenciales [124] [125].

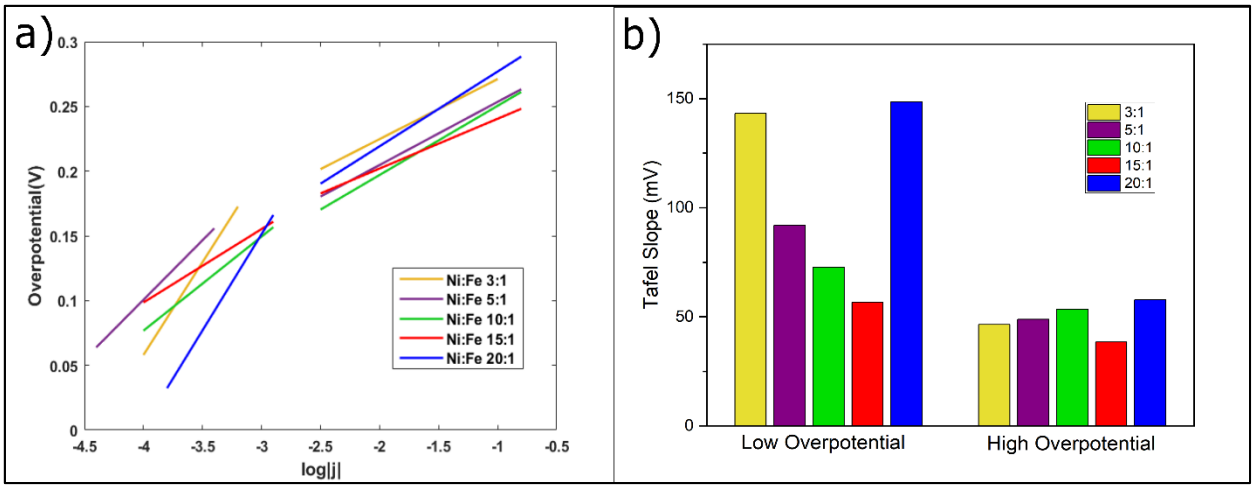


Figura 8. *Diagrama de Tafel de la OER de los electrocatalizadores NiFe-LDH/NF. a) Gráfico de Tafel anódico para NiFe-LDH/NF. b) Variación de las pendientes de Tafel a bajos y altos sobrepotenciales para los recubrimientos a diferentes relaciones de Ni:Fe.*

En la ***Tabla 5*** se presenta el resumen de las pendientes de Tafel para los materiales de NiFeLDH, se puede observar que para una relación de Ni:Fe de 15:1, se obtiene la pendiente

de Tafel más baja con un valor de 56.7 mV para bajos sobrepotenciales y una de 38.5 mV para altos. Al compararse los valores de las pendientes de Tafel obtenidos para el mejor material con los reportados en la literatura para el NiFeLDH se puede ver que oscilan entre 40-50 mV, lo que sugiere que el material desarrollado tiene una buena actividad catalítica para la OER [106] [120] [126] [127].

Tabla 5. *Resumen pendientes de Tafel para bajos y altos sobrepotenciales.*

Tafel slope Low Overpotential		**Tafel slope High Overpotential**	
Sample	Slope	Sample	Slope
3:1	143.3	3:1	46.4
5:1	91.9	5:1	48.8
10:1	72.7	10:1	53.4
15:1	**56.7**	**15:1**	**38.5**
20:1	148.6	20:1	57.7

7.1.2.3 Evaluación del área electroactiva mediante Voltametrías cíclicas (CV)

Comúnmente, una mayor área superficial electroquímicamente activa (ECSA) se asocia con más sitios activos en la interfaz sólido-líquido [113]. La estimación de la capacitancia de la doble capa electroquímica (Cdl) permite evaluar directamente la ECSA relativa de los electrocatalizadores a través de voltametrías cíclicas (CV) [128]. Con el fin de estimar está área electroquímicamente activa para los electrodos desarrollados con el recubrimiento de NiFe-LDH se sigue el procedimiento ya mencionado en la metodología experimental, donde se realizan diferentes voltametrías cíclicas en una región no faradaica a velocidades de barrido entre 10 – 120 mVs^{-1}. En dicha región se establece una relación lineal entre la corriente capacitiva leída entre 0,015 a 0,115 V vs Hg/HgO y la velocidad de barrido del potencial. La pendiente de la línea obtenida es la capacitancia de doble capa de la superficie electrocatalítica. Cabe aclarar que dicho procedimiento solamente se sigue para las muestras

que mostraron presencia del material electrocatalítico. Los resultados obtenidos mediante este método se muestran en la ***Figura 9***.

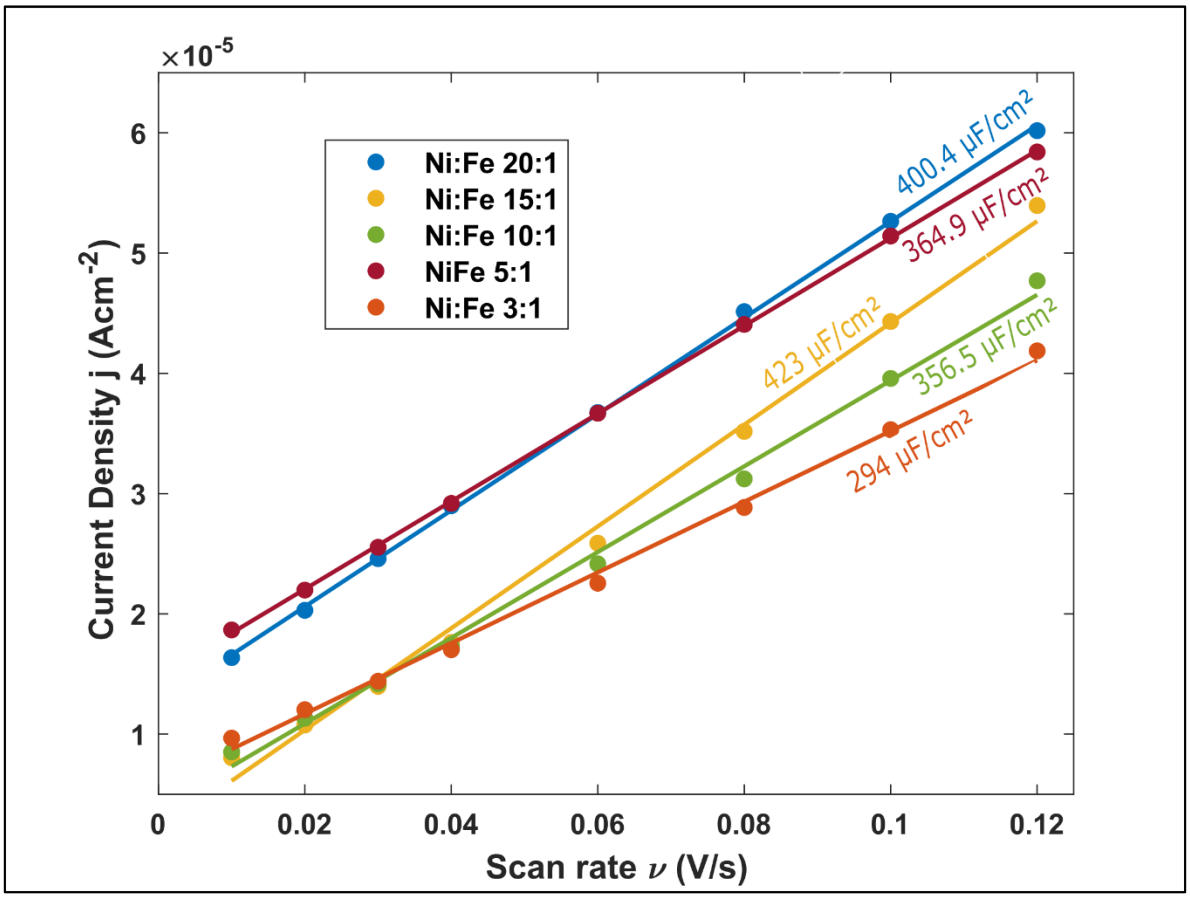


Figura 9. *Capacitancias obtenidas para los materiales de NiFe-LDH/NF*

A partir de los valores de las pendientes obtenidas (*Cdl*) al graficar la corriente capacitiva como función de la velocidad de escaneo y dividiendo por la capacitancia especifica (*Cs*) que representa la capacitancia de un electrodo con una superficie totalmente plana del material electrocatalítico, que para compuestos de Ni-Fe se suele tomar como un valor promedio 40µFcm^{-2} en medio alcalino [81] [90] [104], se obtienen los valores de ECSA mostrados en ***Ecuación 40***

Tabla 6. Adicionalmente, se calcula el factor de rugosidad (*Rf*) como la relación entre el área electroquímicamente activa (*ECSA*) y el área geométrica del electrodo(*GA*).

$$ECSA(cm^2) = \frac{Cdl}{C_s}$$ ***Ecuación 39***

$$R_f = \frac{ECSA}{GA}$$ **Ecuación 40**

Tabla 6. *Resumen de capacitancias, ECSA y R_f.*

Muestra	Cdl(µF)	ECSA (cm^2)	RF
3:1	294	7.35	7.35
5:1	364.9	9.12	9.1225
10:1	356.5	8.91	8.9125
15:1	423	10.58	10.575
20:1	400.4	10.01	10.01

Teniendo en cuenta estos valores de ECSA, coincide que el material con el mejor desempeño mostrado para las voltametrías de barrido lineal (Ni:Fe 15:1), presenta el mayor valor de ECSA, lo que conlleva que presenta una mayor cantidad de sitios catalíticos activos para la reacción OER, haciendo que esto se vea evidenciado con su excelente desempeño. Además, el factor de rugosidad (R_f) muestra que el electrodo con una relación de 15:1 presenta un área electroquímicamente activa que es 10 veces mayor al área geométrica del electrodo de trabajo, lo cual está asociado con las diferentes estructuras e irregularidades que se forman sobre la espuma debido a deposición del material catalítico.

7.1.2.4 Evaluación de la estabilidad de los recubrimientos electrocatalíticos mediante Cronopotenciometrías

Con el fin de verificar la estabilidad de los materiales que muestran mejor desempeño en las pruebas de voltametría de barrido lineal, se realizaron cronopotenciometrías a condiciones de operación de un electrolizador convencional, utilizando una alta densidad de corriente de |400|$mAcm^{-2}$ por un tiempo prolongado de operación de 25 horas.

Se puede observar en la ***Figura 10*** que en general todos los recubrimientos obtenidos presentan buena estabilidad en su respuesta electroquímica. No obstante, el material que presenta el mejor desempeño en la prueba de estabilidad por 25 horas es el Ni:Fe (15:1) con un sobrepotencial más bajo, entre 300-320 mV. Esto se esperaba ya que había presentado el mejor desempeño mediante las LSV y se había encontrado que este electrodo tenía una mayor superficie catalítica de acuerdo con los resultados de la ECSA.

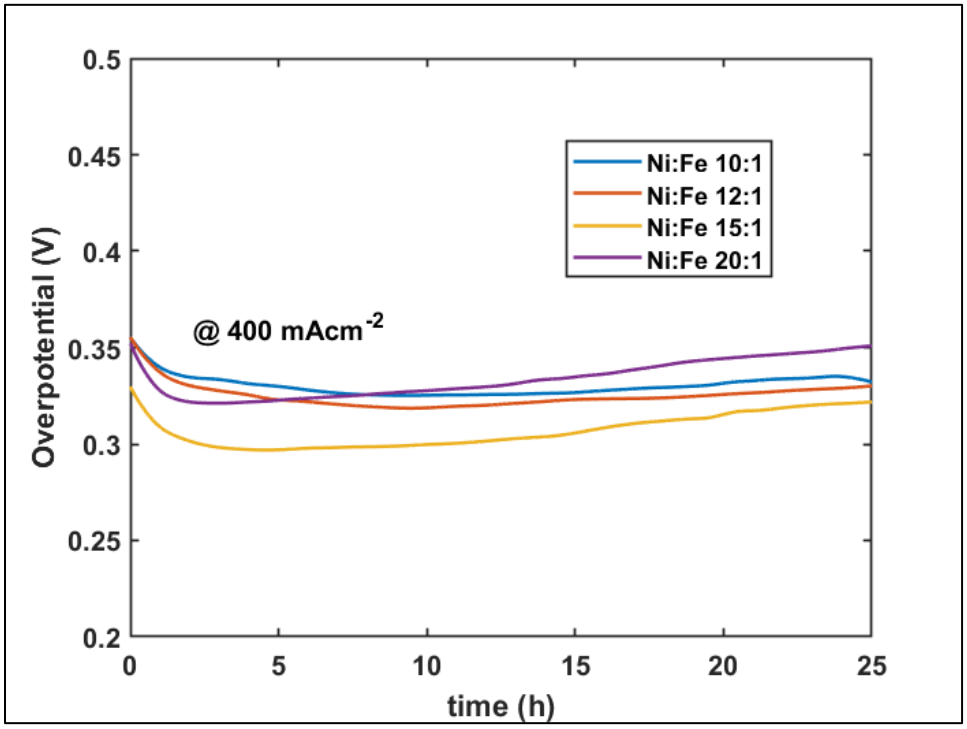


Figura 10. *Estabilidad comparativa de los mejores materiales de NiFe-LDH/NF*

En general el comportamiento de los materiales (10:1,12:1 y 15:1) muestra que después de 5 horas de estar sometidos a una alta densidad de corriente, se alcanza un valor bastante estable en el tiempo debido a que el sobrepotencial varía solamente entre 10 – 20 mV aproximadamente durante las 20 horas siguientes. En la ***Tabla 7*** se presentan valores promedios del sobrepotencial para diferentes tiempos, tomando los valores de sobrepotencial

una hora por encima y una hora por debajo del tiempo reportado para los casos de 5,10,15 y 20 horas, para el tiempo de 0 y 25 horas se toma la primera y última hora respectivamente.

Tabla 7. *Valores promedio de sobrepotencial para diferentes tiempos.*

	η (mV) (@400 mA/cm^2)					
Tiempo(h)	**0**	**5**	**10**	**15**	**20**	**25**
Ni:Fe (10:1)	351.18	331.33	324.83	325.93	332.63	332.24
Ni:Fe (12:1)	350.22	323.22	318.92	323.52	325.22	329.52
Ni:Fe (15:1)	329.36	297.26	301.17	306.36	314.86	320.76
Ni:Fe (20:1)	336.34	320.94	325.84	331.14	343.74	351.24

Nota: Los valores reportados en la tabla son promedio.

Los diferentes materiales mostraron que luego de las 25 horas de polarización, se tenía un mejor desempeño para la OER, esto se evidenció al comparar una voltametría de barrido lineal a 0 h y posteriormente a las 25 horas como se muestra en la **Figura 11**, donde se tiene una reducción de aproximadamente 10mV en el sobrepotencial anódico. Esto se asocia a los posibles cambios morfológicos y estructurales que puede sufrir el recubrimiento catalítico por la polarización anódica, debido a que se pueden formar otras especies que promueven la OER. Esto se confirma al realizarle SEM a las muestras que fueron evaluadas mediante la prueba de estabilidad. En la **Figura 12** se puede observar que hay un cambio en la superficie del recubrimiento, el cual se puede asociar con la aparición de especies de oxihidróxidos de NiFe, formadas durante la polarización [103] [129] [130]. Adicionalmente, es posible notar que no hay disolución del recubrimiento confirmándose la buena resistencia que presentan estos materiales a un medio altamente alcalino. Mediante EDX se obtiene información de la composición química elemental superficial para las muestras sometidas a la estabilidad, esto se reporta en la ***Tabla 8*** , donde es posible ver que los recubrimientos están formados principalmente por Ni, Fe y O. Los espectros EDX asociados se pueden encontrar en la **FiguraS.5** junto a la imagen SEM de la zona en la que obtiene la información.

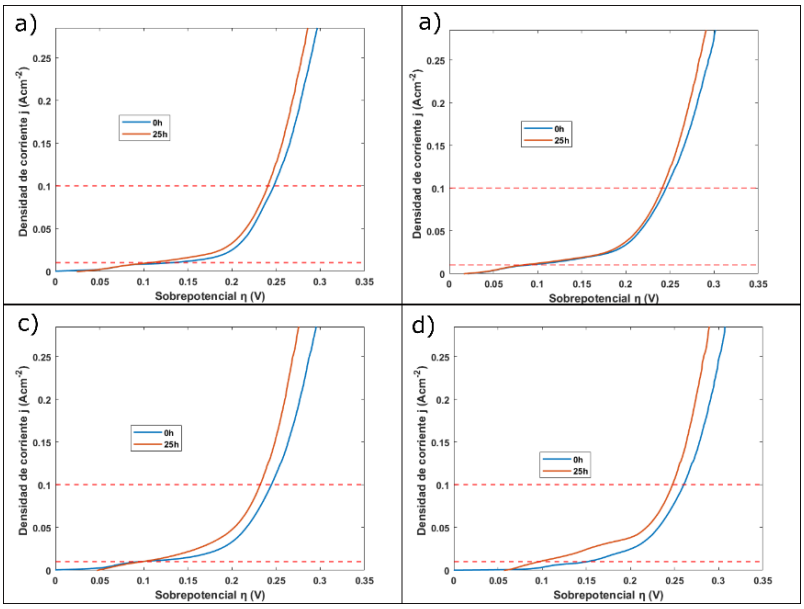


Figura 11. *LSV para 0 y 25 horas de estabilidad a 400 mAcm^{-2}. a) Ni:Fe 10:1. b) Ni:Fe 12:1. c) Ni:Fe 15:1. d) Ni:Fe 20:1*

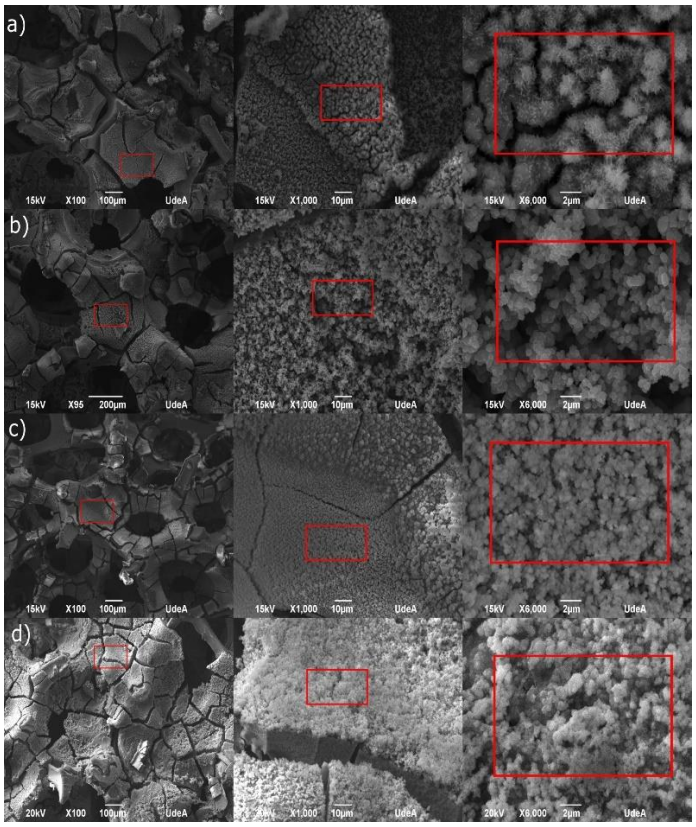


Figura 12. *SEM a diferentes aumentos(100x,1000x y 6000x) luego de 25 horas de estabilidad a 400 mAcm^{-2}. a) Ni:Fe 10:1. b) Ni:Fe 12:1. c) Ni:Fe 15:1. d) Ni:Fe 20:1*

Tabla 8. *Resultados EDX posteriormente a la estabilidad.*

Muestra	Ni (at.%)	Fe(at.%)	O(at.%)
10:1	7.13	33.07	59.8
12:1	4.9	31.81	63.29
15:1	4.75	33.88	61.37
20:1	11.15	20.02	68.83

El cambio de electrolito afecta el rendimiento del electrodo y la reacción general de electrólisis [131]. Para la electrólisis de agua alcalina, el electrolito más utilizado es una solución de hidróxido de potasio con una concentración típica entre 20-30% en peso debido a su alta conductividad específica en las condiciones de funcionamiento típicas de un electrolizador alcalino [132]. Sin embargo, una alternativa más barata es el hidróxido de sodio, un electrolito con una conductividad específica más baja, en comparación con el KOH [133]. Se realizó una prueba de estabilidad de alta duración para el material que mostró el mejor desempeño, comparándose el cambio de electrolito NaOH 1M por KOH 1M. Los resultados de esta prueba se muestran en la ***Figura 13***, donde es posible observar el efecto de la conductividad del electrolito en el valor de sobrepotencial , para un electrolito más conductivo se espera que pueda facilitar la transferencia de carga en la interfaz electrodo/electrolito mejorando así la reacción OER. Además, otros estudios mencionan que existe una influencia directa de los cationes metálicos alcalinos sobre la OER, donde se ha concluido que cationes más grandes con menor energía de hidratación pueden generar un mayor acceso de los reactivos a los sitios activos, mejorando la cinética de la OER al alterar favorablemente la energía de adsorción y mejorando además la velocidad de formación de intermediarios clave de la reacción [134] [135] [136] [137]. Cuando se utiliza 1M KOH como electrolito, el electrodo de Ni-Fe puede alcanzar un sobrepotencial más bajo en comparación

con el electrolito de NaOH 1M a 400 $mAcm^{-2}$. El electrodo en el electrolito 1M KOH produjo sobrepotenciales que oscilaron entre 250 - 270 mV, mientras que el electrodo en el electrolito NaOH 1M produjo sobrepotenciales que oscilaron entre 300 - 320 mV. Además, cuando los electrodos se evalúan mediante una LSV antes y después de la polarización a alta densidad de corriente durante 80 horas en cada electrolito, no hay evidencia de pérdida de rendimiento del material, como se muestra en la ***Figura 14***. Los espectros Raman de la ***Figura 15***, obtenidos después de 80 horas de polarización anódica continua, muestran dos bandas a 467 y 544 cm^{-1}, correspondientes a la formación de oxihidróxidos de níquel [108] [138] [139]. Estos resultados demuestran el rendimiento catalítico estable del material desarrollado después de 80 horas de polarización continua en un ambiente alcalino.

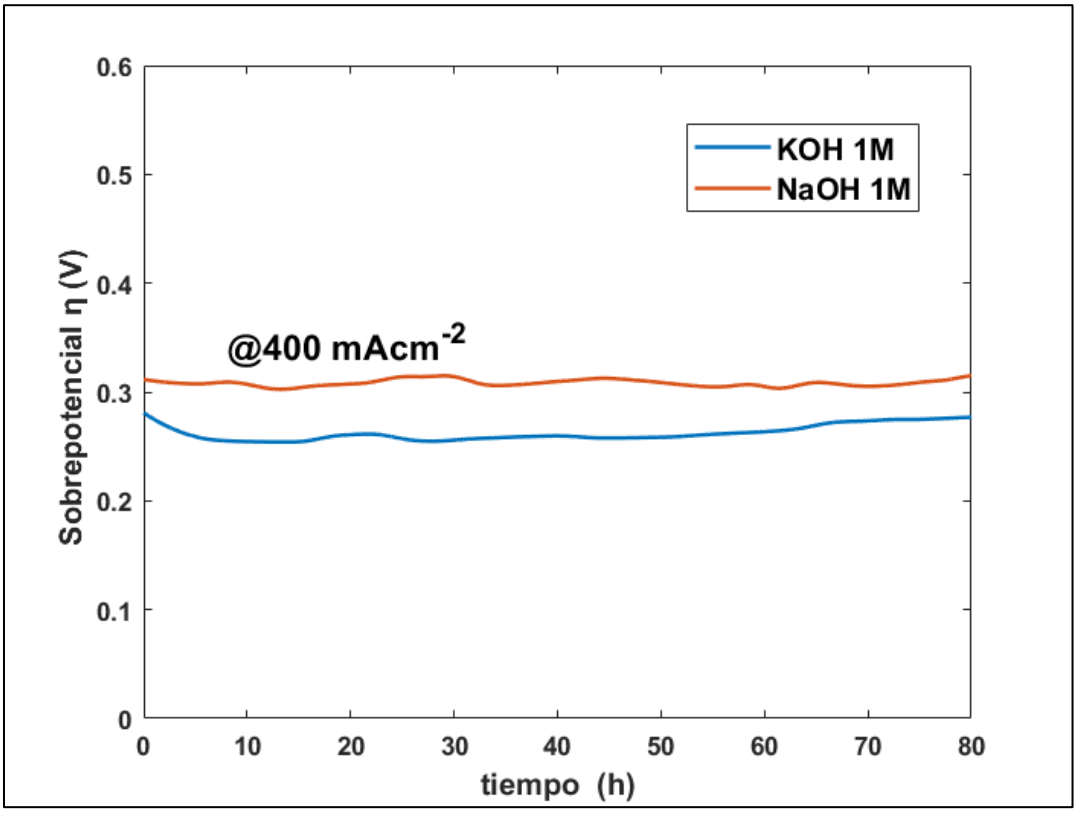


Figura 13*. Estabilidad anódica a 400 $mAcm^{-2}$ por 80 horas para el material Ni:Fe 15:1 en NaOH 1M y KOH 1M*

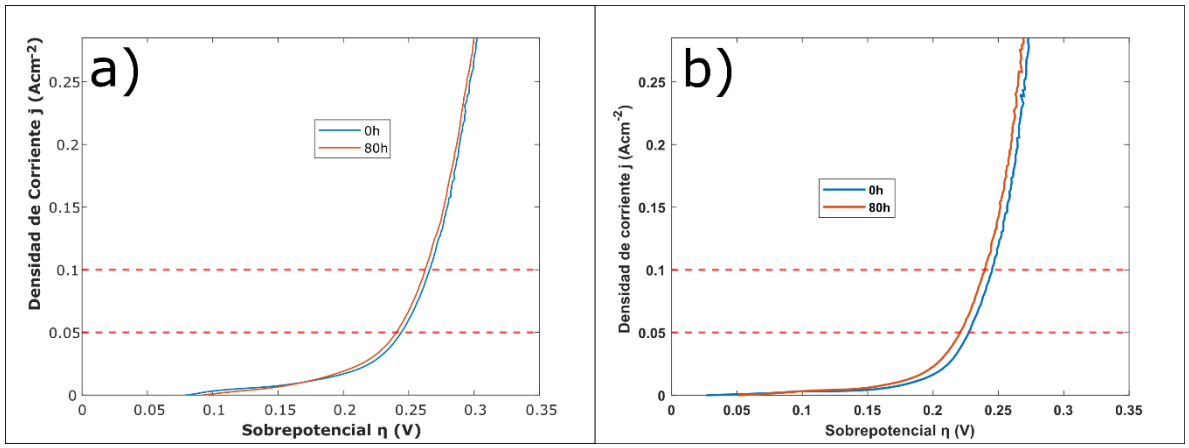


Figura 14. *Resultados de las LSV para el material Ni:Fe 15:1 durante 0 y 80 horas después de la cronopotenciometría a 400 mAcm^{-2}. a) 1M de NaOH. b) 1M KOH*

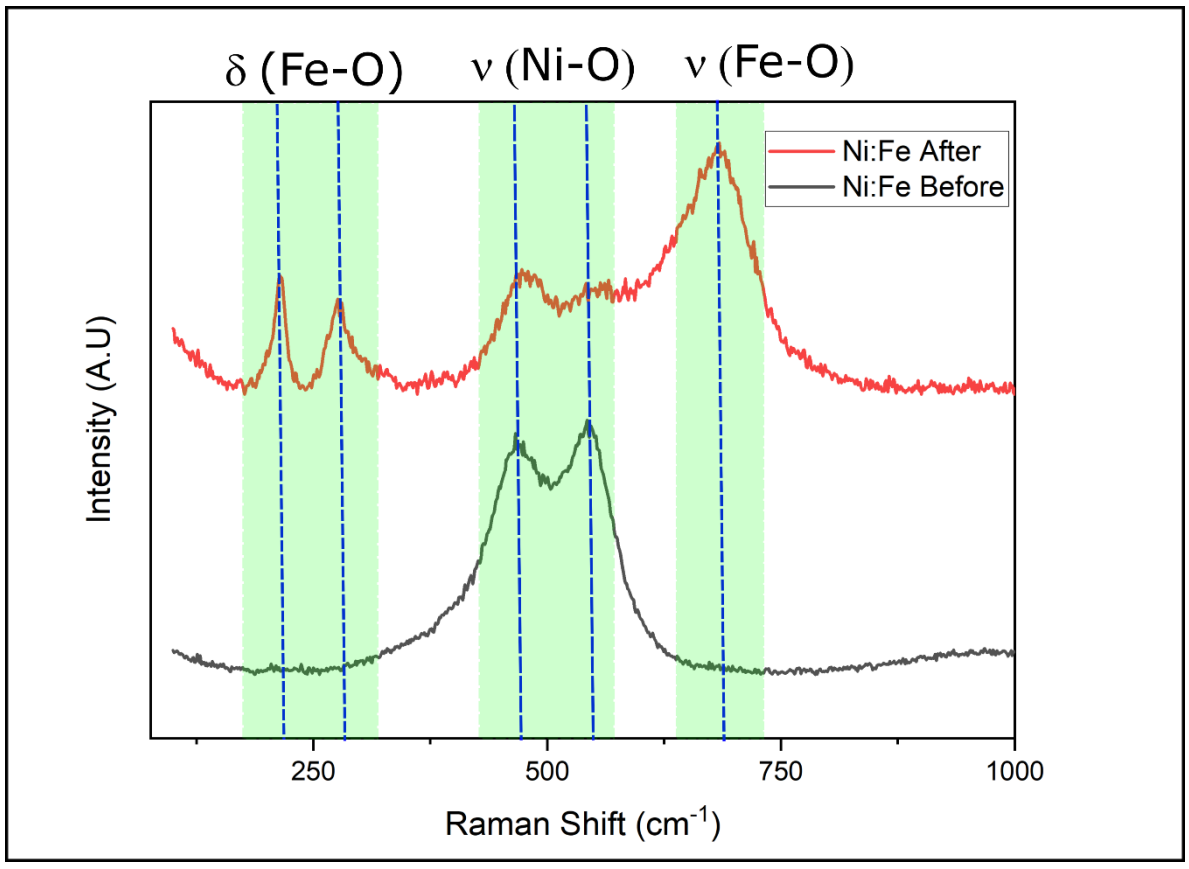


Figura 15. *Espectros Raman obtenidos antes y después de 80 h de polarización continua a 400 mAcm^{-2} para el material Ni:Fe 15:1.*

7.1.2.5 Evaluación de las propiedades electrocatalíticas de los recubrimientos mediante Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Para estudiar los fenómenos que suceden en la interfaz electrodo/electrolito se hicieron medidas de impedancia electroquímica para los sistemas de NiFe desarrollados con relaciones de 10:1, 12:1 , 15:1 y 20:1, con el fin de comparar parámetros como lo es la resistencia a la transferencia de carga, la cual da información de cómo es la velocidad de transferencia de carga de los recubrimientos y puede sugerir que uno de los materiales presenta mejores propiedades catalíticas que mejoran el desempeño del electrodo en la OER. En la ***Figura 16*** se presentan los diagramas de Nyquist para los diferentes materiales de NiFe evaluados con un sobrepotencial anódico de 0.665 V vs SHE.

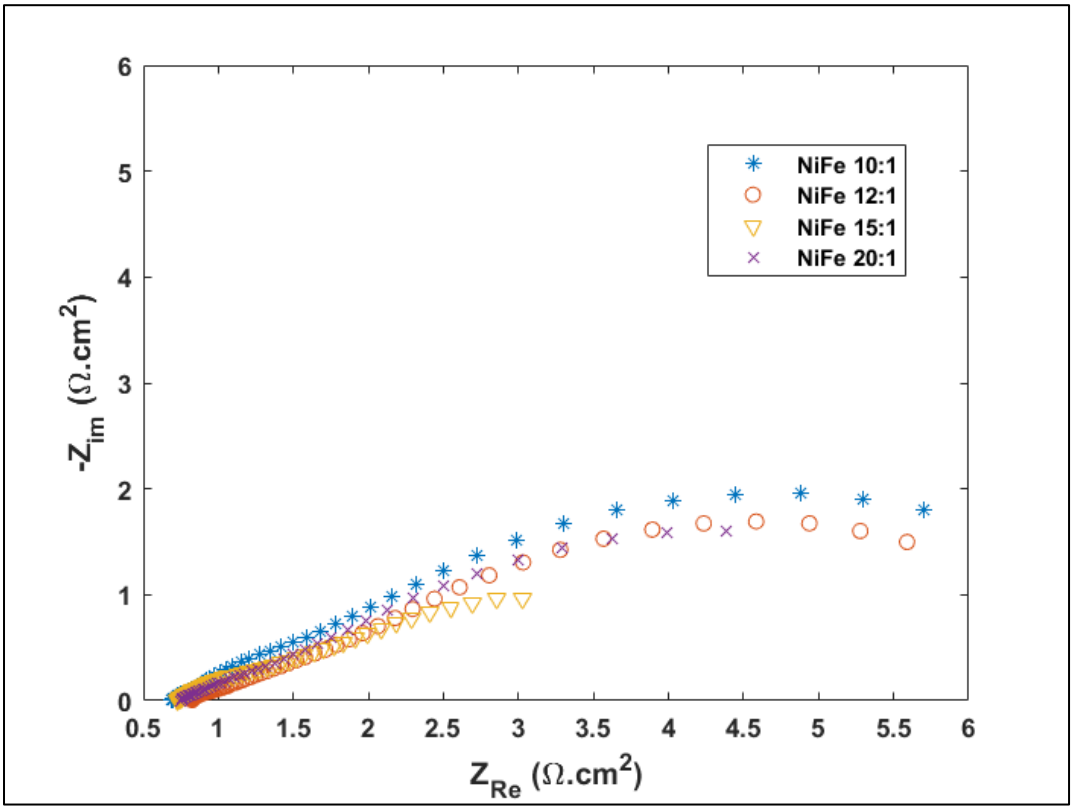


Figura 16*. Diagrama de Nyquist para los materiales de NiFe para relaciones de 10:1,12:1,15:1 y 20:1 con un sobrepotencial anódico de 0.665 V vs SHE.*

Los diagramas de Nyquist son representados mediante el circuito eléctrico mostrado en la ***Figura 17*** donde R_s la resistencia óhmica , R_t la resistencia a la transferencia de carga a través de la interfaz electrodo/electrolito , CPE_{dl} representa la pseudo-capacitancia de doble capa mediante un CPE, R_a y CPE_a la resistencia y pseudo-capacitancia relacionadas con las limitaciones de adsorción, desorción y transferencia de masa de las especies adsorbidas en el electrodo de trabajo [124] [140] [141].

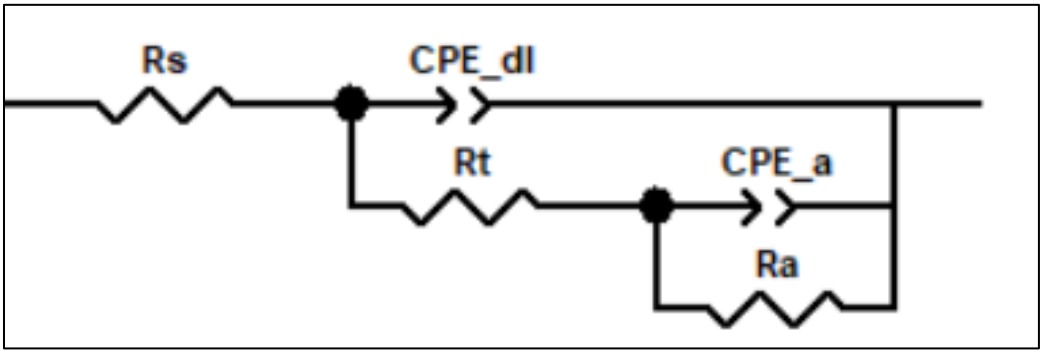


Figura 17*. Circuito equivalente empleado para la representación de los diagramas de Nyquist para las diferentes relaciones de Ni:Fe*

Los resultados de la

Tabla 9 muestran que el recubrimiento de NiFe 15:1 presenta la menor resistencia a la transferencia de carga, por lo que se espera que la velocidad a la que se da la transferencia de carga para la OER sea más rápida [126]. Indicando entonces que este catalizador presenta una mayor actividad catalítica en comparación con los demás electrocatalizadores preparados. Esto concuerda con lo encontrado en la estimación de las pendientes de Tafel, donde este material presenta la menor de las pendientes de Tafel para la OER para bajos y altos sobrepotenciales. Adicionalmente, la capacitancia de doble capa efectiva estimada

mediante EIS para el material de NiFe 15:1 es la mayor , lo que es acorde a lo obtenido por el método usado mediante voltametrías cíclicas.

Tabla 9. *Resultados obtenidos a partir del circuito equivalente para el ajuste del diagrama de Nyquist para las diferentes relaciones.*

Relación	Rs ($\Omega.cm^2$)	Rt ($\Omega.cm2$)	Ra ($\Omega.cm^2$)	Ca ($mF.cm^{-2}$)	Cdl ($mF.cm^{-2}$)
Ni:Fe 10:1	0.68	3.640	4.75	33.395	406.761
Ni:Fe 12:1	0.74	1.918	6.99	38.946	343.882
Ni:Fe 15:1	0.72	0.975	4.22	53.212	1528.564
Ni:Fe 20:1	0.74	2.036	6.50	40.371	387.566

7.1.2.6 Evaluación de los recubrimientos electrocatalíticos a alta presión y temperatura (HTP)

Habiendo seleccionado el recubrimiento catalítico de NiFeLDH 15:1 que mostró el mejor desempeño para la OER, se realizaron evaluaciones a condiciones de presión y temperatura superiores a la del ambiente. Esto con el fin de verificar y estudiar el comportamiento del electrodo para la OER en condiciones más cercanas a las de operación de un electrolizador comercial. Esta evaluación se lleva a cabo en un autoclave de hastelloy, como se describió en la metodología experimental. En la ***Figura 18*** se muestran los resultados obtenidos para las evaluaciones anódicas realizadas para presiones entre 1 – 8 bar y temperaturas que variaron entre 30 – 80°C. Se observó que el aumento de la presión y de la temperatura favoreció la actividad electrocatalítica de los electrodos, consiguiéndose reducciones significativas de sobrepotencial para la reacción OER. El efecto del aumento de temperatura en la reducción del sobrepotencial OER es mayor que el efecto del aumento de presión en el sistema. En la

Tabla 10 se resumen los resultados de las LSV para las diferentes condiciones de presión a una temperatura de 80°C. Es posible observar que, en el caso de la evaluación a 8 bar y temperatura de 80°C, se obtiene los menores sobrepotenciales anódicos para las diferentes densidades de corrientes mostradas en la

Tabla 10. Esto se explica teniendo en cuenta que un aumento en la presión hace que se tenga un voltaje de celda reversible mayor, sin embargo, tanto el sobrepotencial de activación anódico y el sobrepotencial por caída óhmica disminuyen, debido a que al aumentar la presión se da una reducción del tamaño de las burbujas formadas sobre el electrodo. Por lo tanto, se tendrá un menor apantallamiento del área electroactiva por la burbujas que se generan continuamente, lo que favorece la actividad electrocatalítica de la superficie del electrodo para la reacción OER [142].

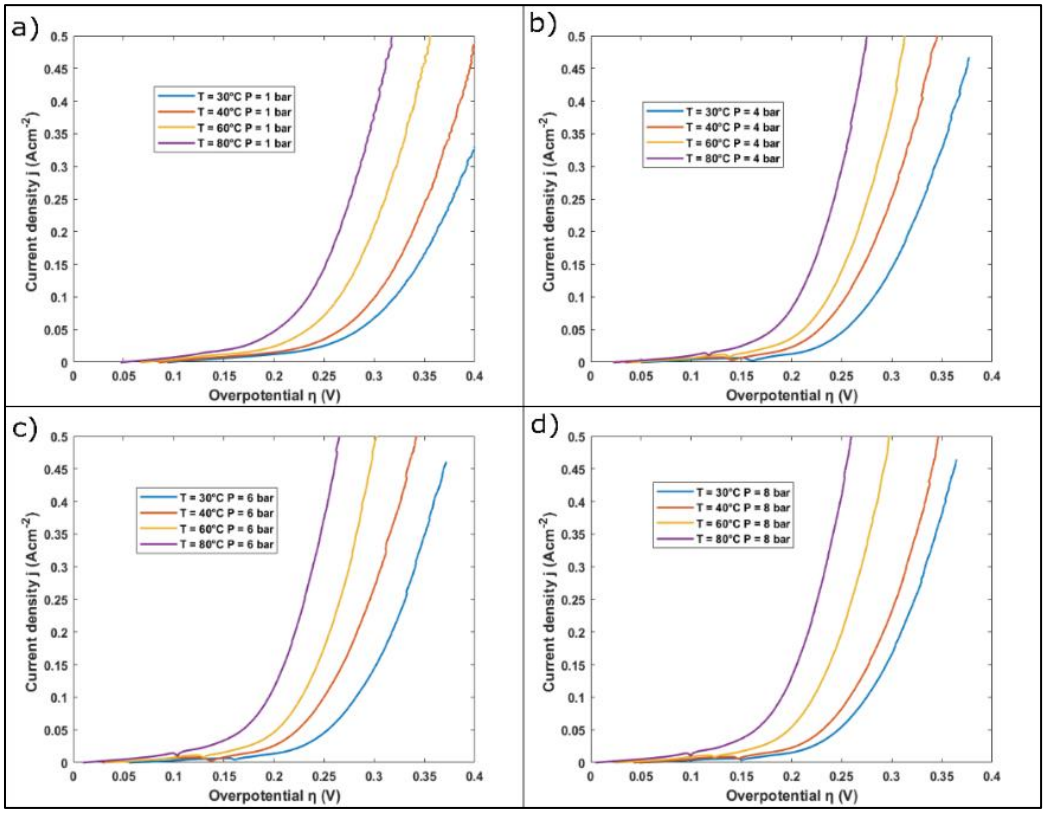


***Figura 18**. LSV anódicas para diferentes presiones y temperaturas para el material NiFeLDH 15:1*

***Tabla 10.** Resumen de sobrepotenciales para las diferentes presiones evaluadas y temperatura de 80°C*

	Sobrepotencial (mV)			
	T = 80°C			
Densidad de corriente ($mAcm^{-2}$)	**1 bar**	**4 bar**	**6 bar**	**8 bar**
100	234.21	207.28	195.08	190.63
200	264.98	232.92	220.87	217.08
400	303.25	263.98	253.7	248.70

Adicionalmente, se realizó una prueba de estabilidad del electrodo a las condiciones más extremas de presión y temperatura evaluadas (8 bar y 80 °C) para la OER, polarizando a una corriente de $400mAcm^{-2}$ por 25 h. Antes y después de la prueba de estabilidad se ejecutaron medidas de LSV para verificar si el electrodo conservaba su actividad catalítica para la reacción OER, los resultados de cronopotenciometría y LSV se presentan en la ***Figura 19***.

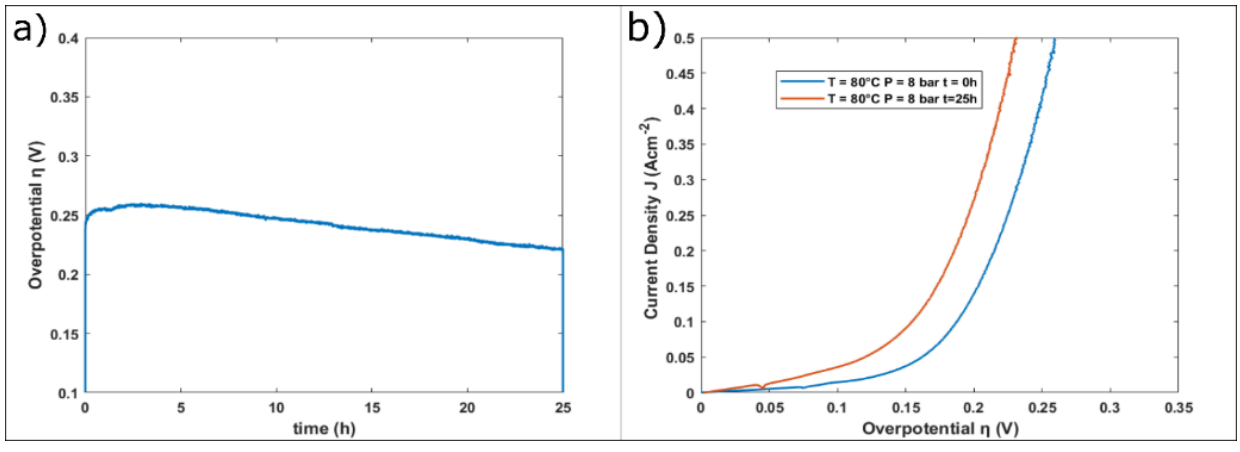


***Figura 19**. Estabilidad anódica a $400mAcm^{-2}$ para el material NiFeLDH 15:1 a condiciones de 80°C y 8 bar. a) Estabilidad anódica $400mAcm^{-2}$.b) LSV a 0 y 25 horas*

Durante la evaluación del electrodo con el recubrimiento de NiFeLDH 15:1 en la prueba de estabilidad a condiciones de alta presión y temperatura se observa que hay una reducción del sobrepotencial a medida que se aumenta el tiempo de evaluación (***Figura 19(a)***), pasando de un valor de 250 mV en las primeras 5 horas, hasta un valor 225 mV aproximadamente al finalizar la prueba, mostrando que el material tiene un excelente desempeño. Adicionalmente, no se ven fluctuaciones en la densidad de corriente por efecto de acumulación de burbujas, por lo que se puede atribuir esto al efecto de la presión sobre el tamaño de la burbuja y que hay una buena liberación de estás. Es posible observar que posterior a la cronopotenciometría anódica a una alta densidad de corriente (400mAcm^{-2}) por 25 horas continuas bajo condiciones de presión y temperatura superiores a las ambientales (8 bar y 80°C), el material conserva sus propiedades catalíticas y esto se ve reflejado en la ***Figura 19*****(b)** , donde se puede observar un mejor desempeño posterior a la evaluación. Los datos de sobrepotencial anódico, antes y después de la prueba de estabilidad, para densidades de corriente de 100, 200 y 400 mAcm^{-2}, se presentan en la ***Tabla 11***. Se observó una disminución del sobrepotencial de polarización al finalizar la prueba de estabilidad. Indicando que el recubrimiento se vuelve más electrocatalítico durante la polarización anódica para la evolución de oxígeno. Esto probablemente debido a la transformación de los compuestos que constituyen el recubrimiento catalítico en fases más activas y estables, como lo son los oxi-hidróxidos de Ni y Fe, tal como se presentó en la ***Figura 15*** para el caso de la evaluación de larga duración por 80 h. La formación de estas especies ya se ha evidenciado en anteriores investigaciones [143] [144]. En la ***Figura 20*** se muestran micrografías SEM a diferentes aumentos para el material evaluado posterior a la prueba de estabilidad. Es posible observar que el recubrimiento no sufre desprendimiento o disolución en el medio. También se observa que el recubrimiento conserva la estructura de placas o láminas. En la imagen

correspondiente al aumento de x6000 se puede verificar que hay formación de especies en la superficie de la placa del material, a lo cual se le puede atribuir la mejora del desempeño del material posterior a la prueba de estabilidad. Con el fin de verificar la composición química elemental superficial posterior a la prueba de estabilidad, se realiza EDX. En la ***Tabla 12*** se presentan los resultados obtenidos para el análisis EDX del electrodo de NiFeLDH 15:1. Se observa que el recubrimiento catalítico está compuesto principalmente por Ni, Fe y O. Además, se muestra que hay un 1% de sodio, lo cual se atribuye a residuos del electrolito de trabajo utilizado durante la prueba de estabilidad y que permanece en el electrodo después de la evaluación. Al comparar la composición química elemental superficial obtenida luego de la cronopotenciometría (***Tabla 12***) y la reportada en la ***Tabla 3***, se observa que no hay diferencias significativas respecto al material original antes de la prueba de estabilidad.

Tabla 11. *Resumen de sobrepotenciales para diferentes densidades de corriente 100,200 y 400 mAcm^{-2} para 0 y 25 horas.*

	Sobrepotencial (mV)	
Densidad de corriente (mAcm^{-2})	**0h**	**25h**
100	187.61	154.76
200	214.55	185.7
400	247.75	218.5

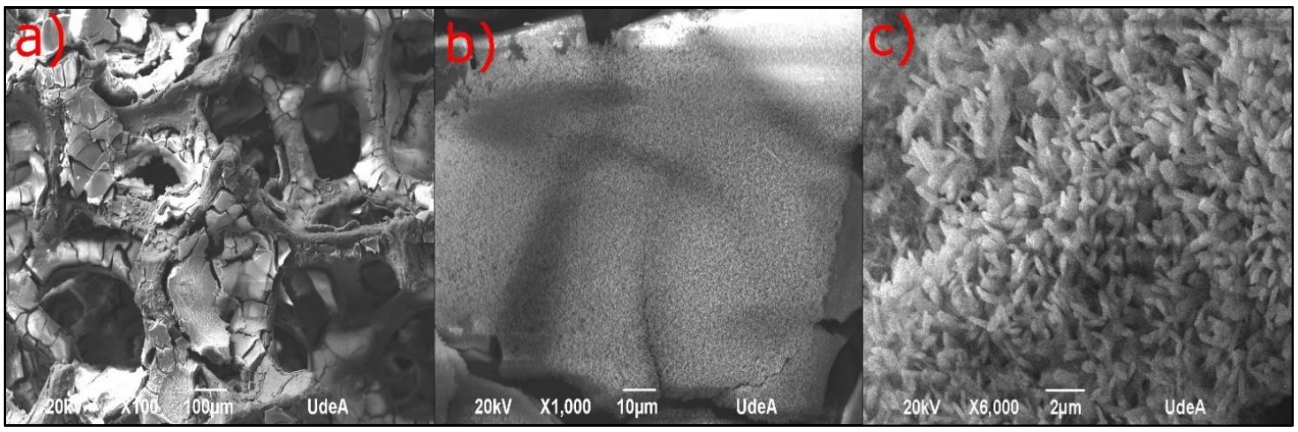


***Figura 20**. Micrografías SEM a diferentes aumentos posterior a prueba de estabilidad HTP del material NiFeLDH 15:1. a) x100 . b) x1000. c) x6000*

***Tabla 12.** Resultados EDX después de estabilidad anódica a condiciones de 8 bar y 80°C para el material NiFeLDH 15:1*

Muestra	Ni (at.%)	Fe(at.%)	O(at.%)	Na(at.%)
NiFeLDH 15:1	11.81	31.27	55.8	1.12

7.2 Evaluación del recubrimiento NiFe-HC (Alta Corriente)

Antes de realizarle modificaciones a este material basado en NiFe con la adición de partículas y dopaje con otros materiales, el material NiFe fue obtenido a 3 densidades de corriente relativamente altas (1.5 , 2 y 2.5 Acm^{-2}). Esto se realizó con el objetivo de inducir modificaciones en la estructura del material NiFe y por ende en su actividad electrocatalítica. Una alta densidad de corriente catódica es propicia para la formación de nuevos núcleos, formando así granos metálicos que proporcionan abundantes bordes y sitios catalíticos activos en la estructura de la espuma, lo que mejora el desempeño electroquímico del electrodo [81] [82]. Posteriormente, se seleccionaría el material con el mejor desempeño para las reacciones HER y OER. Al evaluar los electrodos mediante LSV tanto en la zona catódica y anódica, se obtienen los resultados mostrados en la ***Figura 21***, donde se puede observar que el material depositado con una densidad de corriente de 2.5 Acm^{-2} muestra el mejor desempeño para ambas reacciones, por lo que se define está densidad de corriente para seguir el estudio de este material y las modificaciones que se le realizarán.

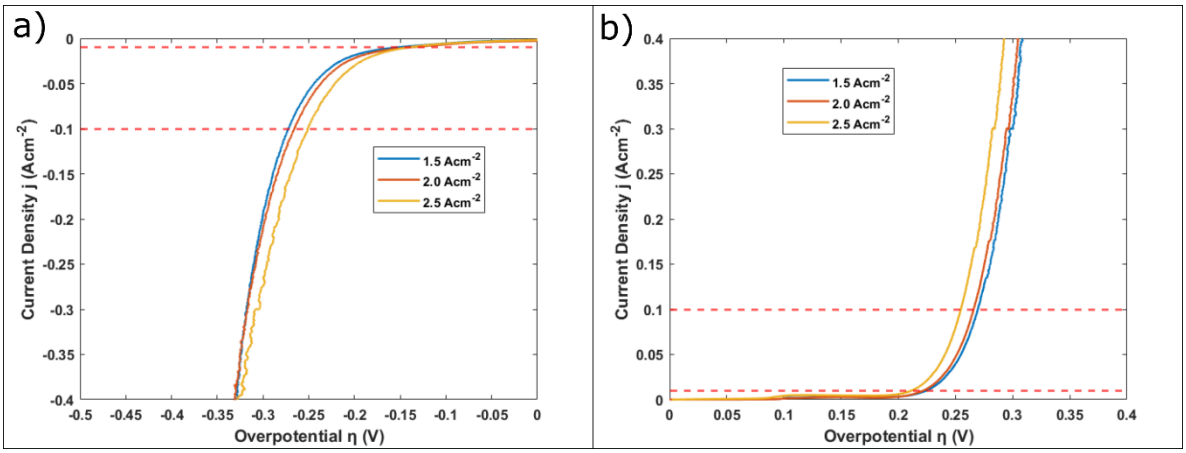


Figura 21. *Comparación LSV para el material NiFe-HC 1.5, 2 y 2.5 Acm^{-2}. a) Evaluación Catódica. b) Evaluación Anódica.*

En la ***Tabla 13*** se resumen los sobrepotenciales catódicos y anódicos para los diferentes recubrimientos de NiFe de alta corriente. Se observa que se tienen sobrepotenciales similares para la semicelda catódica y anódica para una densidad de corriente de 100mAcm^{-2}, mostrando que este electrodo presenta características bifuncionales, mostrando buena actividad tanto para la reacción catódica como para la anódica. El recubrimiento con los menores sobrepotenciales anódicos y catódicos es el obtenido a una alta corriente de 2.5 Acm^{-2}.

Tabla 13. *Resumen de resultados LSV catódicas y anódicas para NiFe-HC*

	Sobrepotencial Catódico (mV)			**Sobrepotencial Anódico (mV)**		
Muestra	**|30mAcm^{-2}|**	**|50mAcm^{-2}|**	**|100mAcm^{-2}|**	**|30mAcm^{-2}|**	**|50mAcm^{-2}|**	**|100mAcm^{-2}|**
NiFe-1.5	-223.57	-244.47	-272.24	244.56	254.78	269.64
NiFe-2	-216.04	-236.7	-266.02	241.16	251.57	265.85
NiFe-2.5	**-199.9**	**-221.324**	**-251.35**	**231.41**	**241.18**	**254.78**

7.3 Evaluación del recubrimiento NiFe/CuB

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, se escogió el recubrimiento obtenido a 2.5 Acm^{-2} para incorporarle partículas de CuB con el fin de mejorar su actividad electrocatalítica para la reacción catódica. Esto, partiendo de la experiencia previa del grupo CIDEMAT, en donde se ha usado este material para mejorar el desempeño para la HER. Para ello se define que la concentración de partículas en la solución debe ser menor a $< 2gL^{-1}$ con el fin de que no se formen recubrimientos con estructuras fibrosas sobre el electrodo, dado que presentan muy baja adherencia y fácilmente se desprenden del electrodo. Sin embargo, incluso teniendo esto en cuenta al momento de fabricar los electrodos con cantidades de 25, 50 y 75 mg correspondientes a concentraciones de 0.5, 1 y 1.5 gL^{-1} respectivamente de las partículas en la solución, se puede apreciar el bajo rendimiento del material catalítico (CuB/NiFe-2.5) en comparación con el recubrimiento base NiFe-2.5 sin partículas. En la ***Figura 22*** se puede ver el rendimiento de los diversos electrodos fabricados con las partículas de CuB. A medida que aumenta la concentración de partículas en la solución, se observa un incremento significativo del sobrepotencial, lo cual resulta desfavorable, ya que se busca reducirlo. Adicionalmente, en la celda donde se realiza la evaluación catódica, es posible observar luego de terminada la LSV, una gran cantidad del material en el fondo de la celda, mostrando que las partículas de CuB presentan una mala adherencia en este material base de NiFe, por lo que se descarta su uso en evaluaciones posteriores. En la

Tabla 14 se resumen los sobrepotenciales catódicos obtenidos para densidades de corriente de 30 , 50 y 100 $mAcm^{-2}$.

Tabla 14. *Resumen sobrepotenciales catódicos para el material CuB/NiFe*

	Sobrepotencial Catódico (mV)

CuB/NiFe-2.5 [gL^{-1}]	|30mAcm^{-2}|	|50mAcm^{-2}|	|100mAcm^{-2}|
0	-199.90	-221.32	-251.35
0.5 (25 mg)	-160.87	-227.63	-255.31
1 (50 mg)	-203.59	-259.94	-284.43
1.5 (75 mg)	-208.46	-271.07	-296.30

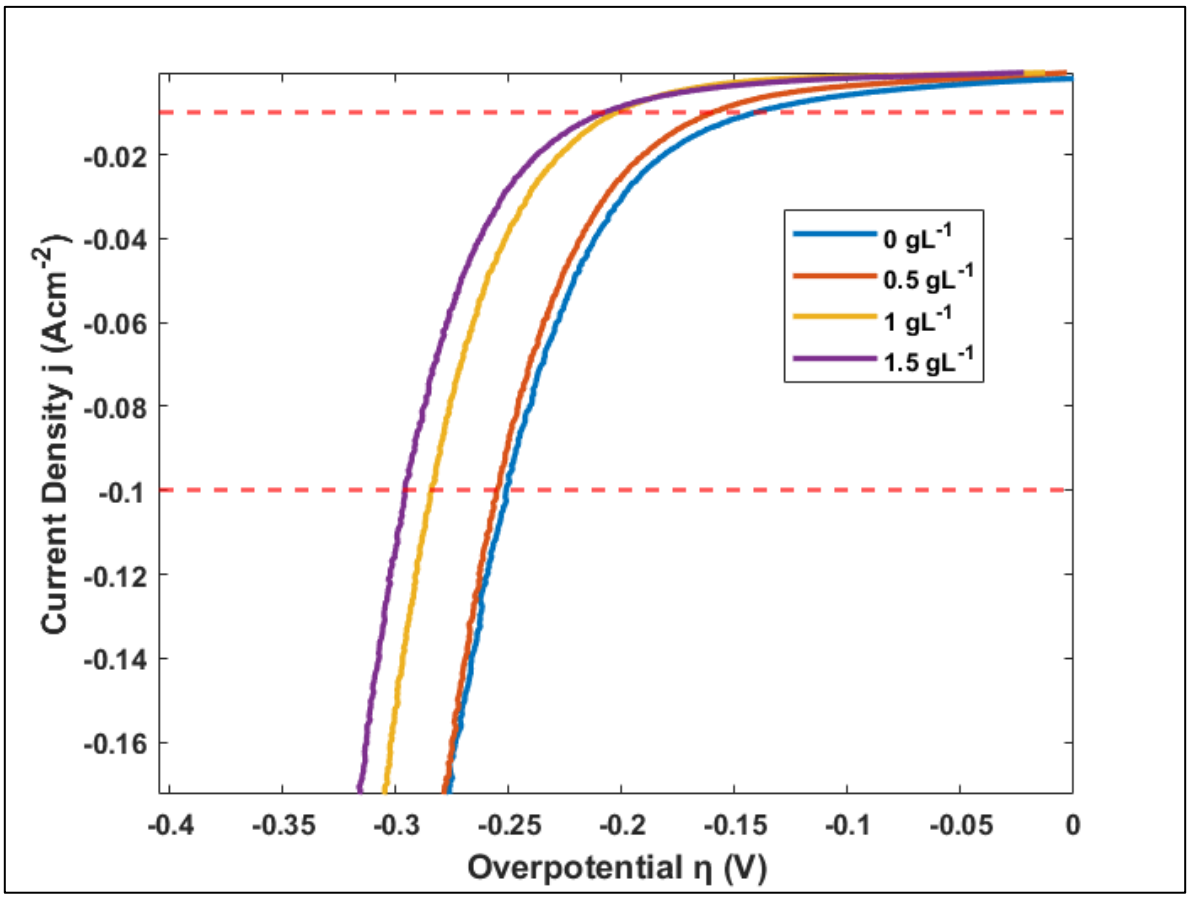


***Figura 22**. Comparación LSV para el material NiFe con partículas de CuB.*

7.4 Evaluación del recubrimiento NiFe/Zn

En este apartado se evalúa el efecto de la inserción de Zn en recubrimientos de NiFe, puesto que la adición de Zn y su posterior lixiviación permite mejorar las propiedades catalíticas debido a la generación de materiales de alta área superficial, con una gran cantidad de sitios

catalíticos y además proporciona condiciones favorables para la HER, como lo es la liberación de burbujas gracias a las microestructuras y morfologías de los recubrimientos [83] [84] [145] [146]. En esta sección se estudia el sistema ternario NiFe/Zn, donde para su fabricación se sigue el procedimiento detallado en la metodología experimental y se evalúa este material para las reacciones HER y OER.

7.4.1 Selección de recubrimientos para HER y OER

Para estudiar el comportamiento del sistema ternario NiFe/Zn y seleccionar los recubrimientos que mostraran el mejor rendimiento para la HER y OER, se varió la cantidad de zinc en la solución entre 9-80 gL^{-1}. Una vez obtenidos los recubrimientos se procedió a evaluarlos en las reacciones catódicas y anódicas mediante voltametrías de barrido lineal (LSV) como se muestra en la ***Figura 23*** para la HER y ***Figura 24*** para la OER. Para la reacción catódica (HER) es posible notar que, con el aumento de la concentración de zinc en el baño, hay una mejora en el desempeño catalítico del material que se refleja con una disminución del sobrepotencial hasta que se alcanza una concentración de 70 gL^{-1} que es donde está el mejor desempeño logrado. Posterior a esta concentración de 70 gL^{-1} el sobrepotencial vuelve a aumentar. Además, al observar la superficie del material obtenido para la concentración de 80 gL^{-1} el recubrimiento formado sobre la espuma tiene una estructura fibrosa de baja adherencia que fácilmente se desprende al lavarse el electrodo con agua destilada. Para la evaluación anódica OER ,***Figura 24***, la adición de Zn a bajas concentraciones (9 y 16 gL^{-1}) en el recubrimiento y su posterior lixiviación induce una leve mejoría respecto al recubrimiento base de NiFe. Sin embargo, con concentraciones de Zn mayores de 16 gL^{-1} se puede observar un peor desempeño del electrodo en la reacción OER

y para concentraciones mayores a 40 gL^{-1}, el sobrepotencial se mantiene entre 250-258 mV para una densidad de corriente de 100 $mAcm^{-2}$.

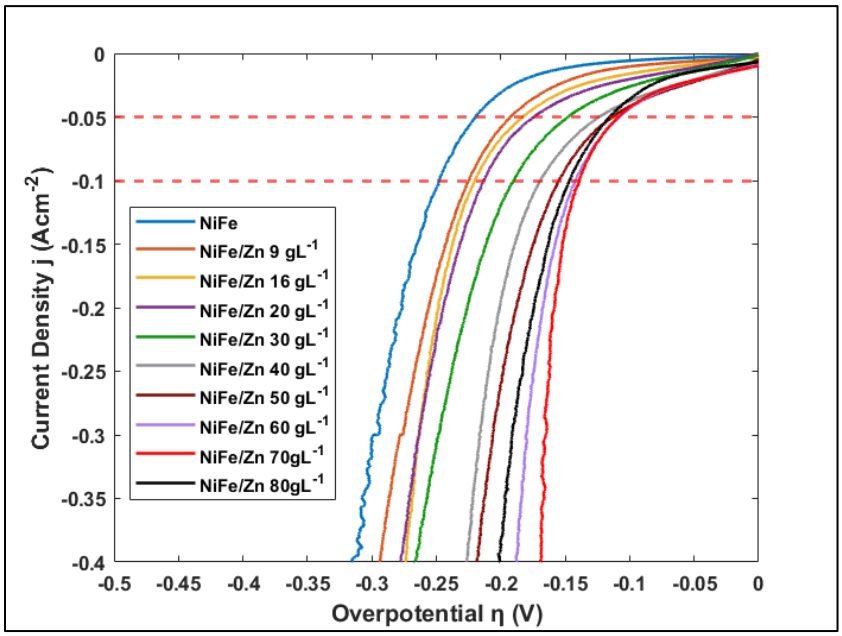


Figura 23. *LSV catódicas para los recubrimientos de NiFe/Zn con variación en la concentración de zinc (1M NaOH).*

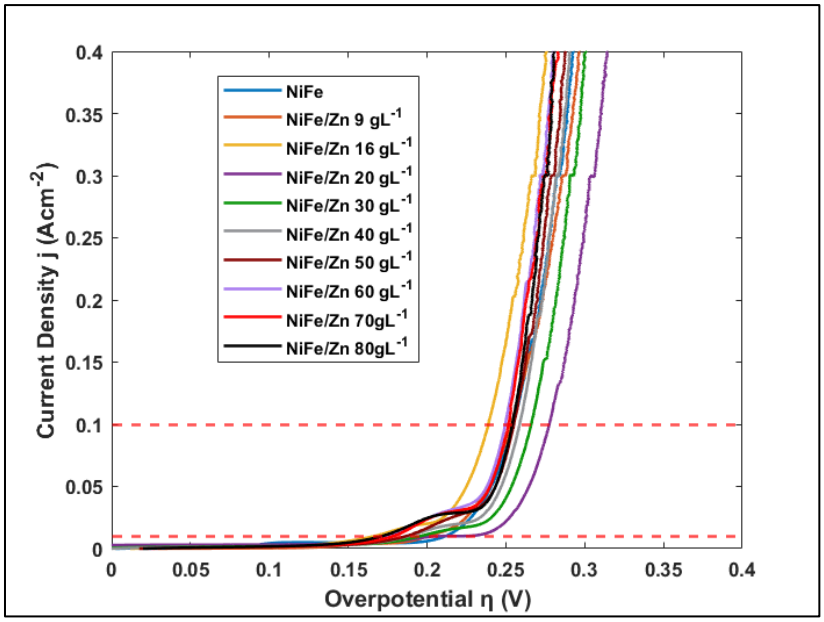


Figura 24. *LSV anódicas para los recubrimientos de NiFe/Zn con variación en la concentración de zinc (1M NaOH).*

En la ***Tabla 15*** se resumen los resultados de las evaluaciones catódicas y anódicas para densidades de corriente de |50|,|100| y |400|mAcm^{-2} para los diferentes materiales de NiFeZn.

Tabla 15. *Resumen de sobrepotenciales catódicos y anódicos para los materiales de NiFe/Zn.*

	Sobrepotencial Catódico (mV)			**Sobrepotencial Anódico (mV)**		
Recubrimiento	**|50mAcm^{-2}|**	**|100mAcm^{-2}|**	**|400mAcm^{-2}|**	**|50mAcm^{-2}|**	**|100mAcm^{-2}|**	**|400mAcm^{-2}|**
NiFe	219.74	248.2	315.1	241.183	254.78	292.63
NiFe/Zn [9 gL-1]	192.99	225.2	294.04	238.589	253.43	295.71
NiFe/Zn [16 gL-1]	182.81	219.9	277.65	**225.08**	**238.94**	**275.82**
NiFe/Zn [20 gL-1]	174.52	213.83	274.4	264.66	277.72	313.60
NiFe/Zn [30 gL-1]	148.05	190.33	266.08	253.54	266.07	300.24
NiFe/Zn [40 gL-1]	124.21	169.4	226.72	247.221	258.78	290.41
NiFe/Zn [50 gL-1]	113.7	155.66	218.59	243.4	255.08	287.94
NiFe/Zn [60 gL-1]	107.52	142.23	187.59	237.97	249.74	280.668
NiFe/Zn [70 gL-1]	**108.5**	**139.3**	**169.18**	240.313	251.64	282.89
NiFe/Zn [80 gL-1]	115.7	146.74	200.18	243.532	254.249	280.455

Posteriormente, se evaluó el factor de morfología (φ) siguiendo los trabajos previos de Da silva et al. [91] y Trasatti et al. [92], donde mediante este método se puede realizar una comparación más acertada para describir la topografía o morfología de la superficie del recubrimiento catalítico. En el método propuesto se tiene en cuenta la dependencia de la corriente capacitiva con la velocidad de barrido de potencial para la determinación de las capacitancias de la parte "interna" y "externa" de los recubrimientos. Este método se eligió con el fin de evitar la comparación entre una capacitancia experimental real y los valores de capacitancia de referencia, lo cual presenta la desventaja de que se debe conocer el valor de una capacitancia de referencia , o se debe utilizar la capacitancia de una superficie plana ideal del material como estándar. Muchos de estos valores reportados suelen tener sólo validez empírica, especialmente cuando la superficie es bastante heterogénea en su naturaleza, como

es el caso de mezclas de óxidos metálicos, por lo que es común en las investigaciones actuales utilizar estos valores reportados de capacitancia de referencia para obtener el factor de rugosidad (Rf) y establecer la contribución de un área de superficie electroquímica activa (ECSA) para realizar comparaciones entre la actividad catalítica de los materiales [81] [83] [143].

Con el fin de aplicar el método descrito anteriormente, se realizaron voltametrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido en una región no faradaica, según lo planteado en el procedimiento experimental y tratamiento de datos para los diferentes recubrimientos de NiFe/Zn donde se varió el contenido de Zn entre 9 - 80 gL^{-1}. Las voltametrías cíclicas se presentan para los diferentes materiales en el ***FiguraS.8***. Al graficar la densidad de corriente (j) respecto a la velocidad de barrido, se obtiene la ***Figura 25***, que presenta las curvas para todos los materiales de NiFe/Zn evaluados.

En los gráficos se puede apreciar claramente dos segmentos lineales con pendientes diferentes, ubicados en la zona de baja y alta velocidad de barrido. Este comportamiento de la corriente capacitiva en función de la velocidad de barrido se correlaciona con la morfología del material. Cuando se tienen superficies altamente porosas o rugosas, se atribuye el cambio en la pendiente entre la zona de baja velocidad de barrido de potencial a la de alta velocidad de barrido a la diferencia en capacitancias entre las zonas profundas de difícil acceso y las zonas superficiales de más fácil acceso en el recubrimiento [91] [147]. Se observa además que la respuesta de la densidad de corriente tiende a aumentar con el contenido de Zn. Sin embargo, para la cantidad de 80 gL^{-1} vuelve a decrecer la densidad de corriente capacitiva a la que se llega con las diferentes velocidades de barrido. En la ***Tabla 16*** se presentan los valores para las capacitancias diferenciales total, interna y externa, así como también el valor

del factor de morfología de los diferentes recubrimientos. Cuando el contenido de Zn en el recubrimiento es bajo el factor de morfología (φ) es bajo, en comparación con los obtenidos cuando se aumenta el contenido de Zn, donde un valor bajo del factor de morfología se puede asociar con baja porosidad y rugosidad en el material.

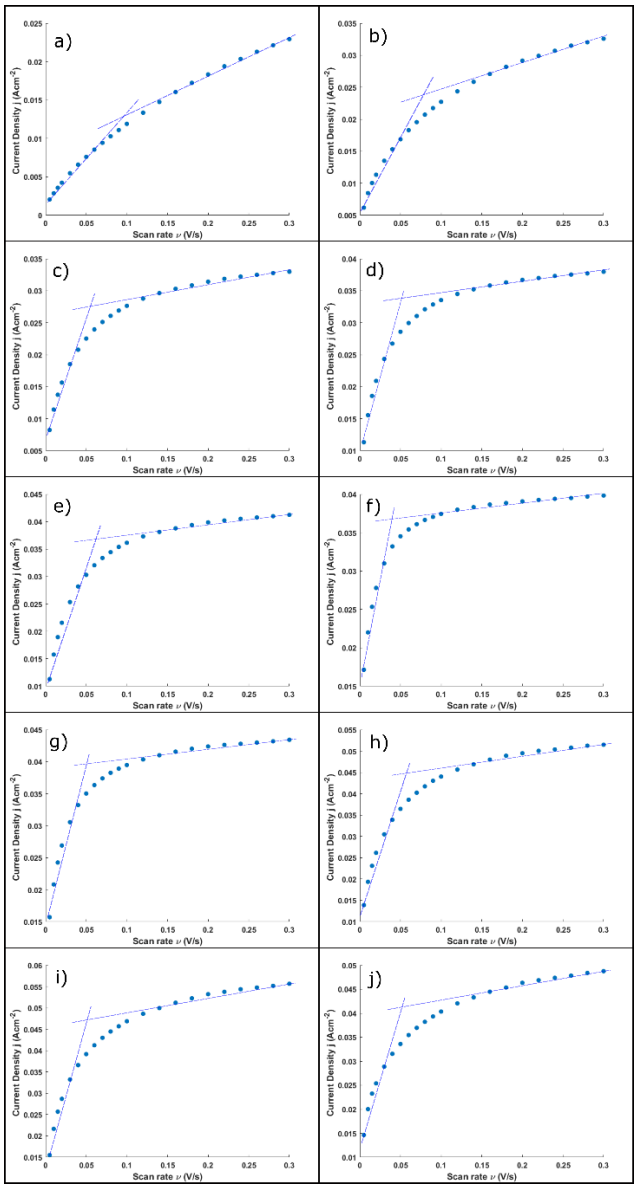


Figura 25. *Curvas de densidad de corriente (j) vs velocidad de barrido obtenidas a través de las CV. a)NiFe-2.5,b)9 gL^{-1},c)16gL-1,d)20 gL^{-1} ,e)30 gL^{-1},f)40 gL^{-1},g)50 gL^{-1},h)60 gL^{-1}, i)70 gL^{-1},j)80 gL^{-1}*

Por otro lado, cuando la cantidad de Zn es superior a 9 g/L, la contribución de la capacitancia diferencial externa a la capacitancia diferencial total es menor al 10%. En ese caso, la capacitancia diferencial interna representa más del 90% de la capacitancia diferencial total, siendo posible notar que la capacitancia diferencial interna termina siendo casi idéntica a la capacitancia diferencial total del material. En consecuencia, el factor de morfología es superior a $0.9 < (\varphi)$, como se puede apreciar en la ***Tabla 16***. Es importante destacar que dicho factor describe la fracción entre el área superficial de difícil acceso y el total, por lo que de acuerdo con estos resultados los materiales de NiFe/Zn presentan una topografía heterogénea con una superficie irregular y porosidad interconectada. Teniendo esto en cuenta, se espera una gran área electroactiva del catalizador, según el análisis realizado por Da silva et al [91].

Tabla 16. *Capacitancias estimadas y factores de morfología para los diferentes recubrimientos de NiFe/Zn*

Recubrimiento [Zn] (g/L)	**Cdl,Total (mF/cm^2)**	**Cdl,int (mF/cm^2)**	**Cdl,ext (mF/cm^2)**	**φ**
0	102.45	49.553	52.901	0.48366
9	285.3	243.63	41.667	0.85395
16	402.46	381.78	20.686	0.9486
20	507.71	491.28	16.421	0.96766
30	549.46	530.73	18.738	0.9659
40	705.75	696.8	8.9518	0.98732
50	740.54	726.49	14.048	0.98103
60	809.88	785.8	24.078	0.97027
70	870.79	836.66	34.129	0.96081
80	710.88	677.89	32.984	0.9536

Las capacitancias obtenidas a partir de las mediciones de CV son coherentes con el desempeño mostrado de los recubrimientos catalíticos en las LSV mostradas en las ***Figura***

23 y ***Figura 24***. Por lo tanto, se observa un aumento en la actividad catalítica de los recubrimientos de NiFe/Zn debido a la obtención de una mayor área electroactiva gracias a la formación de heterogeneidades en la superficie al aumentar el contenido de zinc. En consecuencia, se logra un mejor rendimiento en las reacciones, lo que demuestra una clara influencia de la topografía de la superficie del electrodo en la eficiencia de la HER y OER.

A partir de los resultados mostrados anteriormente para el desempeño de los materiales para la reacción catódica y anódica en las LSV y el estudio de la capacitancia diferencial junto con el factor de morfología mediante voltametrías cíclicas, se seleccionaron los recubrimientos de 70 gL^{-1} y 16 gL^{-1} de concentración en el baño para continuar el estudio de la HER y OER, respectivamente. Es importante destacar que la incorporación de Zn en el recubrimiento base de NiFe, conlleva a una disminución significativa de los sobrepotenciales, principalmente en la reacción catódica donde se puede observar una disminución de aproximadamente 100 mV para una densidad de corriente de 100 $mAcm^{-2}$ del recubrimiento con una concentración de 70 gL^{-1} de Zn respecto al material base de NiFe. Esto se presenta en la ***Tabla 15***, mostrando que la generación de cavidades y cambios en la morfología del material por el proceso de incorporación de Zn y lixiviación es adecuada para mejorar el desempeño y actividad catalítica de los materiales en las reacciones.

7.4.2 Caracterización Morfológica de los recubrimientos de NiFe/Zn

Con el fin de tener un mayor entendimiento de los cambios morfológicos, químicos y estructurales dados por la incorporación y posterior lixiviación de zinc en el recubrimiento base de NiFe, se procede a realizar una caracterización de los materiales de NiFeZn, específicamente los que fueron seleccionados para la reacciones HER y OER. En las ***Figura 26***, ***Figura 27*** y ***Figura 28*** se presenta la variación en la estructura y morfología dada por el

aumento de la cantidad de Zn en el baño electroquímico. Así como también la comparación de los recubrimientos de NiFeZn 16 gL^{-1} y 70 gL^{-1} antes y después de realizar el proceso de lixiviado con NaOH 6M.

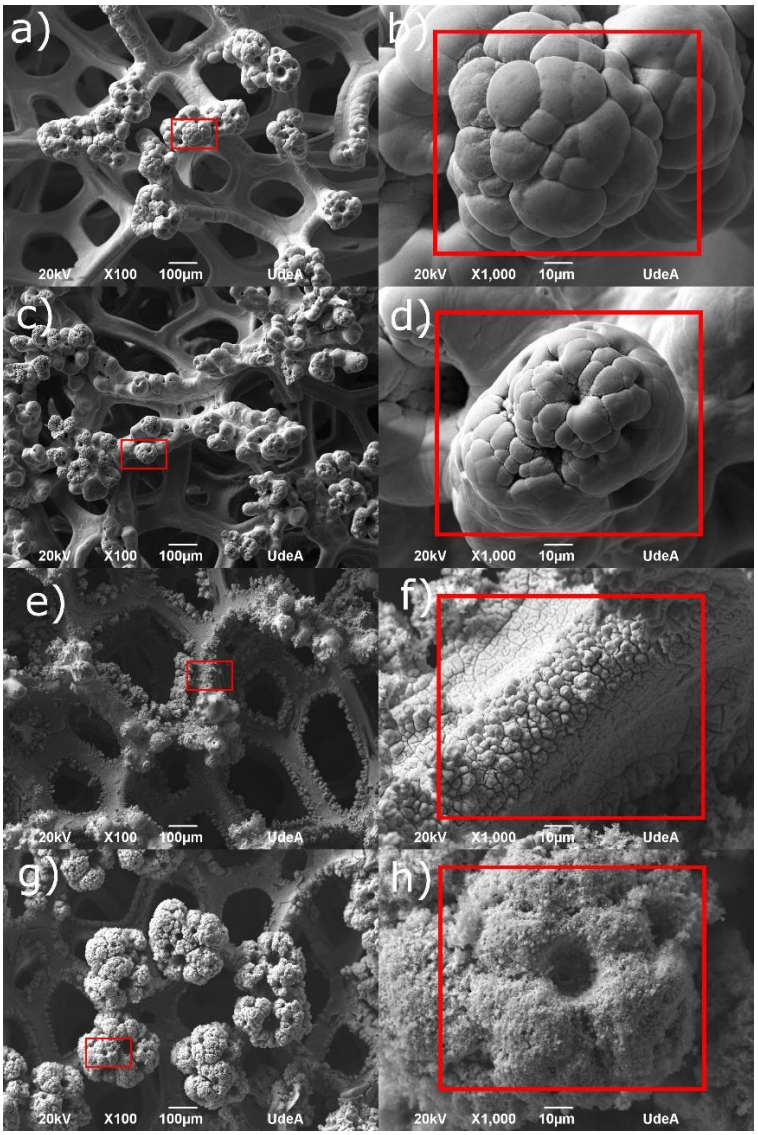


Figura 26*. Micrografías SEM de los materiales de NiFe 2.5 y NiFeZn para aumentos de x100 y x1000. a) NiFe-2.5 x100. b) NiFe-2.5 x1000. c) NiFeZn 9gL^{-1} x100. d) NiFeZn 9gL^{-1}x1000 .e) NiFeZn 30 gL^{-1} x100. f) NiFeZn 30 gL^{-1} x1000. f) NiFeZn 50 gL^{-1} x100. g) NiFeZn 50 gL^{-1} x1000.*

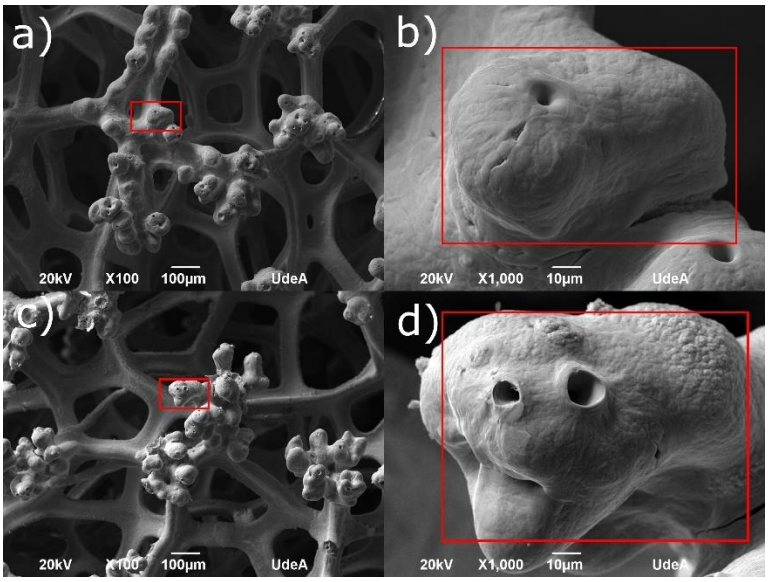


***Figura 27**. Micrografías SEM de los materiales de NiFeZn 16 gL^{-1} sin lixiviar y lixiviado. a) NiFeZn 16 gL^{-1} sin lixiviar x100. b) NiFeZn 16 gL^{-1} sin lixiviar x1000. c) NiFeZn 16 gL^{-1} lixiviado x100. d) NiFeZn 16 gL^{-1} lixiviado x1000*

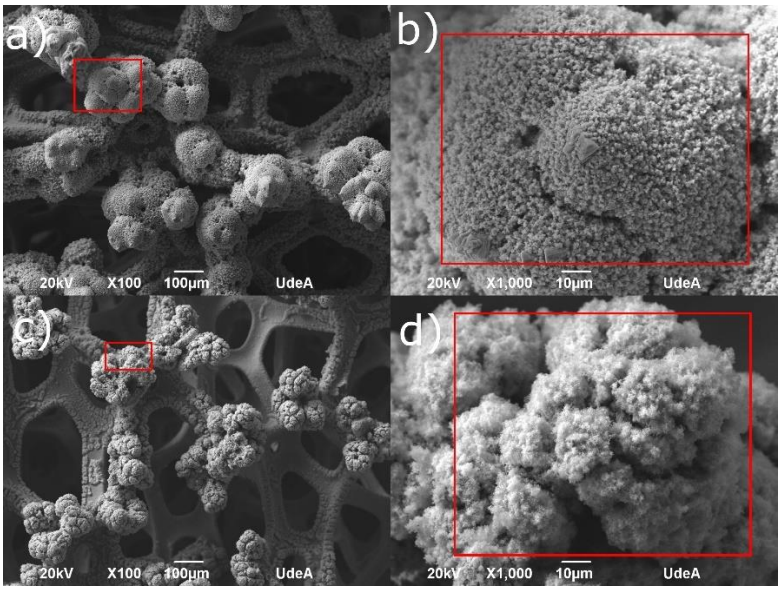


***Figura 28**. Micrografías SEM de los materiales de NiFeZn 70 gL^{-1} sin lixiviar y lixiviado. a) NiFeZn 70 gL^{-1} sin lixiviar x100. b) NiFeZn 70 gL^{-1} sin lixiviar x1000. c) NiFeZn 70 gL^{-1} lixiviado x100. d) NiFeZn 70 gL^{-1} lixiviado x1000*

Al observar los resultados mostrados en las ***Figura 26*** y ***Figura 27*** donde se muestra cómo cambia la estructura y morfología del recubrimiento con la adición de Zinc. Es posible ver que, para bajas cantidades de Zinc ($9gL^{-1}$ y 16 gL^{-1}), la estructura y morfología del material es similar a la del material base de NiFe-2.5 conservando los grandes núcleos generados por la deposición a alta corriente. Sin embargo, para una cantidad de 30 gL^{-1} la estructura y morfología del recubrimiento empieza a modificarse y se da una deformación de los grandes núcleos dados por la deposición a alta corriente apareciendo heterogeneidades sobre la superficie y aumentando la deposición sobre el borde de la espuma de níquel tal como se ve en la ***Figura 26*.(f)**. Se puede ver la formación de núcleos en el centro del filamento de la espuma que forman una superficie totalmente irregular con diferentes grietas o valles entre los núcleos formados, permitiendo un fácil acceso de la solución electrolítica al electrodo . Además, está estructura favorece la liberación de los gases durante la reacción electroquímica [148]. En el caso de la ***Figura 26*(g)** para una concentración de $50gL^{-1}$ se puede observar que el recubrimiento toma una morfología tipo coliflor con una alta porosidad interconectada que permite obtener una mayor área superficial y sitios catalíticos donde se pueden llevar a cabo la reacciones. Estos resultados son consistentes con los mostrados en las LSV (***Figura 23***), donde se ve que, para altas concentraciones de Zn en el baño, se presenta un mejor desempeño para la HER acorde con los resultados reportados por Ananth et al. donde se muestra que un aumento en la cantidad de Zinc en el baño permite obtener morfologías con una alta área superficial que ayudan a mejorar el desempeño en la HER [145]. Posteriormente, en la ***Figura 27*** y ***Figura 28***, se presentan los recubrimientos antes y después de lixiviar, es posible observar que en el caso de una concentración de $16gL^{-1}$ no hay un cambio aparente en la morfología, mientras que para la concentración de $70gL^{-1}$ la estructura cambia de tener grandes núcleos redondos a presentar estos núcleos con abundantes grietas y poros que

permiten aumentar la zona de contacto de la superficie y mejorando entonces la interacción del electrodo con el electrolito [83] [84]. Con el fin de verificar la adición de Zn en el recubrimiento de NiFeZn 16gL^{-1} se realizó un mapeo con EDS antes de lixiviar y posterior a la lixiviación, esto se presenta en la ***Figura 29***. Se puede ver presencia de Zn en el recubrimiento sin lixiviar y posterior a la lixiviación donde se confirma que adicionalmente de generarse una gran área superficial durante este proceso, también se modifica la composición química elemental sobre la superficie del recubrimiento.

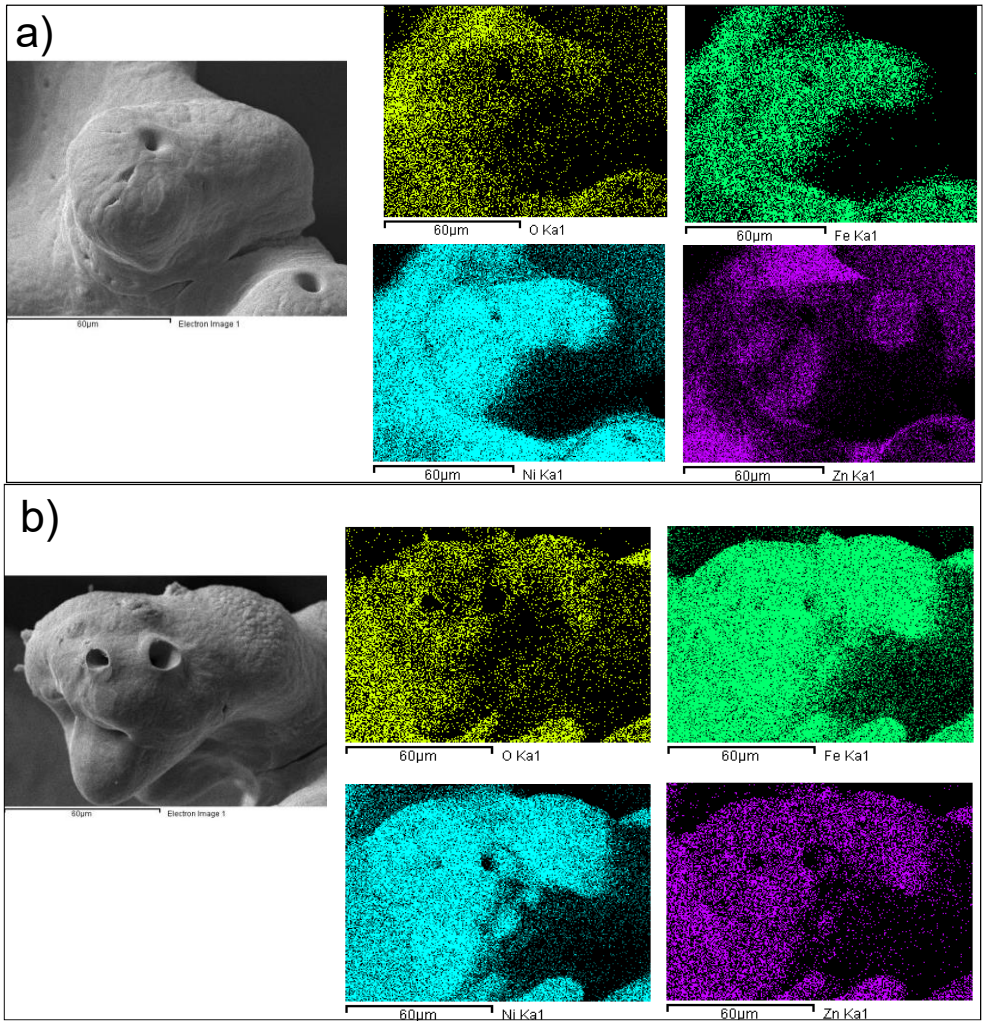


Figura 29*. Mapeo con EDS para el recubrimiento NiFeZn 16gL^{-1}. a) Sin lixiviar. b) Lixiviado.*

En la ***Tabla 17*** se presentan los resultados para la composición química elemental superficial de las muestras antes y posterior a su lixiviación. Se puede ver que hay un cambio en el contenido de los diferentes elementos y como era de esperarse hay una reducción del contenido de Zinc asociado al proceso de lixiviación. En el caso del recubrimiento de NiFeZn 70 gL^{-1} hay un aumento considerable del contenido de Ni posterior a la lixiviación, lo cual es positivo ya que el níquel es una especie activa para las reacciones HER y OER [101] [145].

Tabla 17. *Resultados EDS para los recubrimientos de NiFeZn 16 y 70 gL^{-1} antes y después del proceso de lixiviación.*

	Sin Lixiviar		**Lixiviado**	
Elemento	**NiFeZn 16gL^{-1}**	**NiFeZn 70gL^{-1}**	**NiFeZn 16gL^{-1}**	**NiFeZn 70gL^{-1}**
O	14.33	10.78	19.17	34.71
Fe	22.63	1.07	28.55	4.63
Ni	39.96	9.25	42.24	32.93
Zn	23.09	78.9	10.04	27.73

7.4.3 Determinación de pendientes de Tafel

Para conocer más a detalle el comportamiento electroquímico de los recubrimientos que mostraron el mejor desempeño para HER y OER (70 gL^{-1} y 16 gL^{-1} respectivamente), se determinaron las pendientes de Tafel con el fin de obtener información sobre la cinética de las reacciones. En la ***Figura 30*** se presentan las pendientes de Tafel para el recubrimiento de NiFe/Zn 70gL^{-1} y el recubrimiento base NiFe-2.5, donde se obtuvieron pendientes de Tafel de 83.76 y 117.32 $mVdec^{-1}$respectivamente. Al compararse el valor obtenido de la pendiente de Tafel para el recubrimiento ternario de NiFe/Zn y el valor del recubrimiento base NiFe-2.5, se puede observar que, con la inserción de Zinc y posterior lixiviación , se obtiene una pendiente de Tafel más baja lo que indica una mejora en la actividad catalítica del material,

asociada con los efectos electrocatalíticos que proporciona una gran área superficial de sitios activos para la reacción [149].Estos valores de pendientes de Tafel indican que la HER es dominada por un mecanismo tipo Volmer-Heyrovsky para ambos casos [150] [151]. El valor obtenido para la pendiente Tafel del NiFe-2.5, concuerda con los valores reportados por Lian et al. para los recubrimiento de NiFe electrodepositados a una alta densidad de corriente [81]. Para los recubrimientos de NiFe fabricados a alta corriente, la reacción de Volmer se convierte en el paso limitante de la reacción (RDS). Adicionalmente, en la ***Tabla 18*** se muestran los valores obtenidos de corriente de intercambio, donde un valor más alto de corriente de intercambio sugiere una cinética más rápida para la reacción HER, en este caso la corriente de intercambio obtenida para el material de NiFeZn es aproximadamente 2 veces la del material base NiFe-2.5, por lo que este es más eficiente para la reacción.

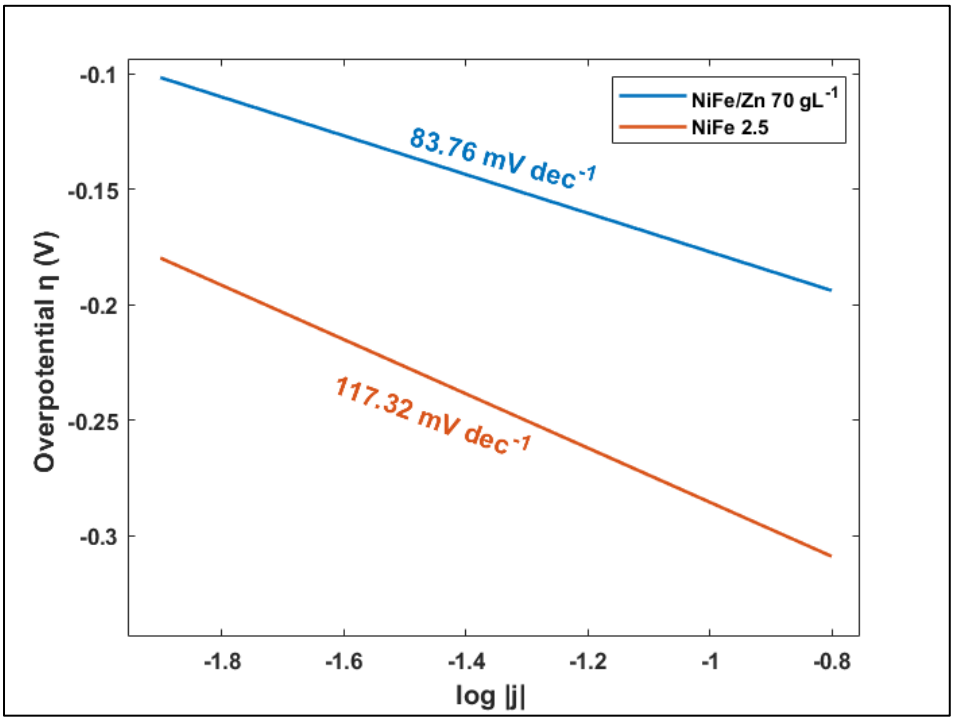


Figura 30. *Curva Tafel para la HER de los materiales NiFe/Zn y NiFe 2.5*

Tabla 18. *Pendientes de Tafel y corrientes de intercambio para la HER*

Muestra	**Pendiente Tafel ($mVdec^{-1}$)**	**j_0 (Acm^{-2})**
NiFe-2.5	117.32	3.69E-04
NiFeZn 70gL^{-1}	83.76	7.68E-04

En la ***Figura 31*** se muestran los resultados del estudio de la cinética de la OER con el material NiFeZn y el material base NiFe-2.5, obteniéndose dos pendientes de Tafel para los materiales evaluados, una para bajos sobrepotenciales y otra en altos sobrepotenciales. La presencia de dos pendientes de Tafel indica un cambio en el mecanismo de reacción en diferentes regiones de potencial. Esto puede estar asociado a las diferentes especies intermedias involucradas en el proceso electroquímico que se forman dependiendo del potencial aplicado al electrodo [124] [125]. En la reacción anódica OER se tienen pendientes de Tafel menores en las dos zonas (bajo y alto sobrepotencial) en el material modificado con Zn, mostrando que el material desarrollado de NiFe/Zn presenta una mejor cinética para la reacción OER, respecto al material base de NiFe.

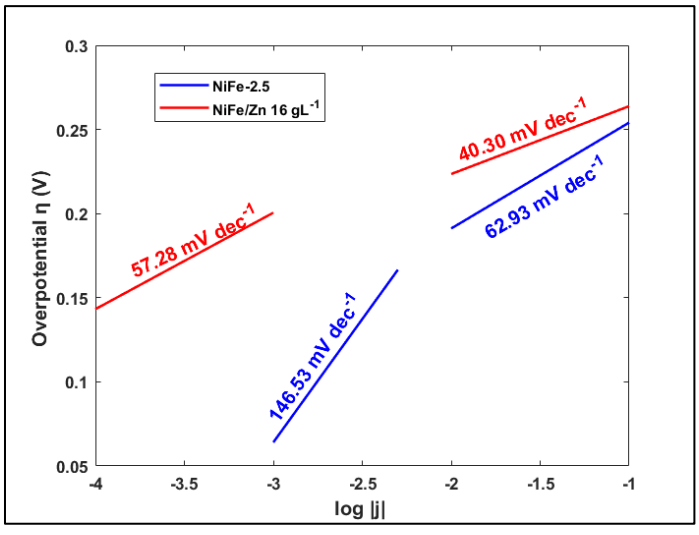


Figura 31*. Curva Tafel para la OER de los materiales NiFe/Zn y NiFe 2.5*

7.4.4 Evaluación de la estabilidad de los materiales de NiFe/Zn

Con el fin de verificar la estabilidad de los materiales que mostraron el mejor desempeño para la HER y OER, se realizó cronopotenciometrías a condiciones de operación de un electrolizador convencional, utilizando una densidad de corriente de $|400|mAcm^{-2}$ por un tiempo de 25 horas. En la ***Figura 32*** se presentan las estabilidades para el material catódico y anódico, así como también las evaluaciones LSV a 0 y 25 horas. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para la evaluación, se observa que los materiales de NiFeZn son estables (***Figura 32*** **a,c**) para la HER y OER. La curva catódica presenta un sobrepotencial que oscila entre 240 – 250 mV entre la hora 5 y el final de la prueba, mostrando un excelente desempeño y estabilidad para la HER. En el caso de la reacción anódica el sobrepotencial oscila entre 250 – 270 mV para el mismo intervalo de tiempo. Además, se observa en la curva que luego de 18 horas el sobrepotencial se mantiene en aproximadamente 270 mV. El aumento del sobrepotencial y las oscilaciones observadas durante la prueba se asocian con la constante acumulación y liberación de burbujas formadas en la superficie del electrodo. Este fenómeno conlleva a que se tengan mayores pérdidas óhmicas debido al aumento de la resistencia del sistema con la acumulación de burbujas, generando una reducción del área activa del electrodo. Para confirmar que el material no sufre de pérdidas de su actividad catalítica posterior a la prueba de estabilidad, se realizaron curvas LSV antes y después, esto se muestra en la (***Figura 32*** **b,d**). Se evidencia que no hay reducción del desempeño de los materiales al estar sometidos a una alta corriente por un tiempo prolongado, confirmándose además que los pequeños aumentos del sobrepotencial no están asociados con una posible pérdida de la actividad catalítica por parte del material, sino por el fenómeno de formación y liberación de burbujas descrito anteriormente.

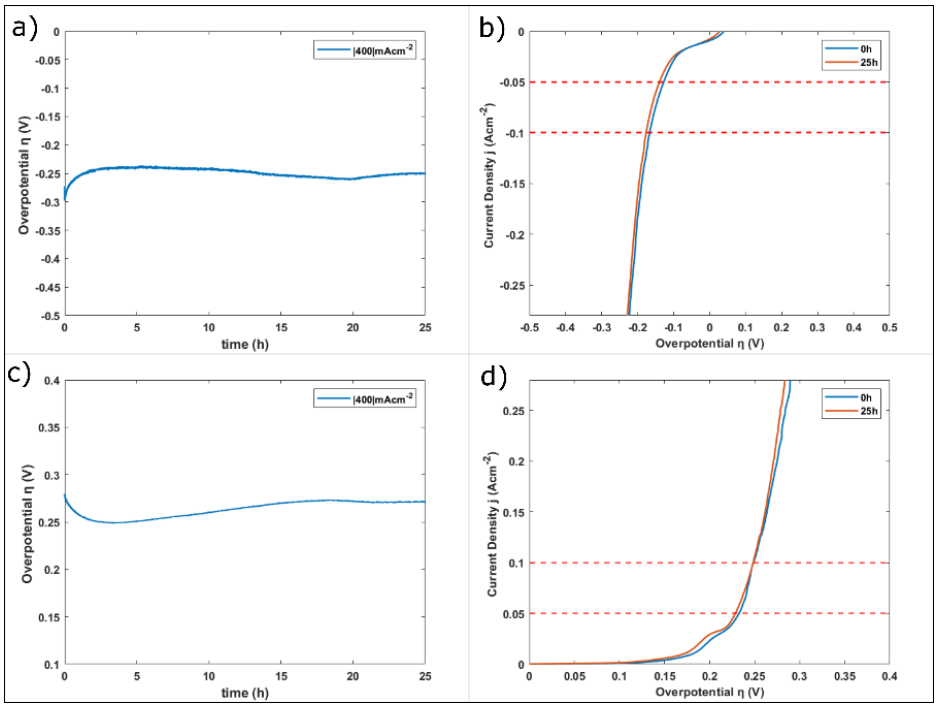


Figura 32. *Estabilidad Catódica y anódica para los materiales de NiFeZn. a) Estabilidad catódica a |400| mAcm^{-2}para NiFeZn 70 gL^{-1}. b) LSV Catódicas 0 y 25 horas. c) Estabilidad anódica a catódica a |400| mAcm^{-2}para NiFeZn 16 gL^{-1}. d) LSV anódicas 0 y 25 horas.*

Adicionalmente, se llevan a cabo micrografías SEM para estudiar posibles cambios morfológicos o estructurales en el material debido a la alta densidad de corriente a la que estuvo sometido durante un tiempo prolongado durante la prueba de estabilidad. Esto se puede ver en la ***Figura 33***. En las imágenes SEM se tienen micrografías a dos aumentos diferentes (x100 y x600), se puede constatar que se conserva la morfología de los recubrimientos (*16 gL^{-1} y 70 gL^{-1})* con grandes nódulos del material catalítico en ambos casos y una estructura tipo coliflor para el material catódico de 70gL^{-1} de Zn. Estás estructuras proveen más sitios catalíticos favoreciendo el desempeño de los electrodos para la HER/OER. También se realizaron medidas EDS a las muestras con el fin de conocer la composición química elemental superficial posterior a la prueba de estabilidad, en la ***Tabla***

19 se muestran los resultados obtenidos para el EDS se puede ver que hay presencia de O, Fe , Ni y Zn en los recubrimientos catalíticos.

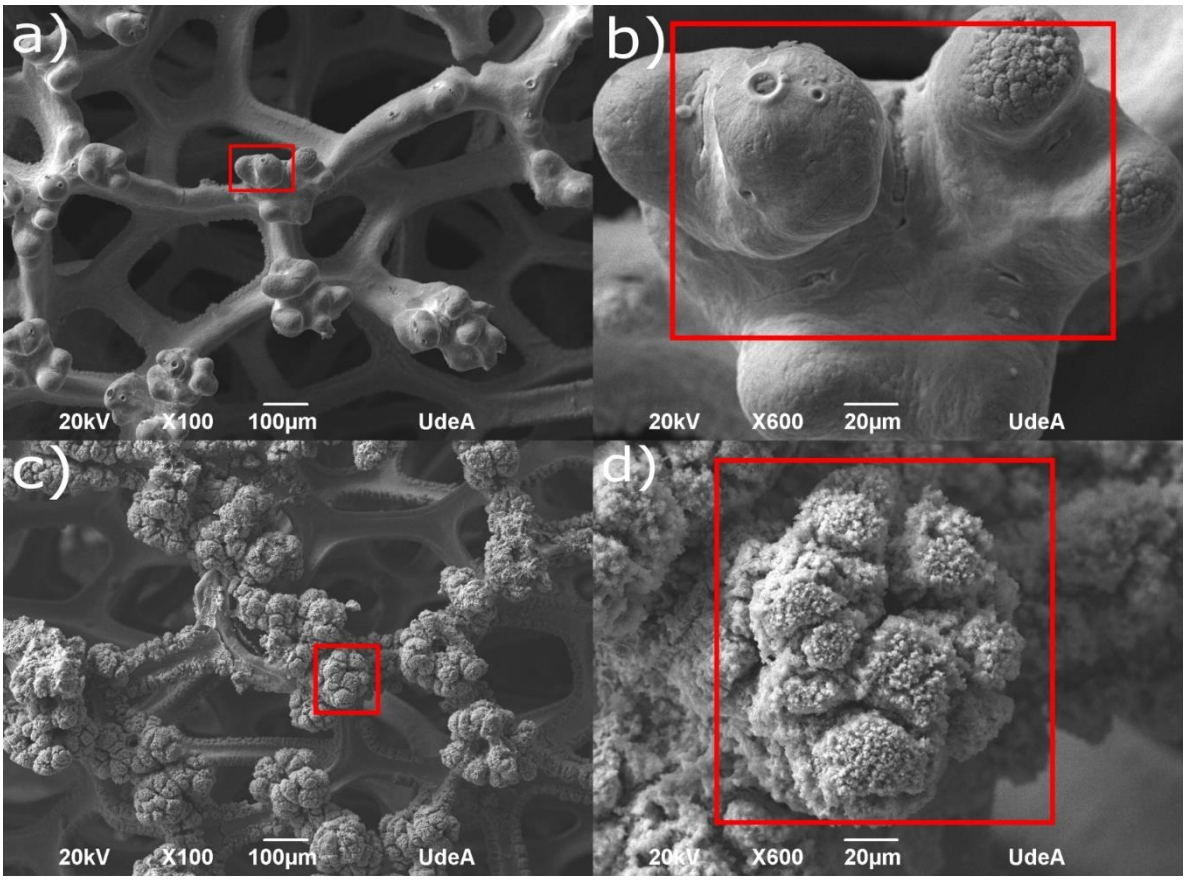


Figura 33*. Micrografías SEM luego de estabilidad para electrodos NiFeZn. a) Micrografía SEM x100 para NiFeZn 16 gL^{-1} .b) Micrografía SEM x600 NiFeZn 16 gL^{-1}. c) Micrografía SEM x100 para NiFeZn 70 gL^{-1}. d) Micrografía SEM x600 para NiFeZn 70 gL^{-1}*

Tabla 19. *Resultados EDX para los recubrimientos de NiFeZn posterior a la prueba de estabilidad a |400|mAcm^{-2}*

Elemento	**NiFeZn 16gL^{-1}**	**NiFeZn 70gL^{-1}**
O at.%	15.02	33.31
Fe at.%	23.97	15.07
Ni at.%	54.91	42.61
Zn at.%	6.1	9.02

7.4.5 Evaluación de celda completa del material NiFe/Zn

Con el fin de complementar los resultados obtenidos de cada una de las semiceldas y verificar el desempeño de los materiales para la reacción de división del agua, se realizan pruebas de celda completa usando los mejores catalizadores desarrollados basados en NiFeZn (ánodo 16gL^{-1} y cátodo 70 gL^{-1}). En la ***Figura 34*** se presentan los resultados para las cronopotenciometrías a 100 y 400 $mAcm^{-2}$, en el caso de la evaluación a una densidad de corriente de 100 $mAcm^{-2}$ se observa que se alcanza un estado estable pasadas 2 horas de evaluación hasta finalizar la prueba, donde el potencial de la celda completa permanece en un valor promedio de aproximadamente 1.752 V, mientras que para el caso de la evaluación a 400 $mAcm^{-2}$ el valor de la celda completa permanece en un valor promedio de aproximadamente de 1.761V pasadas 6 horas de evaluación. Se observa que la diferencia entre las dos respuestas es de solamente 10 mV, lo cual muestra que el catalizador presenta una excelente actividad catalítica ya que permite que se pueda llegar a unas mayores densidades de corriente (4 veces) sin un aumento significativo del potencial aplicado.

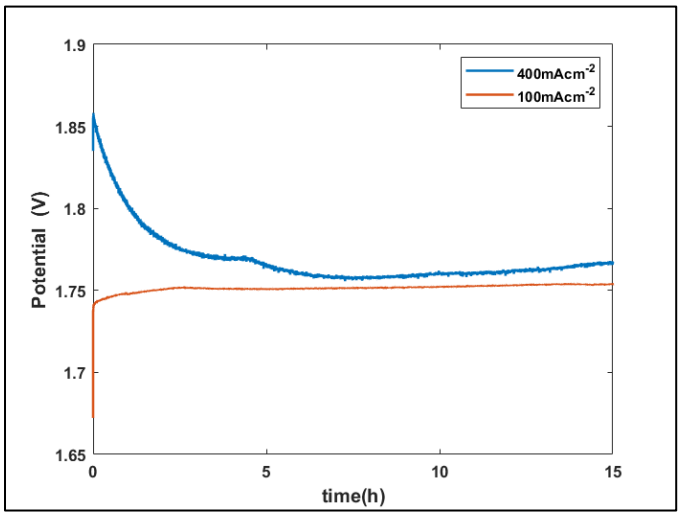


Figura 34*. Cronopotenciometría para la evaluación de celda completa de NiFeZn (Cátodo 70gL^{-1} y ánodo 16gL^{-1} a densidades de corriente de 100 y 400$mAcm^{-2}$.*

Adicionalmente, se realizaron LSV posterior a la prueba de estabilidad con el fin de verificar el desempeño de los recubrimientos y si estos sufrieron algún deterioro luego de la prueba de estabilidad. En la ***Figura 35*** se presentan las curvas LSV realizadas antes y después de las pruebas de estabilidad a altas densidades de corriente. Se observó que la diferencia de potencial de la celda completa entre la evaluación a 0 y 15 horas de polarización a 100 y 400 $mAcm^{-2}$ es de aproximadamente 2-3 mV, por lo que el desempeño del material no se ve alterado luego de las pruebas de estabilidad.

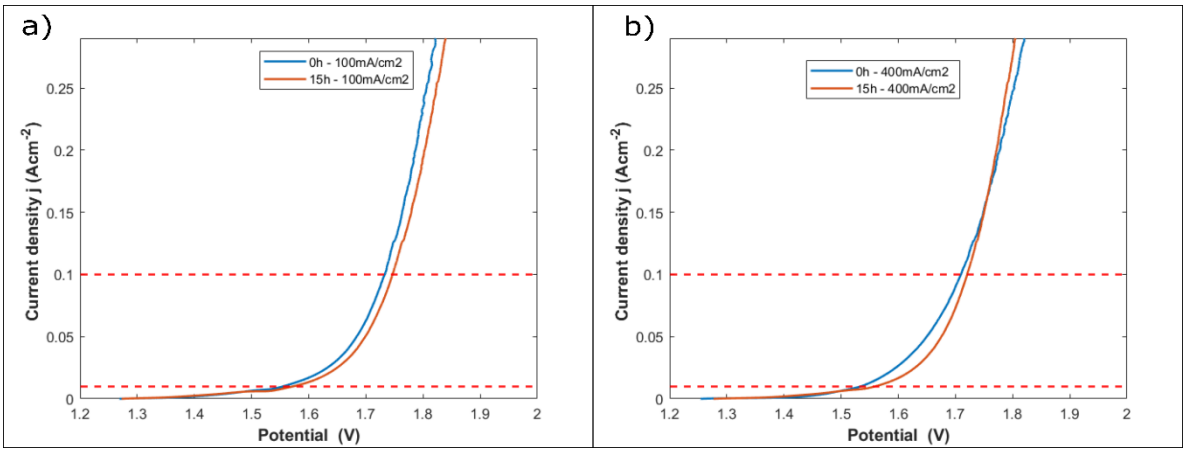


Figura 35*. Voltametrías de barrido lineal para la evaluación de celda completa de NiFeZn antes y después de la prueba de estabilidad a 100 y 400 $mAcm^{-2}$ por 15 horas*

7.4.6 Evaluación de los recubrimientos mediante Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Para estudiar el comportamiento de la interfaz electrodo-electrolito, se empleó la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, usando la metodología explicada en el procedimiento experimental se realizan evaluaciones de impedancia para los recubrimientos de NiFeZn $16gL^{-1}$ (ánodo), $70gL^{-1}$(cátodo) y el material base NiFe 2.5.

Inicialmente con el fin de estudiar el comportamiento electroquímico del material desarrollado para el cátodo NiFeZn 70gL^{-1}, se midieron espectros de impedancia a diferentes sobrepotenciales para determinar cómo afecta la polarización a la superficie y al comportamiento electroquímico de los electrodos, esto se muestra en la ***Figura 36***. En los diagramas de Nyquist de las medidas de EIS es posible distinguir dos semicírculos el primero asociado con el recubrimiento y un segundo semicírculo que está relacionado con el proceso de transferencia de carga en la interfaz para la reacción HER electrodo/electrolito.

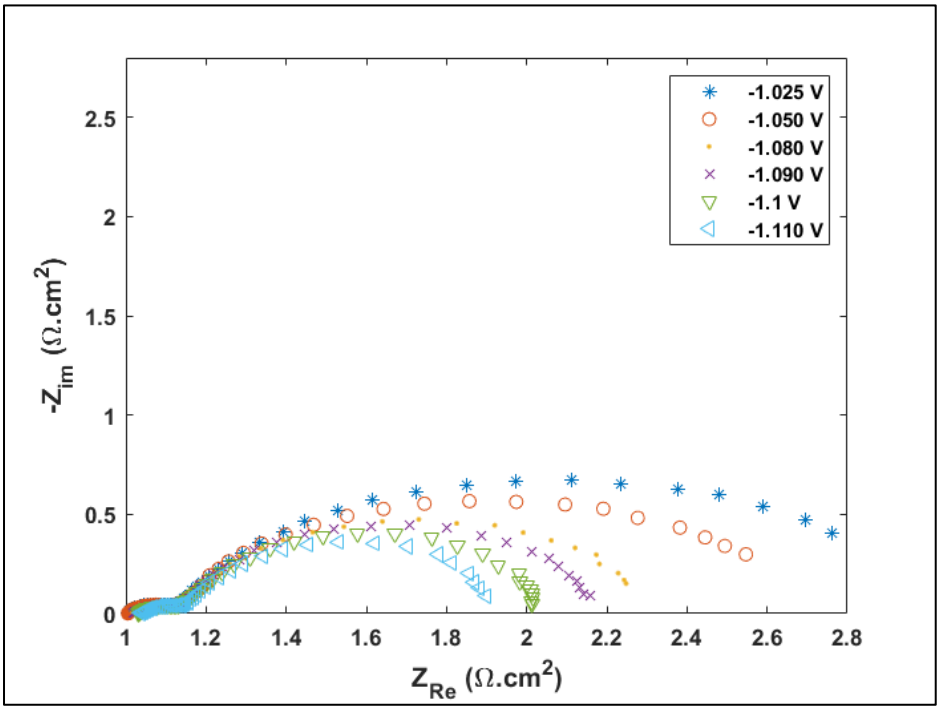


Figura 36*. Gráfico de Nyquist para las mediciones de EIS obtenidas para la HER con el material NiFeZn 70 gL^{-1} para diferentes sobrepotenciales (-1.025,-1.050,-1.080,-1.090,-1.10 y -1.110 V vs Hg/HgO).*

El circuito equivalente usado para ajustar los parámetros eléctricos asociados a los diagramas de impedancia obtenidos se muestra en la ***Figura 37***. R_s es la resistencia óhmica de la solución, R_f la resistencia asociada al recubrimiento, R_t representa la resistencia a la

transferencia de carga y se usan dos CPE uno asociado al recubrimiento y el otro a la doble capa eléctrica, con el fin de tener en cuenta la representación de un condensador no ideal, indicado por un semicírculo deprimido en el gráfico de Nyquist tal como se ve en la ***Figura 36***. El uso de CPE en lugar de capacitancias puras se justifica por la presencia de heterogeneidades y alta porosidad de la superficie de los recubrimientos [124].

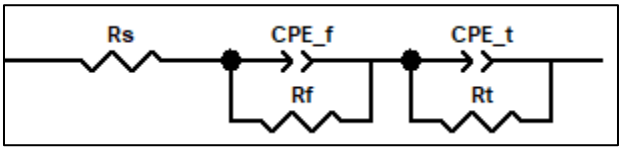


Figura 37*. Circuito equivalente usado para representar los datos de EIS del material NiFeZn 70 gL^{-1} en la HER.*

La capacitancia efectiva del recubrimiento y de la doble capa eléctrica, se estiman a partir de la ecuación de Brug [124] [152]. A continuación, en la ***Tabla 20*** se presentan los resultados de los parámetros asociados al circuito equivalente para cada una de las medidas, adicionalmente los parámetros dados por el software Zview se muestran en el **TablaS.2**. Es posible observar que la resistencia a la transferencia de carga es dependiente del sobrepotencial aplicado, mostrando que hay una reducción de este implicando una mayor facilidad del proceso de transferencia de carga durante el proceso electrocatalítico.

Tabla 20. *Parámetros obtenidos a partir del circuito equivalente de las EIS para la HER*

Potential (V)	**R_s ($\Omega.cm^2$)**	**R_f ($\Omega.cm^2$)**	**R_t ($\Omega.cm^2$)**	**C_f ($mF.cm^{-2}$)**	**$C_{dl,ef}$ ($mF.cm^{-2}$)**
-1.025	1.001	0.12554	1.872	18.249	1552.523
-1.05	1.001	0.13529	1.543	15.525	1495.211
-1.08	1.013	0.13223	1.169	15.862	1213.563
-1.09	1.016	0.13767	1.024	17.771	1033.740
-1.1	1.025	0.14838	0.86028	19.375	929.510
-1.11	1.031	0.1594	0.720808	19.519	865.715

En la ***Figura 38*** se presentan las respuesta de la EIS a un mismo sobrepotencial -1.1V vs Hg/HgO, para los recubrimientos NiFeZn 70gL^{-1} y NiFe-2.5. Es posible observar que para el material NiFe-2.5 solamente se tiene un semicírculo, donde se tiene una resistencia a la transferencia de carga mucho mayor que para el material NiFeZn, por lo que este resultado sugiere que el material electrocatalítico con Zn presenta una transferencia de carga mucho más rápida y por tanto presenta una mejor cinética para la HER, lo cual es acorde con la pendiente de Tafel menor obtenida para este material.

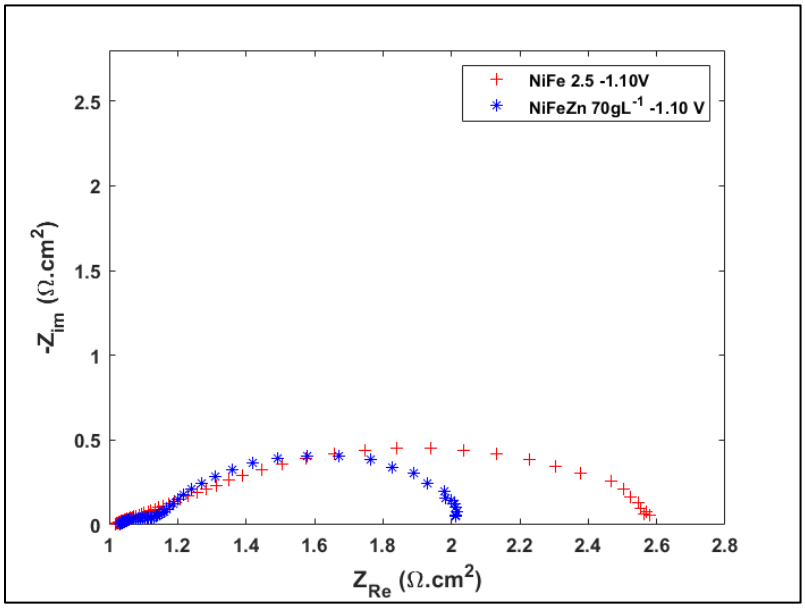


Figura 38*. Gráfico de Nyquist para las mediciones de EIS obtenidas para la HER de los materiales NiFeZn 70gL-1 y NiFe-2.5 para un sobrepotencial de -1.10 V vs Hg/HgO.*

En la ***Tabla 21*** se compara la resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia de doble capa efectiva obtenida para el circuito equivalente asociado a los materiales mostrados en la ***Figura 36*** con un sobrepotencial catódico de -1.10V vs Hg/HgO. Se puede observar que en el caso del recubrimiento electrocatalítico con la inserción y posterior lixiviación de Zn, presenta una resistencia a la transferencia de carga menor respecto al material base, lo que

indica que presenta una mejor cinética para la reacción HER y sugiere un mejor desempeño para la reacción HER frente al material de NiFe. Adicionalmente, los valores de capacitancia muestran que el recubrimiento ternario de NiFe/Zn presenta una mayor capacitancia frente al material base, lo que es posible relacionar con una mayor superficie electroquímicamente activa y disponibilidad de sitios catalíticos donde es posible que se lleve a cabo la reacción.

Tabla 21. *Parámetros Rs,Rt y $C_{dl,ef}$ para los materiales NiFe-2.5 y NiFeZn 70 gL^{-1} obtenidos a partir del ajuste de EIS a un sobrepotencial de -1.10 V.*

Material	**Rs ($\Omega.cm^2$)**	**Rt ($\Omega.cm^2$)**	**$C_{dl,ef}$ ($mF.cm^{-2}$)**
NiFe-2.5	1.06	1.58	131.761
NiFeZn 70 gL^{-1}	1.025	0.86028	929.510

Posteriormente, se compara el material NiFe-2.5 con el material que mostró el mejor comportamiento para la OER, en este caso NiFeZn 16gL^{-1}. Se puede ver en la ***Figura 39*** la comparación de los diagramas de Nyquist obtenidos para la OER con un sobrepotencial anódico de 0.54 V vs Hg/HgO. De acuerdo con los resultados observados en la ***Figura 39*** se tiene un menor semicírculo para el material NiFeZn 16gL^{-1} lo que indica una rápida transferencia de carga en la interfaz para el proceso electrocatalítico.

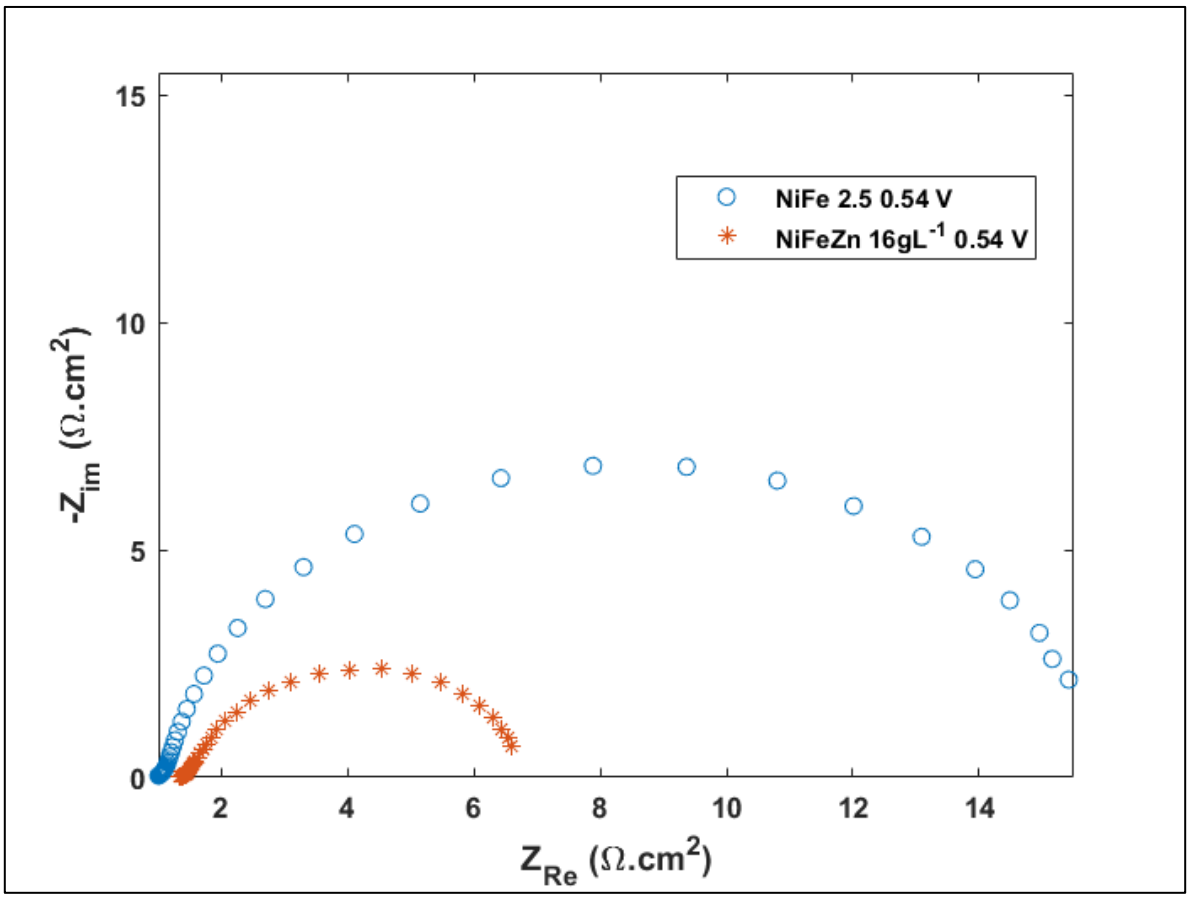


Figura 39*. Gráfico de Nyquist para las mediciones de EIS obtenidas para la OER de los materiales NiFeZn 16 gL-1 y NiFe-2.5 para un sobrepotencial de 0.540 V vs Hg/HgO*

Los datos asociados al circuito eléctrico equivalente se muestran en la ***Tabla 22***, donde se tiene R_s que es la resistencia óhmica, R_t que es la resistencia a la transferencia de carga y una capacitancia de doble capa efectiva obtenida a partir de los parámetros del CPE usando la ecuación de Brug. Se tiene que para el recubrimiento de NiFe/Zn 16gL^{-1} un menor valor de la resistencia a la transferencia de carga, lo que indica que este material presenta una mejor cinética de transferencia de electrones durante el proceso OER y es acorde con la superior

actividad electrocatalítica mostrada por el material previamente en las pruebas realizadas, respecto al material base. Adicionalmente, se tiene que el recubrimiento de NiFe/Zn 16gL^{-1} presenta un mayor valor de capacitancia respecto al material base, lo que muestra que el material modificado con Zn presenta una mayor superficie electroquímicamente activa.

Tabla 22. *Parámetros obtenidos a partir del circuito equivalente para el material NiFe-2.5 y NiFeZn 16gL^{-1} con un sobrepotencial anódico de 0.540 V vs Hg/HgO*

Material	**R_s ($\Omega.cm^2$)**	**R_t ($\Omega.cm^2$)**	**$C_{dl,ef}$ ($mF.cm^{-2}$)**
NiFe-2.5	1.06	15.20	117.624
NiFeZn 16 gL^{-1}	1.49	5.44	326.820

Los diagramas de Bode asociados a los diferentes gráficos de Nyquist mostrados anteriormente se presentan en el ***FiguraS.10***, ***FiguraS.12*** y ***FiguraS.13***. También el circuito equivalente que representa los gráficos de Nyquist mostrados en la ***Figura 39*** para NiFe-2.5 y NiFeZn 16 gL^{-1} cuando se realiza una polarización anódica con un sobrepotencial de 0.54V se muestra en la ***Figura 40***.

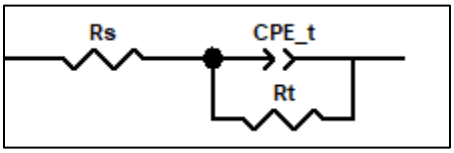


Figura 40*. Circuito equivalente usado para representar los datos de la EIS anódica para los materiales NiFe-2.5 y NiFeZn 16 gL^{-1}.*

7.4.7 Evaluación HTP (Alta presión y temperatura) materiales NiFeZn

Con el fin de verificar la estabilidad y desempeño de los mejores materiales de NiFeZn seleccionados 70gL^{-1} y 16gL^{-1} para la HER y OER respectivamente. Se realizaron pruebas a

condiciones superiores a las ambientales variando la temperatura entre 30 – 80°C y la presión entre 1 – 8 bar.

En la ***Figura 41*** se presentan las voltametrías de barrido lineal para la evaluación catódica del material NiFeZn ($70gL^{-1}$), donde se varía la presión y adicionalmente se evalúa el material para diferentes condiciones de temperatura, con el fin de estudiar el efecto de estos parámetros claves para la electrolisis del agua. En la ***Figura 42*** se presentan las voltametrías de barrido lineal para la evaluación anódica del material de NiFeZn($16gL^{-1}$), donde al igual que en la evaluación catódica se varía la presión de trabajo del equipo y se evalúa el desempeño del material para diferentes condiciones de temperatura.

Teniendo en cuenta la termodinámica de la reacción de la electrolisis del agua un aumento en la temperatura conlleva a una reducción del potencial reversible, el cual indica cuál es la energía mínima necesaria para que se dé la reacción de electrolisis [95]. Por el contrario, un aumento en la presión conduce a un aumento en la energía eléctrica requerida por la reacción, sin embargo, se reduce la energía requerida en una compresión posterior para el almacenamiento del gas, por estos motivos estos dos parámetros tienen gran importancia para la operación del equipo para la electrolisis del agua [153].

En las ***Figura 41*** y ***Figura 42*** se muestra que hay una reducción de los sobrepotenciales por el efecto del incremento de la temperatura para las diferentes presiones evaluadas tanto en la reacción catódica como en la anódica. Adicionalmente, es posible observar que se alcanzan densidades de corriente más altas con un sobrepotencial menor para las diferentes pruebas hechas para la reacción HER y OER. Uno de los principales efectos del aumento de la temperatura es la reducción de los sobrepotenciales asociados a la activación en ánodo y cátodo. Hammoudi et al. muestran que para dos temperaturas (25-100°C) el aumento de la

temperatura induce una reducción de los sobrepotenciales de activación [154]. Además, los sobrepotenciales de activación para la reacción anódica son mayores que para la reacción catódica [154]. Otro de los beneficios que posee el incremento de la temperatura es poder aumentar la conductividad del electrolito y por ende se da una reducción de las caídas óhmicas. Es típico que para el electrolito de trabajo en este caso NaOH, se usen rangos de temperatura entre 50 – 80 °C , con el fin de tener una alta conductividad del electrolito [154] [155].

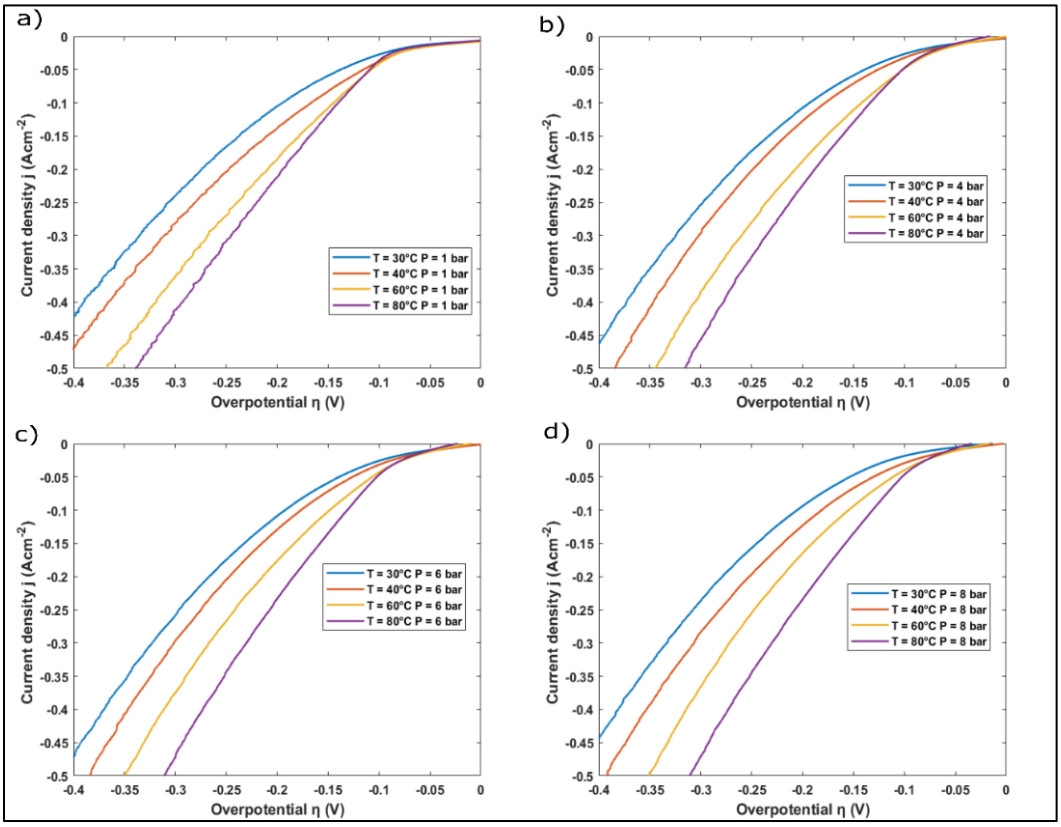


Figura 41. *Voltametrías de barrido lineal catódicas para el material NiFeZn 70gL^{-1} para diferentes condiciones de temperatura y presión. a) Temperatura 30-80°C y P = 1 bar. b) Temperatura 30-80°C y P = 4 bar. c) Temperatura 30-80°C y P = 6 bar. d) Temperatura 30-80°C y P = 8 bar*

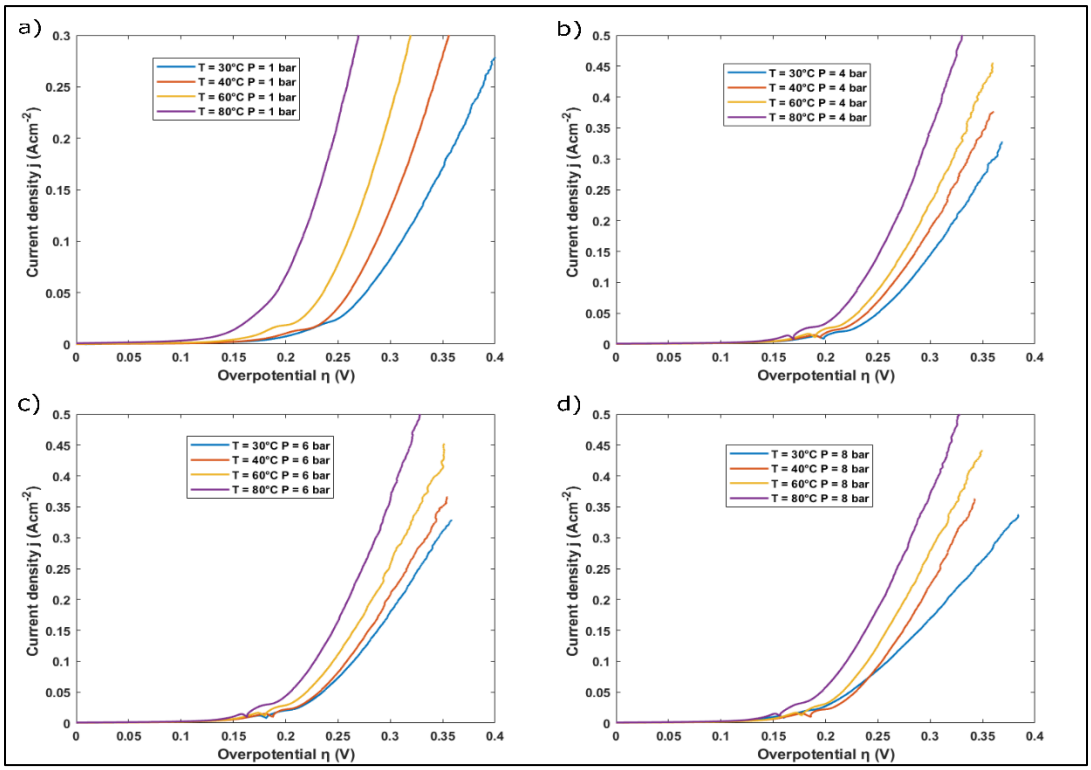


***Figura 42**. Voltametrías de barrido lineal anódicas para el material NiFeZn 16gL^{-1} para diferentes condiciones de temperatura y presión. a) Temperatura 30-80°C y P = 1 bar. b) Temperatura 30-80°C y P = 4 bar. c) Temperatura 30-80°C y P = 6 bar. d) Temperatura 30-80°C y P = 8 bar*

Adicionalmente, en las ***Figura 41*** y ***Figura 42*** se puede observar que a altas densidades de corriente hay fluctuaciones en la curva. Esto es debido al aumento de las burbujas de gas nucleadas en la superficie del electrodo, ya que las burbujas formadas evitan el contacto entre el electrolito líquido y electrodo de trabajo. Uno de los beneficios del aumento de la presión está directamente relacionado con las variaciones en el diámetro de la burbuja, donde con un aumento de la presión se reduce el tamaño de la burbuja por lo que la tasa de área cubierta en el electrodo disminuye, por lo que en consecuencia , el volumen de burbujas que ocupan el electrolito y que cubren el área activa de la superficie del material catalítico disminuye, lo

que disminuye las caídas óhmicas por el efecto de las burbujas y se tiene una disminución del sobrepotencial de activación debido a que se tiene mayor área activa del material catalítico disponible [156].

Para complementar el estudio de cada semicelda se realizaron pruebas de estabilidad por 25 horas como se muestra en la ***Figura 43***. En ambos casos los materiales son estables en el tiempo. Para la reacción catódica, se observa una mejora significativa con una reducción en el sobrepotencial de aproximadamente 40 mV, disminuyendo de aproximadamente 250 mV a las 10 horas de la prueba de estabilidad a 210mV al finalizar las 25 horas de evaluación. Por otro lado, la reacción anódica permanece en un sobrepotencial de aproximadamente 280mV entre la quinta hora y las 25 horas.

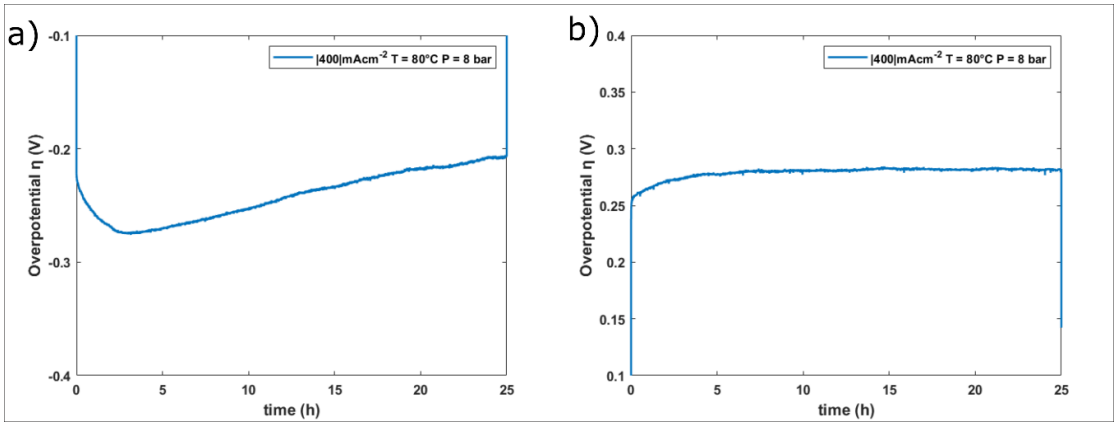


Figura 43*. Cronopotenciometrías con 8 bar y 80°C aplicando |400|mAcm^{-2} para los materiales NiFeZn 80gL^{-1} y NiFeZn 16gL^{-1}. a) Cronopotenciometría Catódica con NiFeZn 80gL^{-1} .b) Cronopotenciometría anódica para NiFeZn 16gL^{-1}*

En el caso de la evaluación de celda completa ***Figura 44***, para densidades de corriente superiores a 120 mAcm^{-2} se observa una ligera fluctuación en las densidades de corriente debido al efecto de la formación de burbujas sobre los electrodos. Para las evaluaciones de celda completa al comparar el potencial suministrado para una densidad de corriente de

100mAcm^{-2} para la temperatura de 80°C se tiene un valor mínimo a 8 bar con un potencial de celda de 1.567 V, mostrando que la combinación de efectos entre temperatura y presión puede ayudar a obtener mejores desempeños en la celda.

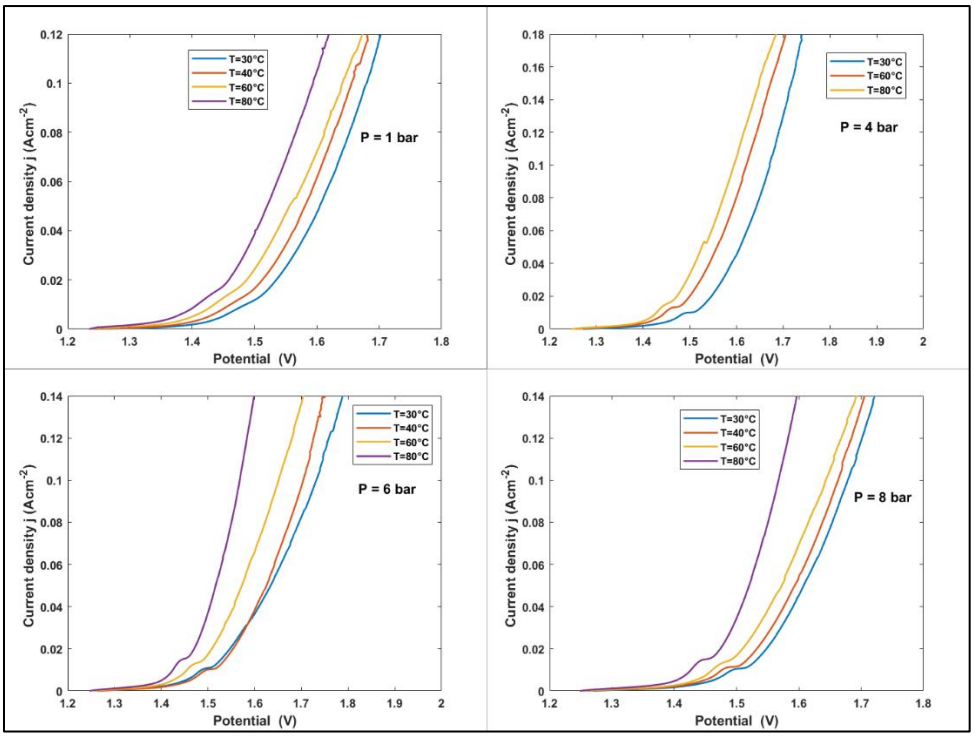


***Figura 44**. Voltametrías de barrido lineal para celda completa con los materiales de NiFeZn 70gL^{-1}(cátodo) - 16gL^{-1} (ánodo) para diferentes condiciones de temperatura y presión. a) Temperatura 30-80°C y P = 1 bar.b) Temperatura 30-80°C y P = 4 bar. c) Temperatura 30-80°C y P = 6 bar. d) Temperatura 30-80°C y P = 8 bar*

Posterior a las pruebas de evaluación de semicelda y celda completa, se realizó una prueba de estabilidad para la condición de 8 bar y una temperatura de 80°C, está prueba de estabilidad se realizó por 25 horas a una alta densidad de corriente de 400 mAcm^{-2} para la celda completa. Los resultados obtenidos se muestran en la ***Figura 45***. En esta figura, se puede observar cómo varía la respuesta en potencial de la celda completa para los materiales de NiFe/Zn durante las 25 horas. Además, se muestran las LSV tanto antes como después de la prueba de estabilidad en la ***Figura 45*(b)**. Es evidente que no hay perdida de la actividad

catalítica del material, ya que la curva a las 25 horas coincide exactamente con la curva de 0 horas.

En la ***Figura 45*****(a**), se observan zonas con altas oscilaciones en el potencial, esto es asociado a la rápida nucleación o formación de burbujas sobre los electrodos, debido a que a una mayor densidad de corriente en este caso 400mAcm^{-2} la tasa en la que aumenta la cantidad de burbujas es mayor. Sin embargo, es posible ver que la tendencia del potencial despreciando el efecto oscilante causado por las burbujas es aproximadamente un valor de 1.7 V. Adicionalmente, con la LSV posterior a la cronopotenciometría se rectifica que está respuesta no compromete el desempeño del electrodo.

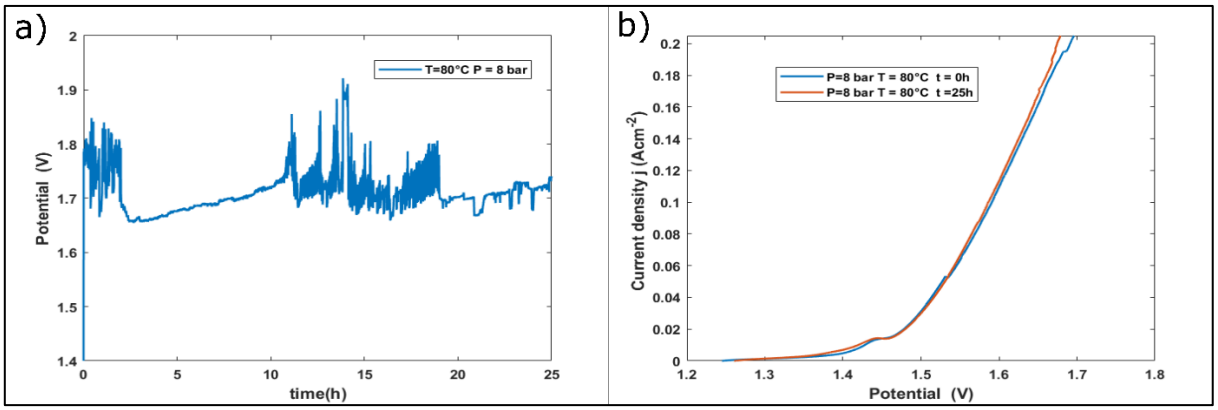


Figura 45*. Cronopotenciometría y LSV a presión de 8 bar y temperatura de 80°C para la celda completa con los materiales de NiFeZn 70gL^{-1}(cátodo) - 16gL^{-1} (ánodo) polarizando a 400mAcm^{-2} . a) Estabilidad 400mAcm^{-2}.b) LSV 0 y 25 horas*

7.5 Evaluación de la actividad electrocatalítica del recubrimiento NiFeZn/Pt

Con el fin de probar el efecto de la adición de bajas cantidades de platino en el desempeño del recubrimiento NiFeZn/Pt para la HER. Para ello se tomó el material de NiFeZn 16gL^{-1} y sobre este se realizó la deposición tipo SACs (Single-atom catalysts) de Pt planteada en la

metodología experimental. Este tipo de deposición de catalizadores monoatómicos ha recibido gran interés debido a que muestra un buen rendimiento catalítico frente a diversas reacciones como la división del agua, la reducción de oxígeno y la hidrogenación de CO_2 [85]. En la ***Figura 46*** se muestran los resultados obtenidos para las LSV de los materiales para concentraciones de 300,400 y 500µM. Es posible observar una mejora en la actividad catalítica para la HER al aumentar la concentración de platino en la solución hecho que se esperaba ya que el platino es un elemento muy activo para la HER y al aumentar la concentración se espera una mayor carga de platino en el electrodo [85] [86].

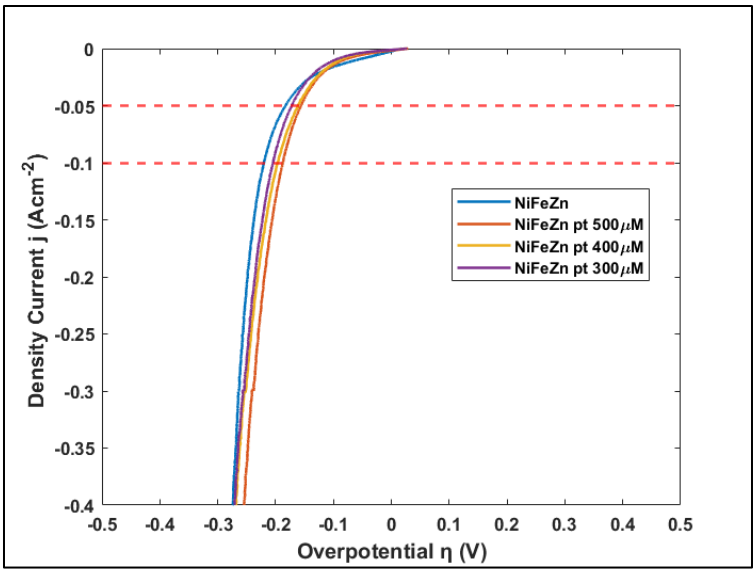


Figura 46*. LSV catódica para materiales de NiFeZn 16gL^{-1} y posterior depósito de platino a 300µM, 400µM y 500µM.*

Se realizó la respectiva caracterización morfológica mediante SEM del electrodo de NiFeZn/Pt con magnificaciones de x100 y x600, esto se muestra en la ***Figura 47***. La morfología observada es similar a la obtenida para los materiales NiFeZn con bajo contenido de Zn.

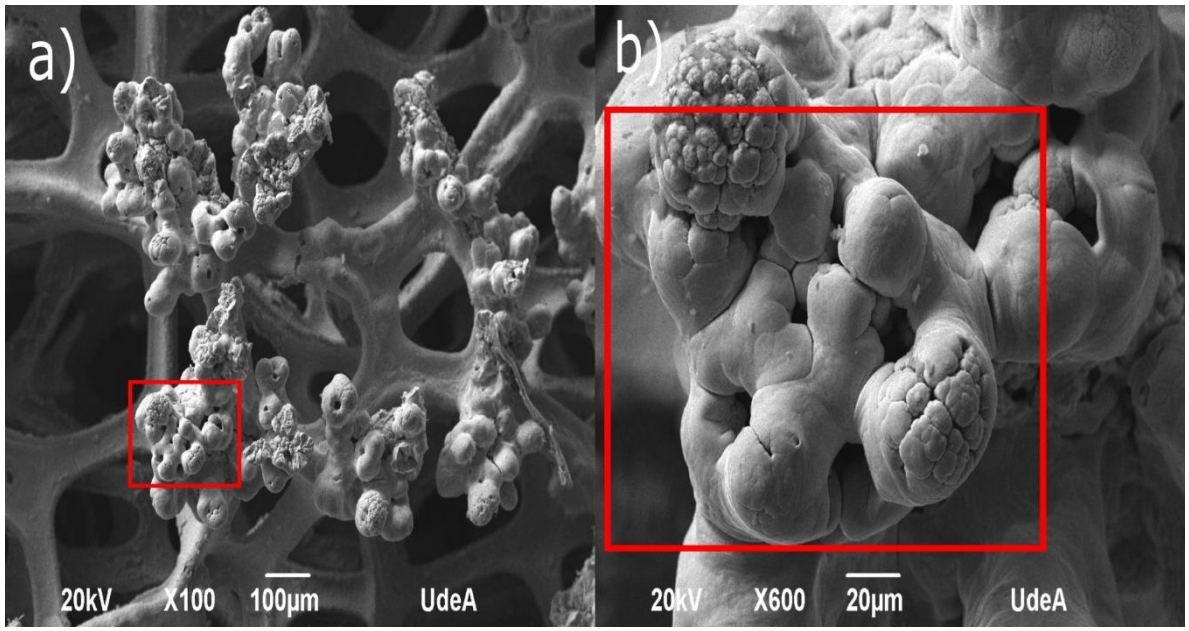


Figura 47*. Micrografías SEM del material NiFeZn/Pt*

Con el fin de confirmar la presencia de platino en el electrodo se realiza un EDS, los resultados se muestran en ***Tabla 23***, donde se confirma la presencia de Pt en el recubrimiento con un bajo contenido en la superficie del electrodo.

Tabla 23. *Resultados del EDS para muestra de NiFeZn/Pt*

Elemento	**(at.%)**
O	50.35
Fe	6.56
Ni	40.64
Zn	2.33
Pt	0.11

Si bien el uso de este tipo de materiales catalíticos monoatómicos (SACs) para obtener electrocatalizadores es un enfoque prometedor para abordar los problemas presentes al trabajar con metales nobles, como sus altos costos y baja disponibilidad. Mediante esta técnica se logra reducir el costo del catalizador al aumentar la eficiencia de utilización del

átomo para disminuir el consumo de Pt [85] [157]. Otro enfoque para abordar está gran problemática, que se muestra en este trabajo, es el desarrollo catalizadores libres de estos metales nobles como lo son el Ni, el Fe y el Zn, ya que son abundantes en la tierra y muestran gran actividad hacia las reacciones involucradas en la electrolisis del agua. En la ***Tabla 24*** se muestra un resumen de los sobrepotenciales catódicos obtenidos para el material base de NiFe, NiFeZn 16 gL^{-1}, NiFeZn 70 gL^{-1} y los materiales modificados con Pt. Se puede observar que el mejor material desarrollado para la reacción catódica es el material ternario de NiFeZn 70 gL^{-1}, mostrando un gran desempeño para la HER con bajos sobrepotenciales catódicos. Además, este material desarrollado es libre de metales nobles, por lo que es conveniente su uso. Para los materiales modificados con Pt, se ha observado una disminución en los sobrepotenciales catódicos al aumentar la concentración de platino en la solución. Además, se ha notado una mejora con respecto al material base de NiFe y al material NiFeZn 16 gL^{-1}. Sin embargo, su desempeño sigue estando por debajo del mejor material catódico desarrollado basado en NiFeZn.

Tabla 24. *Comparación del desempeño para la HER de los materiales electrocatalíticos de NiFeZn y NiFeZn/Pt*

	Sobrepotencial Catódico (mV)		
Recubrimiento	**|50mAcm^{-2}|**	**|100mAcm^{-2}|**	**|400mAcm^{-2}|**
NiFe	219.74	248.2	315.1
NiFeZn [16 gL^{-1}]	182.81	219.9	274.4
NiFeZn [70 gL^{-1}]	**108.5**	**139.3**	**169.18**
Pt/NiFeZn [300 µM]	172.3	204.9	270.6
Pt/NiFeZn [400 µM]	161	196	269
Pt/NiFeZn [500 µM]	156.2	187.2	254.5

8 Conclusiones

- Se logró con éxito el desarrollo de materiales electrocatalíticos basados en el sistema NiFe sobre sustratos de espuma de níquel, utilizando la técnica de electrodeposición. La modificación de estos materiales con metales de transición, como Zn y Pt, permitió mejorar significativamente las reacciones de evolución de oxígeno e hidrógeno, en el caso de las partículas de CuB no hay una mejora del desempeño electroquímico en la HER.
- El material desarrollado, NiFeLDH con una relación de 15:1, exhibe un aumento significativo en la actividad catalítica para la reacción de evolución de oxígeno. Los electrodos fabricados demostraron un buen desempeño, obteniéndose un sobrepotencial de aproximadamente 245 mV para una densidad de corriente de 100 $mAcm^{-2}$. Además, la baja pendiente de Tafel obtenida 40 $mVdec^{-1}$, sugiere una mejora sustancial en la cinética de la reacción.
- La prueba de estabilidad realizada durante 25 horas en condiciones ambientales para el material NiFeLDH, a una densidad de corriente típica de operación de un electrolizador alcalino ($400mAcm^{-2}$), muestra un sobrepotencial entre 300-320 mV para la OER. Este resultado demuestra un desempeño satisfactorio del material en términos de estabilidad a lo largo del tiempo.
- La comparación llevada a cabo entre el electrolito KOH 1M y NaOH 1M en la cronopotenciometría de larga duración (80 horas), indica que la conductividad del electrolito es un parámetro clave en la operación del electrolizador, es posible observar una diferencia de aproximadamente 30 mV al utilizar KOH 1M en comparación con NaOH 1M.

- Debido a la inserción de Zn en los recubrimientos de NiFe, se logró mejorar las propiedades catalíticas del material, generando materiales con alta área superficial y una estructura tipo coliflor. El material con una concentración de 70 gL^{-1} mostró el mejor desempeño para la HER, reduciendo el sobrepotencial a 140 mV. Esto representa una diferencia de 100 mV respecto al material base, evidenciando un excelente desempeño para ser un material libre de metales nobles.
- Los electrodos desarrollados con el material NiFeZn muestran una alta estabilidad en la cronopotenciometría por 25 horas a una densidad de corriente de 400$mAcm^{-2}$. Durante la prueba, el sobrepotencial para la HER varía solamente entre 240-250 mV, mientras que en el caso de la OER oscila entre 250-270 mV. Posteriormente a la prueba de estabilidad, se realizó una LSV, mostrando que estás pequeñas oscilaciones no comprometen el desempeño catalítico del material.
- La evaluación de la celda completa mediante cronopotenciometrías con los materiales desarrollados de NiFeZn para cátodo y ánodo muestra una excelente respuesta catalítica de los materiales. Al evaluar las densidades de corriente de 100 $mAcm^{-2}$ y 400 $mAcm^{-2}$, el aumento del potencial de celda es solamente de 10 mV. Además, el valor obtenido de 1.76 V para una densidad de corriente de 400$mAcm^{-2}$, es menor que los valores típicos entre 1.8 – 2 V.
- La respuesta de los materiales desarrollados al ser evaluados mediante LSV a temperaturas superiores a la ambiente, mostró que se podía obtener mayores densidades de corriente a un menor sobrepotencial, lo cual muestra un efecto directo de la temperatura sobre la cinética de las reacciones HER y OER.
- Los resultados de la evaluación de la estabilidad de los materiales electrocatalíticos en condiciones de operación de alta presión y temperatura demostraron que los

materiales desarrollados NiFeLDH y NiFeZn (ánodo y cátodo) mantienen su rendimiento catalítico a lo largo del tiempo, sugiriendo una durabilidad adecuada para aplicaciones prácticas en electrolizadores alcalinos que operen a condiciones superiores a las ambientales.

En resumen, los objetivos planteados fueron alcanzados con éxito, y los materiales electrocatalíticos desarrollados muestran un gran potencial para su implementación en sistemas de electrolisis alcalina en condiciones operativas exigentes. Estos resultados contribuyen al avance en el diseño y desarrollo de tecnologías más eficientes y duraderas para la generación de hidrógeno y oxígeno a partir de la electrólisis del agua.

9 Trabajos Futuros

- Posteriormente, sería adecuado aumentar la concentración del electrolito y usarlo en la concentración habitual de trabajo de un electrolizador alcalino industrial entre 20-30% de NaOH, con el fin de poder replicar con mayor certeza las condiciones de operación del electrolizador a la hora de evaluar el desempeño de los electrodos.
- Utilizar técnicas como ICP con el fin de determinar de forma más precisa y no solamente superficial, la concentración de las diferentes especies en la muestra.
- Realizar el escalado correspondiente de los métodos de síntesis de los electrodos con los materiales electrocatalíticos fabricados, con el objetivo de su aplicación en dispositivos de generación de hidrógeno.

10 Referencias

[1] T. Nguyen, Z. Abdin, T. Holm and W. Mérida, "Grid-connected hydrogen production via large-scale water electolysis," *Energy conversion and Management,* vol. 200, p. 12, 2019.

[2] J. Chi and H. Yu, "Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production," *Chinese Journal of Catalysis,* vol. 39, no. 3, pp. 390-394, 2018.

[3] IRENA, Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling up Electrolysers to Meet the 1.5ºC Climate Goal, Abu Dhabi, 2020.

[4] J. Lian, Y. Wu, H. Zhang, S. Gu, Z. Zeng and X. Ye, "One-step synthesis of amorphous Ni–Fe–P alloy as bifunctional electrocatalyst for overall water splitting in alkaline medium," *International Journal of Hydrogen Energy,* vol. 43, no. 29, pp. 12929-12938, 2018.

[5] S. E. Hosseini, M. A. Wahid and N. Aghili, "The scenario of greenhouse gases reduction in Malaysia," *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* vol. 28, pp. 400-409, 2013.

[6] L. Jeffry, M. Y. Ong, S. Nomanbhay, M. Mofijur, M. Mubashir and P. L. Show, "Greenhouse gases utilization: A review," *Fuel,* vol. 301, p. 121017, 2021.

[7] M. Conte, A. Iacobazzi, M. Ronchetti and R. Vellone, "Hydrogen economy for a sustainable development: state-of-the-art and technological perspectives," *Journal of power sources,* vol. 100, pp. 171-187, 2001.

[8] F. Hussin and M. K. Aroua, "Recent trends in the development of adsorption technologies for carbon dioxide capture: A brief literature and patent reviews," *Journal of Cleaner Production,* vol. 253, p. 119707, 2020.

[9] H. Lund, "Renewable energy strategies for sustainable development," *Energy,* vol. 32, no. 6, pp. 912-919, 2007.

[10] R. M. Dell and D. A. J. Rand, "Energy storage—a key technology for global energy sustainability," *Journal of power sources,* vol. 100, no. (1-2), pp. 2-17, 2001.

[11] P. J. Hall and E. J. Bain, "Energy-storage technologies and electricity generation," *Energy policy,* vol. 36, no. 12, pp. 4352-4355, 2008.

[12] E. L. González, F. I. Llerena, M. S. Pérez, F. R. Iglesias and J. G. Macho, "Energy evaluation of a solar hydrogen storage facility: Comparison with other electrical energy storage technologies," *International Journal of Hydrogen Energy,* vol. 40, no. 15, pp. 5518-5525, 2015.

[13] G. Marbán and T. Valdés-Solís, "Towards the hydrogen economy?," *International journal of hydrogen energy,* vol. 32, no. 12, pp. 1625-1637, 2007.

[14] P. Nikolaidis and A. Poullikkas, "A comparative overview of hydrogen production processes," *Renewable and sustainable energy reviews,* vol. 67, pp. 597-611, 2017.

[15] J. M. M. Arcos and D. M. Santos, "The Hydrogen Color Spectrum: Techno-Economic Analysis of the Available Technologies for Hydrogen Production," *Gases,* vol. 3, no. 1, pp. 25-46, 2023.

[16] A. Ajanovic, M. Sayer and R. Haas, "The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen," *International Journal of Hydrogen Energy,* vol. 47, no. 57, pp. 24136-24154, 2022.

[17] S. Banerjee, M. N. Musa and A. B. Jaafar, "Economic assessment and prospect of hydrogen generated by OTEC as future fuel," *international journal of hydrogen energy,* vol. 42, no. 1, pp. 26-37, 2017.

[18] I. Dincer and C. Acar, "Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability," *International journal of hydrogen energy,* vol. 40, no. 34, pp. 11094-11111, 2015.

[19] M. A. Rakib, J. R. Grace, C. J. Lim, S. S. Elnashaie and B. Ghiasi, "Steam reforming of propane in a fluidized bed membrane reactor for hydrogen production," *International journal of hydrogen energy,* vol. 35, no. 12, pp. 6276-6290, 2010.

[20] M. Onozaki, K. Watanabe, T. Hashimoto, H. Saegusa and Y. Katayama, "Hydrogen production by the partial oxidation and steam reforming of tar from hot coke oven gas," *Fuel,* vol. 85, no. 2, pp. 143-149, 2006.

[21] P. D. Vaidya and A. E. Rodrigues, "Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells," *Chemical Engineering Journal,* vol. 117, no. 1, pp. 39-49, 2006.

[22] H. L. Chen, H. M. Lee, S. H. Chen, Y. Chao and M. B. Chang, "Review of plasma catalysis on hydrocarbon reforming for hydrogen production—interaction, integration, and prospects," *Applied Catalysis B: Environmental,* vol. 85, no. (1-2), pp. 1-9, 2008.

[23] T. L. LeValley, A. R. Richard and M. Fan, "The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies–A review," *International Journal of Hydrogen Energy,* vol. 39, no. 30, pp. 16983-17000, 2014.

[24] P. N. Y. Yek, R. K. Liew, M. S. Osman, C. L. Lee, J. H. Chuah, Y. K. Park and S. S. Lam, "Microwave steam activation, an innovative pyrolysis approach to convert waste palm shell into highly microporous activated carbon," *Journal of environmental management,* vol. 236, pp. 245-253, 2019.

[25] R. Miandad, M. A. Barakat, A. S. Aburiazaiza, M. Rehan and A. S. Nizami, "Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review," *Process Safety and Environmental Protection,* vol. 102, pp. 822-838, 2016.

[26] P. S. Rezaei, H. Shafaghat and W. M. A. W. Daud, "Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: A review.," *Applied Catalysis A: General,* vol. 469, pp. 490-511, 2014.

[27] K. Akubo, M. A. Nahil and P. T. Williams, "Pyrolysis-catalytic steam reforming of agricultural biomass wastes and biomass components for production of hydrogen/syngas," *Journal of the Energy Institute,* vol. 92, no. 6, pp. 1987-1996, 2019.

[28] N. Z. Muradov, "How to produce hydrogen from fossil fuels without CO2 emission," *International Journal of Hydrogen Energy,* vol. 18, no. 3, pp. 211-215, 1993.

[29] B. Ćosić, G. Krajačić and N. Duić, "A 100% renewable energy system in the year 2050: The case of Macedonia," *Energy,* vol. 48, no. 1, pp. 80-87, 2012.

[30] J. Ren, Y. L. Liu, X. Y. Zhao and J. P. Cao, "Biomass thermochemical conversion: A review on tar elimination from biomass catalytic gasification," *Journal of the Energy Institute,* vol. 93, no. 3, pp. 1083-1098, 2020.

[31] H. Balat and E. Kırtay, "Hydrogen from biomass–present scenario and future prospects," *International journal of hydrogen energy,* vol. 35, no. 14, pp. 7416-7426, 2010.

[32] A. Demirbaş, "Yields of hydrogen-rich gaseous products via pyrolysis from selected biomass samples," *Fuel,* vol. 80, no. 13, pp. 1885-1891, 2001.

[33] S. Liu, J. Zhu, M. Chen, W. Xin, Z. Yang and L. Kong, "Hydrogen production via catalytic pyrolysis of biomass in a two-stage fixed bed reactor system," *International journal of hydrogen energy,* vol. 39, no. 25, pp. 13128-13135, 2014.

[34] Z. Wang, T. He, J. Qin, J. Wu, J. Li, Z. Zi, ... and L. Sun, "Gasification of biomass with oxygen-enriched air in a pilot scale two-stage gasifier," *Fuel,* vol. 150, pp. 386-393, 2015.

[35] M. Ni, D. Y. Leung, M. K. Leung and K. J. F. P. T. Sumathy, "An overview of hydrogen production from biomass," *Fuel processing technology,* vol. 87, no. 5, pp. 461-472, 2006.

[36] M. Ni, D. Y. Leung, M. K. Leung and K. J. F. P. T. Sumathy, "An overview of hydrogen production from biomass," *Fuel processing technology,* vol. 87, no. 5, pp. 461-472, 2006.

[37] G. Duman, M. A. Uddin and J. Yanik, "Hydrogen production from algal biomass via steam gasification," *Bioresource technology,* vol. 166, pp. 24-30, 2014.

[38] V. S. Sikarwar, M. Zhao, P. Clough, J. Yao, X. Zhong, M. Z. Memon, ... and P. S. Fennell, "An overview of advances in biomass gasification," *Energy & Environmental Science,* vol. 9, no. 10, pp. 2939-2977, 2016.

[39] P. Parthasarathy and K. S. Narayanan, "Hydrogen production from steam gasification of biomass: influence of process parameters on hydrogen yield–a review," *Renewable energy,* vol. 66, pp. 570-579, 2014.

[40] A. Arregi, M. Amutio, G. Lopez, J. Bilbao and M. Olazar, "Evaluation of thermochemical routes for hydrogen production from biomass: A review.," *Energy conversion and management,* vol. 165, pp. 696-719, 2018.

[41] E. G. Pereira, J. N. Da Silva, J. L. de Oliveira and C. S. Machado, "Sustainable energy: a review of gasification technologies," *Renewable and sustainable energy reviews,* vol. 16, no. 7, pp. 4753-4762, 2012.

[42] P. Parthasarathy and K. S. Narayanan, "Hydrogen production from steam gasification of biomass: influence of process parameters on hydrogen yield–a review," *Renewable energy,* vol. 66, pp. 570-579, 2014.

[43] D. Das and T. N. Veziroğlu, "Hydrogen production by biological processes: a survey of literature," *International journal of hydrogen energy,* vol. 26, no. 1, pp. 13-28, 2001.

[44] S. V. Mohan, V. L. Babu and P. N. Sarma, "Anaerobic biohydrogen production from dairy wastewater treatment in sequencing batch reactor (AnSBR): effect of organic loading rate," *Enzyme and Microbial Technology,* vol. 41, no. 4, pp. 506-515, 2007.

[45] B. B. Hu and M. J. Zhu, "Enhanced hydrogen production and biological saccharification from spent mushroom compost by Clostridium thermocellum 27405 supplemented with recombinant β-glucosidases," *international journal of hydrogen energy,* vol. 42, no. 12, pp. 7866-7874, 2017.

[46] Y. Chen, Y. Yin and J. Wang, "Recent advance in inhibition of dark fermentative hydrogen production," *International Journal of Hydrogen Energy,* vol. 46, no. 7, pp. 5053-5073, 2021.

[47] A. H. Hassan, T. Mietzel, R. Brunstermann, S. Schmuck, J. Schoth, M. Küppers and R. Widmann, "Fermentative hydrogen production from low-value substrates," *World Journal of Microbiology and Biotechnology,* vol. 34, no. 12, pp. 1-11, 2018.

[48] D. Das and T. N. Veziroglu, "Advances in biological hydrogen production processes," *International journal of hydrogen energy,* vol. 33, no. 21, pp. 6046-6057, 2008.

[49] C. Hu, L. Zhang and J. Gong, "Recent progress made in the mechanism comprehension and design of electrocatalysts for alkaline water splitting," *Energy & Environmental Science,* vol. 12, no. 9, pp. 2620-2645, 2019.

[50] D. Strmcnik, M. Uchimura, C. Wang, R. Subbaraman, N. Danilovic, D. Van Der Vliet, ... and N. M. Markovic, "Improving the hydrogen oxidation reaction rate by promotion of hydroxyl adsorption," *Nature chemistry,* vol. 5, no. 4, pp. 300-306, 2013.

[51] R. Phillips, W. J. Gannon and C. W. Dunnill, "Alkaline Electrolysers," *Royal Society of Chemistry,* vol. 25, pp. 28-58, 2019.

[52] V. Torabinejad, M. Aliofkhazraei, S. Assareh, M. H. Allahyarzadeh and A. S. Rouhaghdam, "Electrodeposition of Ni-Fe alloys, composites, and nano coatings–A review," *ournal of Alloys and Compounds,* vol. 691, pp. 841-859, 2017.

[53] P. Du and R. Eisenberg, "Catalysts made of earth-abundant elements (Co, Ni, Fe) for water splitting: recent progress and future challenges," *Energy & Environmental Science,* vol. 5, no. 3, pp. 6012-6021, 2012.

[54] I. Romero, M. Rodríguez, C. Sens, J. Mola, M. Rao Kollipara, L. Francàs, ... and A. Llobet, "Ru complexes that can catalytically oxidize water to molecular dioxygen," *Inorganic chemistry,* vol. 47, no. 6, pp. 1824-1834, 2008.

[55] Q. Zhang, N. Liu and J. Guan, "Charge-transfer effects in Fe–Co and Fe–Co–Y oxides for electrocatalytic water oxidation reaction," *ACS Applied Energy Materials,* vol. 2, no. 12, pp. 8903-8911, 2019.

[56] Y. Xiong and P. He, "A review on electrocatalysis for alkaline oxygen evolution reaction (OER) by Fe-based catalysts," *Journal of Materials Science,* vol. 58, no. 5, pp. 2041-2067, 2023.

[57] S. Zou, M. S. Burke, M. G. Kast, J. Fan, N. Danilovic and S. W. Boettcher, "Fe (oxy) hydroxide oxygen evolution reaction electrocatalysis: intrinsic activity and the roles of electrical conductivity, substrate, and dissolution," *Chemistry of Materials,* vol. 27, no. 23, pp. 8011-8020, 2015.

[58] J. Mohammed-Ibrahim and X. Sun, "Recent progress on earth abundant electrocatalysts for hydrogen evolution reaction (HER) in alkaline medium to achieve efficient water splitting–A review," *Journal of Energy Chemistry,* vol. 34, pp. 111-160, 2019.

[59] M. I. Jamesh, "Recent progress on earth abundant hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction bifunctional electrocatalyst for overall water splitting in alkaline media," *Journal of Power Sources,* vol. 333, pp. 213-236, 2016.

[60] P. A. Farshbaf, B. Bostani, M. Yaghoobi and N. P. Ahmadi, "Evaluation of corrosion resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni–Fe alloy coatings," *Transactions of the IMF,* vol. 95, no. 5, pp. 269-275, 2017.

[61] M. I. Jamesh and X. Sun, "Recent progress on earth abundant electrocatalysts for oxygen evolution reaction (OER) in alkaline medium to achieve efficient water splitting–A review," *Journal of Power Sources,* vol. 400, pp. 31-68, 2018.

[62] M. J. D. Giz, S. C. Bento and E. R. Gonzalez, "NiFeZn codeposit as a cathode material for the production of hydrogen by water electrolysis," *International journal of hydrogen energy,* vol. 25, no. 7, pp. 621-626, 2000.

[63] J. Lian, Y. Wu, H. Zhang, S. Gu, Z. Zeng and X. Ye, "One-step synthesis of amorphous Ni–Fe–P alloy as bifunctional electrocatalyst for overall water splitting in alkaline medium," *International Journal of Hydrogen Energy,* vol. 43, no. 29, pp. 12929-12938, 2018.

[64] M. Tahir, L. Pan, F. Idrees, X. Zhang, L. Wang, J. J. Zou and Z. L. Wang, "Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: a comprehensive review," *Nano Energy,* vol. 37, pp. 136-157, 2017.

[65] L. Han, S. Dong and E. Wang, "Transition-metal (Co, Ni, and Fe)-based electrocatalysts for the water oxidation reaction," *Advanced materials,* vol. 28, no. 42, pp. 9266-9291, 2016.

[66] Y. Qiu, L. Xin and W. Li, "Electrocatalytic oxygen evolution over supported small amorphous Ni–Fe nanoparticles in alkaline electrolyte," *Langmuir,* vol. 30, no. 26, pp. 7893-7901, 2014.

[67] J. Landon, E. Demeter, N. Inoglu, C. Keturakis, I. E. Wachs, R. Vasic, ... and J. R. Kitchin, "Spectroscopic characterization of mixed Fe–Ni oxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline electrolytes," *Acs Catalysis,* vol. 2, no. 8, pp. 1793-1801, 2012.

[68] R. D. Smith, M. S. Prévot, R. D. Fagan, S. Trudel and C. P. Berlinguette, "Water oxidation catalysis: electrocatalytic response to metal stoichiometry in amorphous metal oxide films containing iron, cobalt, and nickel," *Journal of the American Chemical Society,* vol. 135, no. 31, pp. 11580-11586, 2013.

[69] C. Tang, H. F. Wang, H. S. Wang, F. Wei and Q. Zhang, "Guest–host modulation of multi-metallic (oxy) hydroxides for superb water oxidation," *Journal of Materials Chemistry A,* vol. 4, no. 9, pp. 3210-3216, 2016.

[70] Q. Che, Q. Li, Y. Tan, X. Chen, X. Xu and Y. Chen, "One-step controllable synthesis of amorphous (Ni-Fe) Sx/NiFe (OH) y hollow microtube/sphere films as superior bifunctional electrocatalysts for quasi-industrial water splitting at large-current-density," *Applied Catalysis B: Environmental,* vol. 348, pp. 337-348, 2019.

[71] Y. J. Ye, N. Zhang and X. X. Liu, "Amorphous NiFe (oxy) hydroxide nanosheet integrated partially exfoliated graphite foil for high efficiency oxygen evolution reaction," *Journal of Materials Chemistry A,* vol. 5, no. 46, pp. 24208-24216, 2017.

[72] Z. Lu, W. Xu, W. Zhu, Q. Yang, X. Lei, J. Liu, ... and X. Duan, "Three-dimensional NiFe layered double hydroxide film for high-efficiency oxygen evolution reaction," *Chemical communications,* vol. 50, no. 49, pp. 6479-6482, 2014.

[73] J. Yu, Q. Wang, D. O'Hare and L. Sun, "Preparation of two dimensional layered double hydroxide nanosheets and their applications," *Chemical Society Reviews,* vol. 46, no. 19, pp. 5950-5974, 2017.

[74] Y. Wang, D. Yan, S. El Hankari, Y. Zou and S. Wang, "Recent progress on layered double hydroxides and their derivatives for electrocatalytic water splitting," *Advanced Science,* vol. 5, no. 8, p. 1800064, 2018.

[75] K. Zhang and R. Zou, "Advanced transition metal-based OER electrocatalysts: current status, opportunities, and challenges," *Small,* vol. 17, no. 37, p. 2100129, 2021.

[76] L. Lv, Z. Yang, K. Chen, C. Wang and Y. Xiong, "2D layered double hydroxides for oxygen evolution reaction: from fundamental design to application," *Advanced Energy Materials,* vol. 9, no. 17, p. 1803358, 2019.

[77] J. Zhao, J. J. Zhang, Z. Y. Li and X. H. Bu, "Recent Progress on NiFe-Based Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction," *Small,* vol. 16, no. 51, p. 2003916, 2020.

[78] R. Gao and D. Yan, "Recent development of Ni/Fe-based micro/nanostructures toward photo/electrochemical water oxidation," *Advanced Energy Materials,* vol. 10, no. 11, p. 1900954, 2020.

[79] S. Jiang, Y. Liu, W. Xie and M. Shao, "Electrosynthesis of hierarchical NiLa-layered double hydroxide electrode for efficient oxygen evolution reaction," *Journal of Energy Chemistry,* vol. 33, pp. 125-129, 2019.

[80] X. Lu and C. Zhao, "Electrodeposition of hierarchically structured three-dimensional nickel–iron electrodes for efficient oxygen evolution at high current densities," *Nature communications,* vol. 6, no. 1, pp. 1-7, 2015.

[81] J. Lian, Y. Wu and J. Sun, "High current density electrodeposition of NiFe/Nickel Foam as a bifunctional electrocatalyst for overall water splitting in alkaline electrolyte," *Journal of Materials Science,* vol. 55, pp. 15140-15151, 2020.

[82] C. W. Su, W. Yang, J. M. Guo and Y. J. Zhang, "Modulated morphology of Fe foils electrodeposited at a high current density by adding cations," *Vacuum,* vol. 86, no. 12, pp. 2095-2101, 2012.

[83] J. O. Silva, S. Cartagena and J. A. Calderón, "Novel electrodeposited NiFeP/Zn bifunctional catalytic coating for alkaline water splitting," *Electrochimica Acta,* vol. 451, p. 142299, 2023.

[84] W. A. Badawy, H. Nady and G. M. Abd El-Hafez, "Electrodeposited Zn-Ni alloys as promising catalysts for hydrogen production-preparation, characterization and electro-catalytic activity," *Journal of Alloys and Compounds,* vol. 699, pp. 1146-1156., 2017.

[85] Z. Zhang, C. Feng, C. Liu, M. Zuo, L. Qin, X. Yan, ... and J. Zeng, "Electrochemical deposition as a universal route for fabricating single-atom catalysts," *Nature Communications*, vol. 11, no. 1, p. 1215, 2020.

[86] Y. Feng, R. Ma, M. Wang, J. Wang, T. Sun, L. Hu, ... and J. Wang, "Crystallinity effect of NiFe LDH on the growth of Pt nanoparticles and hydrogen evolution performance," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 12, no. 30, pp. 7221-7228, 2021.

[87] J. Sun, D. Zhu, Y. Sun, L. Ma, J. Guo, Q. Liu and X. Zhang, "Hybrid NiCo hydrogen carbonate with Pt nanoparticles on nickel foam for alkaline water hydrogen evolution," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 833, p. 155131, 2020.

[88] J. Van Drunen, B. K. Pilapil, Y. Makonnen, D. Beauchemin, B. D. Gates and G. Jerkiewicz, "Electrochemically Active Nickel Foams as Support Materials," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6, no. 15, pp. 12046-12061, 2014.

[89] S. Cartagena and J. A. Calderon, "High performance of electrochemically modified-polypropylene electrodes for alkaline water splitting," *Electrochimica Acta*, vol. 407, p. 139884, 2022.

[90] C. C. McCrory, S. Jung, J. C. Peters and T. F. Jaramillo, "Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 45, pp. 16977-16987, 2013.

[91] L. M. Da Silva, L. A. De Faria and J. F. C. Boodts, "Determination of the morphology factor of oxide layers," *Electrochimica Acta,* vol. 47, no. 3, pp. 395-403, 2001.

[92] G. Spinolo, S. Ardizzone and S. Trasatti, "Surface characterization of Co3O4 electrodes prepared by the sol-gel method," *Journal of Electroanalytical Chemistry,* vol. 423, no. (1-2), pp. 49-57, 1997.

[93] K. Onda, T. Kyakuno, K. Hattori and K. Ito, "Prediction of production power for high-pressure hydrogen by high-pressure water electrolysis," *Journal of power sources,* vol. 132, no. 1-2, pp. 64-70, 2004.

[94] I. Dincer and A. A. AlZahrani, "Comprehensive Energy Systems," *Comprehensive Energy Systems,* vol. 4, pp. 985-1025, 2018.

[95] P. Millet, "Fundamentals of water electrolysis," in *Hydrogen Production: Electrolysis,* John Wiley & Sons, Ltd, 2015, pp. 33-62.

[96] R. L. LeRoy, C. T. Bowen and D. J. LeRoy, "The thermodynamics of aqueous water electrolysis," *Journal of the Electrochemical Society,* vol. 127, no. 9, p. 1954, 1980.

[97] R. A. Nickell, W. H. Zhu, R. U. Payne, D. R. Cahela and B. J. Tatarchuk, "Hg/HgO electrode and hydrogen evolution potentials in aqueous sodium hydroxide," *Journal of power sources,* vol. 161, no. 2, pp. 1217-1224, 2006.

[98] K. Kawashima, R. A. Márquez, Y. J. Son, C. Guo, R. R. Vaidyula, L. A. Smith, ... and C. B. Mullins, "ccurate Potentials of Hg/HgO Electrodes: Practical Parameters for

Reporting Alkaline Water Electrolysis Overpotentials," *ACS Catalysis,* vol. 13, no. 3, p. ACS Catalysis, 2023.

[99] J. Balej, "Water vapour partial pressures and water activities in potassium and sodium hydroxide solutions over wide concentration and temperature ranges," *International journal of hydrogen energy,* vol. 10, no. 4, pp. 233-243, 1985.

[100] Z. W. Gao, J. Y. Liu, X. M. Chen, X. L. Zheng, J. Mao, H. Liu, ... and X. W. Du, "Engineering NiO/NiFe LDH intersection to bypass scaling relationship for oxygen evolution reaction via dynamic tridimensional adsorption of intermediates," *Advanced materials,* vol. 31, no. 11, p. 1804769, 2019.

[101] A. M. P. Sakita, E. Vallés, R. Della Noce and A. V. Benedetti, "Novel NiFe/NiFe-LDH composites as competitive catalysts for clean energy purposes," *Applied Surface Science,* vol. 447, pp. 107-116, 2018.

[102] A. A. Kashale, C. H. Yi, K. Y. Cheng, J. S. Guo, Y. H. Pan and I. W. P. Chen, "Binder-free heterostructured NiFe2O4/NiFe LDH nanosheet composite electrocatalysts for oxygen evolution reactions," *ACS Applied Energy Materials,* vol. 3, no. 11, pp. 10831-10840, 2020.

[103] Z. Lu, W. Xu, W. Zhu, Q. Yang, X. Lei, J. Liu, ... and X. Duan, "Three-dimensional NiFe layered double hydroxide film for high-efficiency oxygen evolution reaction. Chemical communications," *Chemical communications,* vol. 50, no. 49, pp. 6479-6482, 2014.

[104] X. Lu and C. Zhao, "Electrodeposition of hierarchically structured three-dimensional nickel–iron electrodes for efficient oxygen evolution at high current densities," *Nature communications,* vol. 6, no. 1, pp. 1-7, 2015.

[105] A. Ahlawat and V. G. Sathe, "Raman study of NiFe2O4 nanoparticles, bulk and films: effect of laser power.," *Journal of Raman Spectroscopy,* vol. 42, no. 5, pp. 1087-1094, 2011.

[106] Z. Wu, Z. Zou, J. Huang and F. Gao, "NiFe2O4 nanoparticles/NiFe layered double-hydroxide nanosheet heterostructure array for efficient overall water splitting at large current densities," *ACS applied materials & interfaces,* vol. 10, no. 31, pp. 26283-26292, 2018.

[107] G. Liu, K. Wang, X. Gao, D. He and J. Li, "Fabrication of mesoporous NiFe2O4 nanorods as efficient oxygen evolution catalyst for water splitting," *Electrochimica Acta,* vol. 211, pp. 871-878, 2016.

[108] H. Lei, L. Ma, Q. Wan, S. Tan, B. Yang, Z. Wang, ... and H. J. Fan, "Promoting surface reconstruction of NiFe layered double hydroxide for enhanced oxygen evolution," *Advanced Energy Materials,* vol. 12, no. 48, p. 2202522, 2022.

[109] S. Lee, K. Banjac, M. Lingenfelder and X. Hu, "Oxygen isotope labeling experiments reveal different reaction sites for the oxygen evolution reaction on nickel and nickel iron oxides," *Angewandte Chemie,* vol. 131, no. 30, pp. 10401-10405, 2019.

[110] L. Yan, Y. Ren, J. Shen, H. Wang, J. Ning, Y. Zhong and Y. Hu, "Visible-Light-Driven Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction: NiFe2O4/NiFe–Layered Double

Hydroxide Z-Scheme Heteronanosheet as a Model," *Energy Technology,* vol. 8, no. 12, p. 2000607, 2020.

[111] Y. Luo, Y. Wu, D. Wu, C. Huang, D. Xiao, H. Chen, ... and P. K. Chu, "NiFe-layered double hydroxide synchronously activated by heterojunctions and vacancies for the oxygen evolution reaction," *ACS Applied Materials & Interfaces,* vol. 12, no. 38, pp. 42850-42858, 2020.

[112] L. Lv, Z. Yang, K. Chen, C. Wang and Y. Xiong, "2D layered double hydroxides for oxygen evolution reaction: from fundamental design to application," *Advanced Energy Materials,* vol. 9, no. 17, p. 1803358, 2019.

[113] F. W. Chen, S. N. Zhang, J. J. Li, A. M. Kan, M. Yang, J. Zhao and G. Deng, "Precursor-mediated synthesis of interconnected ultrathin NiFe-layered double hydroxides nanosheets for efficient oxygen evolution electrocatalysis," *Materials Letters,* vol. 309, p. 131470, 2022.

[114] Y. Zhou, Q. Guo, J. Luo, X. Wang, F. Sun, C. Wang, ... and J. Zhang, "The influence of increased content of Ni (III) in NiFe LDH via Zn doping on electrochemical catalytic oxygen evolution reaction.," *International Journal of Hydrogen Energy,* vol. 48, no. 13, pp. 4984-4993, 2023.

[115] Y. Yang, S. Wei, Y. Li, D. Guo, H. Liu and L. Liu, "Effect of cobalt doping-regulated crystallinity in nickel-iron layered double hydroxide catalyzing oxygen evolution," *Applied Catalysis B: Environmental,* vol. 314, p. 121491, 2022.

[116] H. Xu, W. D. Zhang, J. Liu, Y. Yao, X. Yan and Z. G. Gu, "Intercalation-induced partial exfoliation of NiFe LDHs with abundant active edge sites for highly enhanced oxygen evolution reaction," *Journal of Colloid and Interface Science,* vol. 607, pp. 1353-1361, 2022.

[117] C. He, X. Kong, M. Jiang and X. Lei, "Metal Ni-decorated Fe3O4 nanoparticles: A new and efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction," *Materials Letters,* vol. 222, pp. 138-141., 2018.

[118] Y. Han, J. Wu, L. Tang, X. An, X. Yang, T. Li, ... and X. Wu, "Self-adaption of Zn introduced Ni-Fe layered double hydroxide for efficient and durable oxygen evolution reaction electrocatalysis," *Applied Surface Science,* vol. 610, p. 155288, 2023.

[119] X. Lyu, Y. Zhang, X. Wang, H. Chen, S. Li, W. Zhang, ... and D. Yang, "Electronic structure regulation of nickel-iron layered double hydroxides by tuning ternary component for overall water splitting," *Materials Today Sustainability,* vol. 21, p. 100295, 2023.

[120] C. Qiao, Z. Usman, T. Cao, S. Rafai, Z. Wang, Y. Zhu, ... and J. Zhang, "High-valence Ni and Fe sites on sulfated NiFe-LDH nanosheets to enhance OO coupling for water oxidation," *Chemical Engineering Journal,* vol. 426, p. 130873, 2021.

[121] Q. Chen, Z. Kang, S. Luo, J. Li, P. Deng, C. Wang, ... and X. Tian, "Boosting NiFe-LDH by ruthenium dioxide for effective overall water splitting," *International Journal of Hydrogen Energy,* vol. 48, no. 24, pp. 8888-8897, 2023.

[122] Q. Wen, S. Wang, R. Wang, D. Huang, J. Fang, Y. Liu and T. Zhai, "Nanopore-rich NiFe LDH targets the formation of the high-valent nickel for enhanced oxygen evolution reaction," *Nano Research*, vol. 16, no. 2, pp. 2286-2293, 2023.

[123] S. He, R. Yue, W. Liu, J. Ding, X. Zhu, N. Liu, ... and Z. Mo, "Nano-NiFe LDH assembled on CNTs by electrostatic action as an efficient and durable electrocatalyst for oxygen evolution," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 946, p. 117718, 2023.

[124] A. Alobaid, C. Wang and R. A. Adomaitis, "Mechanism and Kinetics of HER and OER on NiFe LDH Films in an Alkaline Electrolyte," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 15, pp. J3395-J3404, 2018.

[125] L. Negahdar, F. Zeng, S. Palkovits, C. Broicher and R. Palkovits, "Mechanistic aspects of the electrocatalytic oxygen evolution reaction over Ni− Co oxides.," *ChemElectroChem*, vol. 6, no. 22, pp. 5588-5595, 2019.

[126] H. Yang, C. Wang, Y. Zhang and Q. Wang, "Green synthesis of NiFe LDH/Ni foam at room temperature for highly efficient electrocatalytic oxygen evolution reaction.," *Sci China Mater*, vol. 62, no. 5, pp. 681-689, 2019.

[127] S. Liu, H. Zhang, E. Hu, T. Zhu, C. Zhou, Y. Huang, ... and Z. Lin, "Boosting oxygen evolution activity of NiFe-LDH using oxygen vacancies and morphological engineering," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 9, no. 41, pp. 23697-23702, 2021.

[128] B. Chen, Z. Zhang, S. Kim, S. Lee, J. Lee, W. Kim and K. Yong, "Ostwald ripening driven exfoliation to ultrathin layered double hydroxides nanosheets for enhanced oxygen evolution reaction," *ACS applied materials & interfaces,* vol. 10, no. 51, pp. 44518-44526, 2018.

[129] J. Chen, F. Zheng, S. J. Zhang, A. Fisher, Y. Zhou, Z. Wang, ... and S. G. Sun, "Interfacial interaction between FeOOH and Ni–Fe LDH to modulate the local electronic structure for enhanced OER electrocatalysis," *ACS Catalysis,* vol. 8, no. 12, pp. 11342-11351, 2018.

[130] F. Dionigi and P. Strasser, "NiFe-based (oxy) hydroxide catalysts for oxygen evolution reaction in non-acidic electrolytes.," *Advanced Energy Materials,* vol. 6, no. 23, p. 1600621, 2016.

[131] A. L. Hoang, S. Balakrishnan, A. Hodges, G. Tsekouras, A. Al-Musawi, K. Wagner, ... and G. G. Wallace, "High-performing catalysts for energy-efficient commercial alkaline water electrolysis," *Sustainable Energy & Fuels,* vol. 7, no. 1, pp. 31-60, 2023.

[132] R. J. Gilliam, J. W. Graydon, D. W. Kirk and S. J. Thorpe, "A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures," *International Journal of Hydrogen Energy,* vol. 32, no. 3, pp. 359-364, 2007.

[133] J. Brauns and T. Turek, "Alkaline water electrolysis powered by renewable energy: A review," *Processes,* vol. 8, no. 2, p. 248, 2020.

[134] J. A. D. del Rosario, G. Li, M. F. M. Labata, J. D. Ocon and P. Y. A. Chuang, "Unravelling the roles of alkali-metal cations for the enhanced oxygen evolution reaction in alkaline media," *Applied Catalysis B: Environmental,* vol. 288, p. 119981, 2021.

[135] J. Suntivich, E. E. Perry, H. A. Gasteiger and Y. Shao-Horn, "The influence of the cation on the oxygen reduction and evolution activities of oxide surfaces in alkaline electrolyte," *Electrocatalysis,* vol. 4, pp. 49-55, 2013.

[136] G. F. Li, M. Divinagracia, M. F. Labata, J. D. Ocon and P. Y. Abel Chuang, "Electrolyte-dependent oxygen evolution reactions in alkaline media: electrical double layer and interfacial interactions," *ACS applied materials & interfaces,* vol. 11, no. 37, pp. 33748-33758, 2019.

[137] H. Khani, A. R. Puente Santiago and T. He, "An Interfacial View of Cation Effects on Electrocatalysis System," *Angewandte Chemie,* vol. 135, no. 43, p. e202306103, 2023.

[138] B. J. Trześniewski, O. Diaz-Morales, D. A. Vermaas, A. Longo, W. Bras, M. T. Koper and W. A. Smith, "In Situ Observation of Active Oxygen Species in Fe-Containing NiBased Oxygen Evolution Catalysts: The Effect of pH on," *Journal of the American Chemical Society,* vol. 137, no. 48, pp. 15112-15121., 2015.

[139] M. W. Louie and A. T. Bell, "An investigation of thin-film Ni–Fe oxide catalysts for the electrochemical evolution of oxygen.," *Journal of the American Chemical Society,* vol. 135, no. 33, pp. 12329-12337., 2013.

[140] S. S. Jeon, P. W. Kang, M. Klingenhof, H. Lee, F. Dionigi and P. Strasser, "Active Surface Area and Intrinsic Catalytic Oxygen Evolution Reactivity of NiFe LDH at Reactive Electrode Potentials Using Capacitances.," *ACS Catalysis,* vol. 13, no. 2, pp. 1186-1196, 2023.

[141] R. L. Doyle and M. E. Lyons, "An electrochemical impedance study of the oxygen evolution reaction at hydrous iron oxide in base.," *Physical Chemistry Chemical Physics,* vol. 15, no. 14, pp. 5224-5237, 2013.

[142] A. Ursúa, I. San Martín, E. L. Barrios and P. Sanchis, "Stand-alone operation of an alkaline water electrolyser fed by wind and photovoltaic systems.," *International Journal of Hydrogen Energy,* vol. 38, no. 35, pp. 14952-14967, 2013.

[143] S. Cartagena, F. E. Bedoya-Lora and J. A. Calderón, "Enhancement of anodically treated stainless steel by NiFeP-catalyst electrodeposition as bifunctional electrodes for water electrolysis," *Journal of The Electrochemical Society,* vol. 169, no. 4, p. 044501, 2022.

[144] S. Cartagena and J. A. Calderón, "Corrosion of non-noble metal-based catalysts during oxygen evolution reaction under on/off operation," *Corrosion Science,* vol. 205, p. 110437, 2022.

[145] M. V. Ananth and N. V. Parthasaradhy, "Hydrogen evolution characteristics of electrodeposited Ni-Zn-Fe coatings in alkaline solutions," *International journal of hydrogen energy,* vol. 22, no. 8, pp. 747-751, 1997.

[146] I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, L. Vázquez-Gómez and V. Pérez-Herranz, "Electrochemical characterization of a NiCo/Zn cathode for hydrogen generation," *International Journal of Hydrogen Energy,* vol. 36, no. 18, pp. 11578-11587, 2011.

[147] S. Trasatti and O. A. Petrii, "Real surface area measurements in electrochemistry," *Journal of Electroanalytical Chemistry,* vol. 327, no. 1-2, pp. 353-376, 1992.

[148] W. Guo, J. Kim, H. Kim, S. Y. Kim and S. H. Ahn, "Boosting hydrogen evolution on NiFeZn electrocatalyst by defect surface modulation using alkali etching," *International Journal of Hydrogen Energy,* vol. 48, no. 6, pp. 2090-2100, 2023.

[149] W. A. Badawy, H. Nady and G. M. Abd El-Hafez, "Electrodeposited Zn-Ni alloys as promising catalysts for hydrogen productionPreparation, characterization and electro-catalytic activity," *Journal of Alloys and Compounds,* vol. 699, pp. 1146-1156, 2017.

[150] Z. Chen, X. Duan, W. Wei, S. Wang and B. J. Ni, "Recent advances in transition metal-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution," *Journal of Materials Chemistry A,* vol. 7, no. 25, pp. 14971-15005, 2019.

[151] F. Bao, E. Kemppainen, I. Dorbandt, R. Bors, F. Xi, R. Schlatmann, ... and S. Calnan, "Understanding the hydrogen evolution reaction kinetics of electrodeposited nickel-molybdenum in acidic, near-neutral, and alkaline conditions.," *ChemElectroChem,* vol. 8, no. 1, pp. 195-208, 2021.

[152] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur and M. Musiani, "Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters," *Electrochimica acta,* vol. 55, no. 21, pp. 6218-6227, 2010.

[153] R. Hanke-Rauschenbach, B. Bensmann and P. Millet, "Hydrogen production using high-pressure electrolyzers," *Compendium of hydrogen energy,* pp. 179-224, 2015.

[154] M. Hammoudi, C. Henao, K. Agbossou, Y. Dubé and M. L. Doumbia, "New multi-physics approach for modelling and design of alkaline electrolyzers," *International Journal of Hydrogen Energy,* vol. 37, no. 19, pp. 13895-13913, 2012.

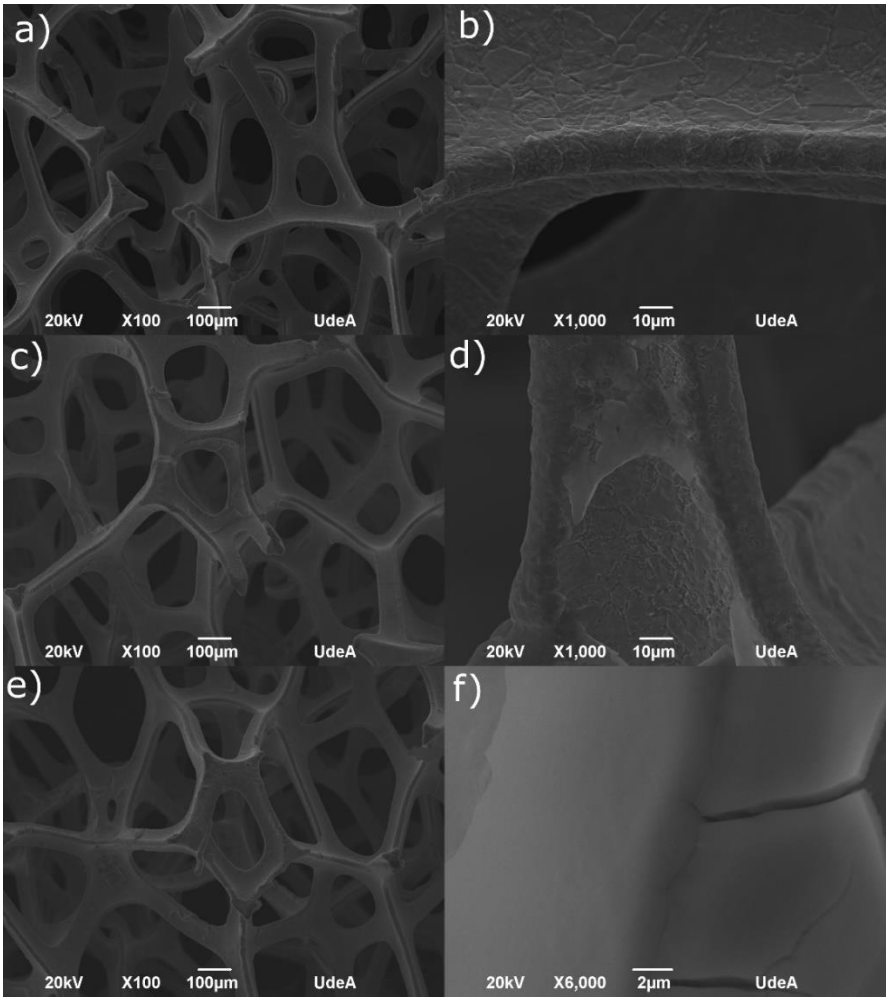
[155] J. Brauns and T. Turek, "Alkaline Water Electrolysis Powered by Renewable Energy: A Review," *Processes,* vol. 8, no. 2, p. 248, 2020.

[156] D. Jang, H. S. Cho and S. Kang, "Numerical modeling and analysis of the effect of pressure on the," *Applied Energy,* vol. 287, p. 116554, 2021.

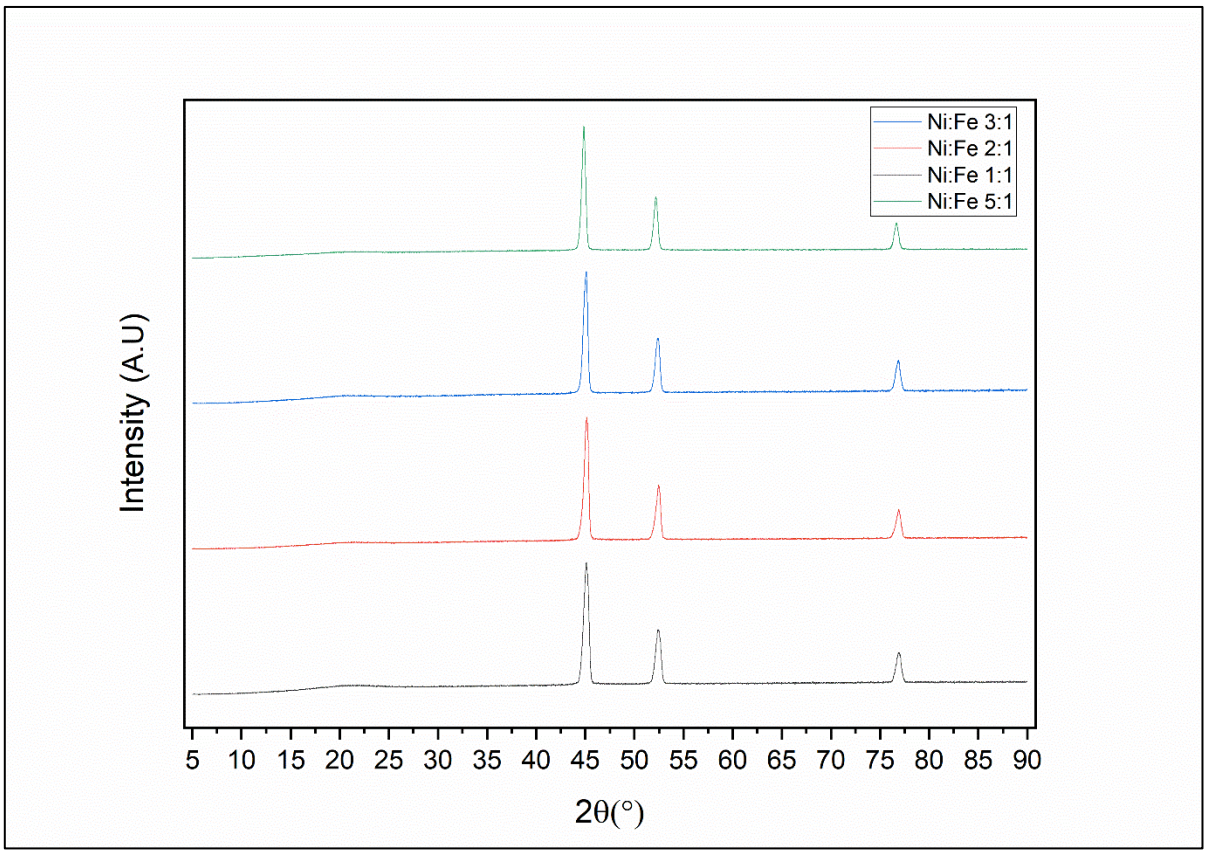
[157] Y. Chen, S. Ji, C. Chen, Q. Peng, D. Wang and Y. Li, "Single-atom catalysts: synthetic strategies and electrochemical applications," *Joule,* vol. 2, no. 7, pp. 1242-1264, 2018.

[158] D. M. P. B. M. K. M. &. S. M. Le Bideau, «Review of necessary thermophysical properties and their sensivities with temperature and electrolyte mass fractions for alkaline water electrolysis multiphysics modelling.,» *International Journal of Hydrogen Energy,* vol. 44, nº 10, pp. 4553-4569, 2019.

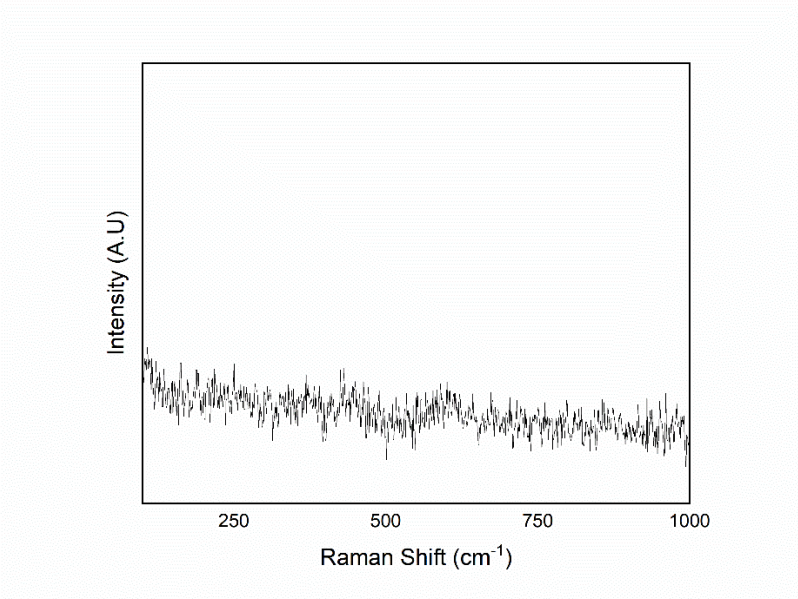
11 Anexos



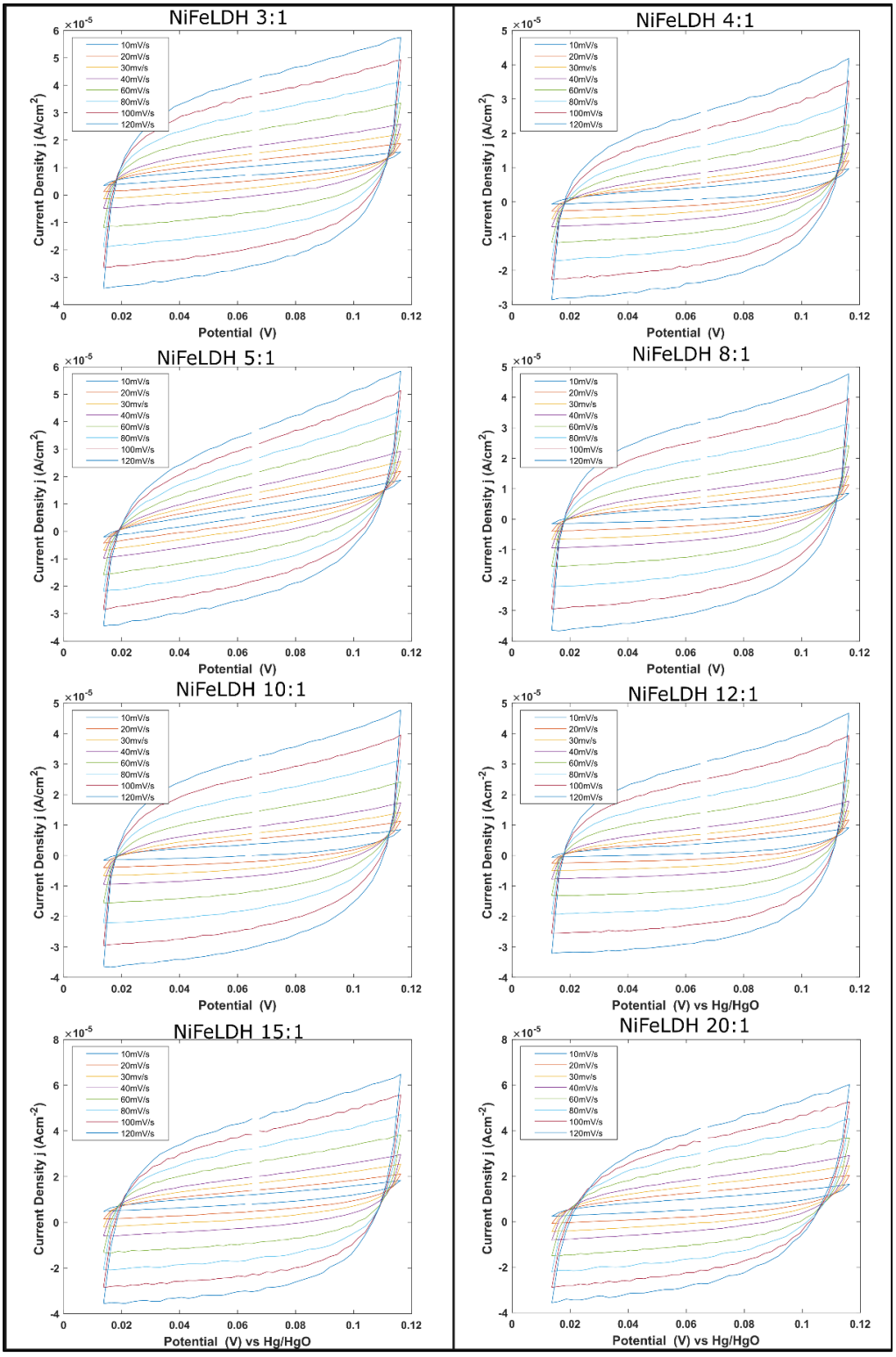
FiguraS.1. *Micrografías SEM para diferentes relaciones de Ni:Fe con aumentos de x100 y x1000. a) Ni:Fe 1:1 x100 . b) Ni:Fe 1:1 x1000. c) Ni:Fe 3:1 x100 d) Ni:Fe 3:1 x1000 e) Ni:Fe 4:1 x100. f) Ni:Fe 4:1 x1000.*



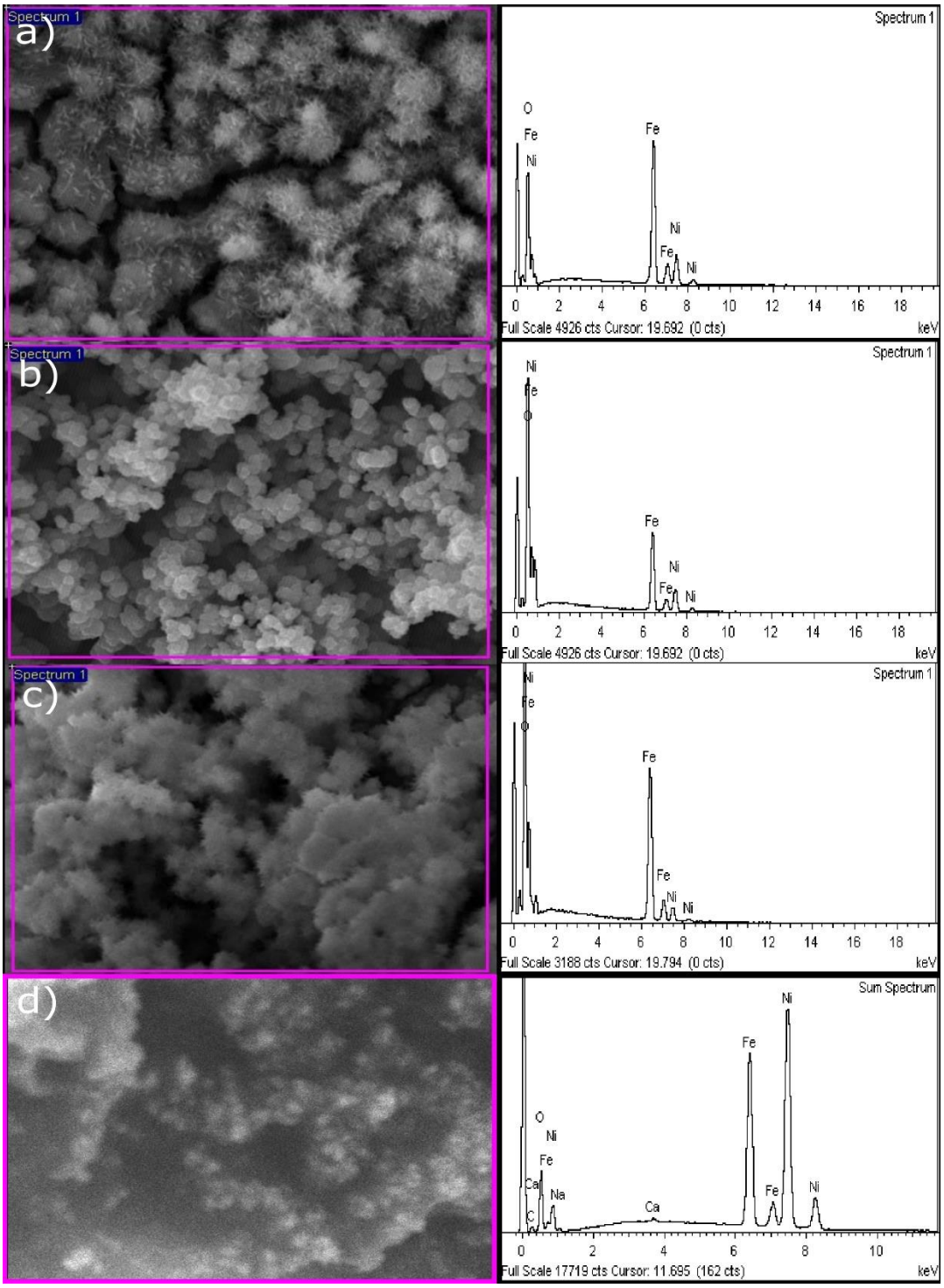
FiguraS.2*. Patrones DRX para diferentes relaciones de Ni:Fe en el baño en los recubrimientos de NiFe-LDH.*



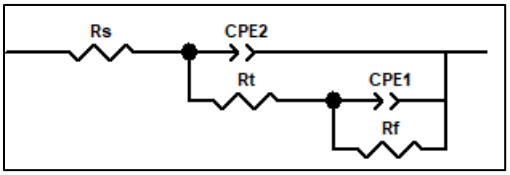
FiguraS.3*. Espectro Raman obtenido para las relaciones de Ni:Fe 1:1, 2:1,3:1 y 4:1.*



FiguraS.4. *CV para los diferentes materiales de NiFeLDH.*



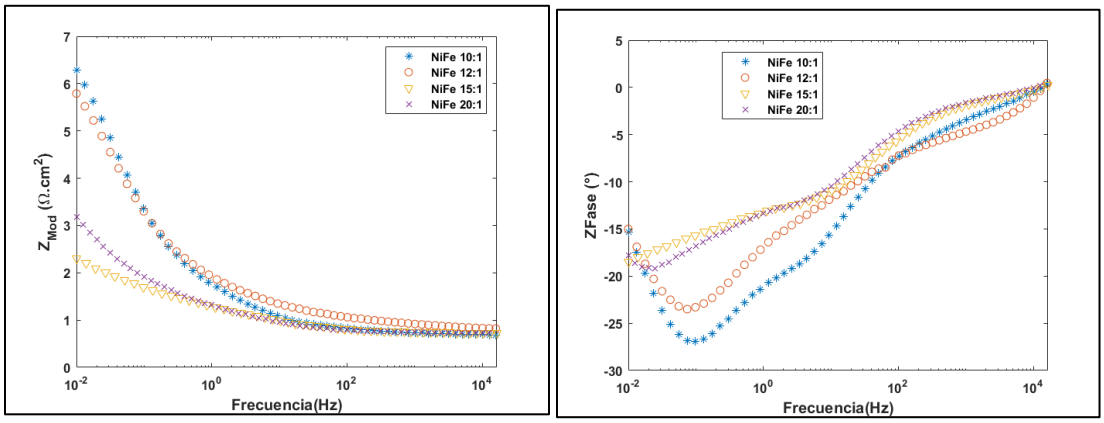
FiguraS.5*. Imagen SEM y Espectro EDS correspondiente para diferentes relaciones de Ni:Fe posterior a estabilidad . a) Ni:Fe 10:1. b) Ni:Fe 12:1. c) Ni:Fe 15:1. d) Ni:Fe 20:1.*



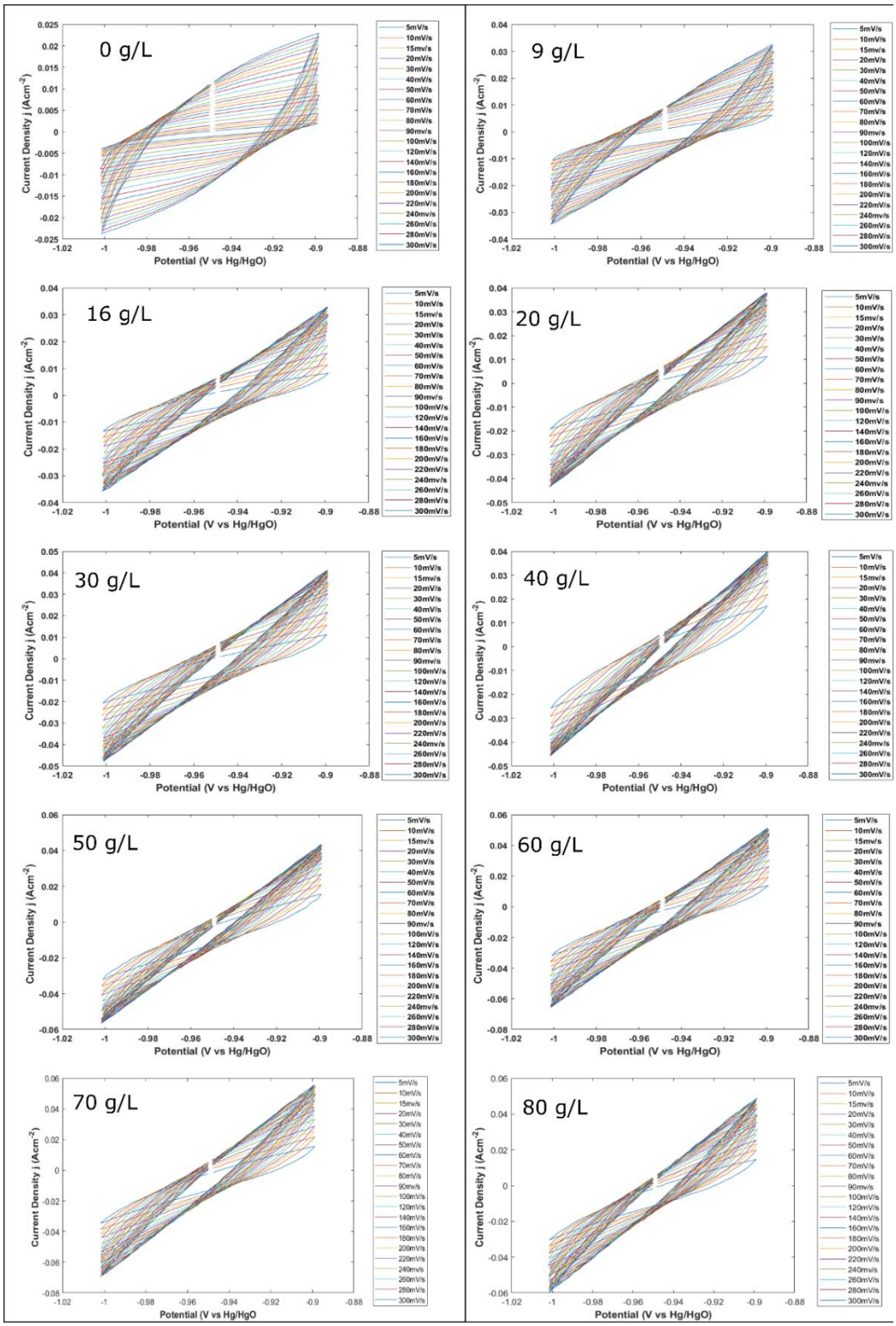
FiguraS.6. Circuito equivalente para los sistemas NiFe-LDH

TablaS.1. *Parámetros obtenidos con el software Zview para los circuitos equivalentes de NiFeLDH*

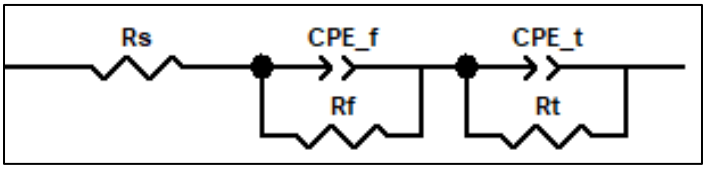
Relación	Rs	Rt	CPE2-T	CPE2-P	CPE1-T	CPE1-P	Rf
Ni:Fe 10:1	0.68	3.64	0.25666	0.48453	0.41	0.95505	4.75
Ni:Fe 12:1	0.73732	1.918	0.37369	0.41654	0.42745	0.6697	6.991
Ni:Fe 15:1	0.72362	0.97541	0.29615	0.54968	1.4	0.54141	4.222
Ni:Fe 20:1	0.73732	2.036	0.38112	0.41283	0.4402	0.75	6.5



FiguraS.7. Diagrama de Bode para los sistemas NiFe-LDH.



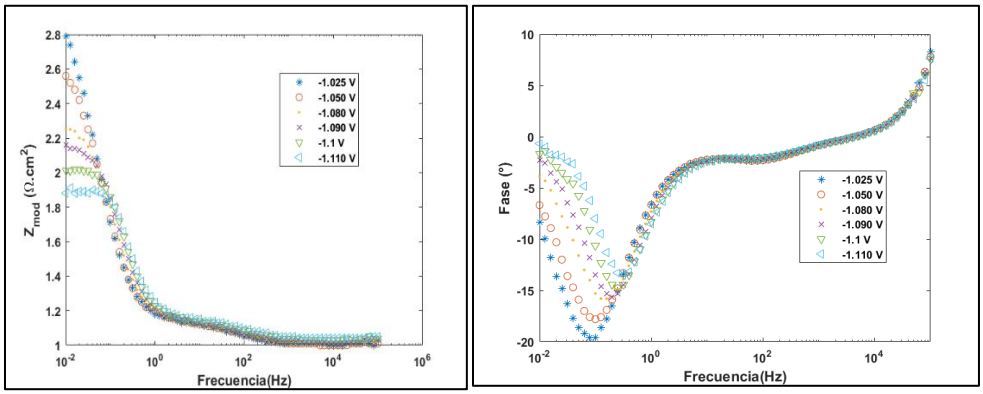
FiguraS.8. *CV para los materiales de NiFeZn.*



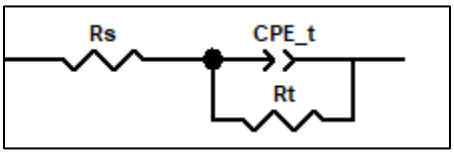
FiguraS.9. Circuito equivalente para los sistemas NiFeZn 70gL^{-1}

TablaS.2. *Parámetros obtenidos con el software Zview para los circuitos equivalentes de NiFeZn 70 gL^{-1}*

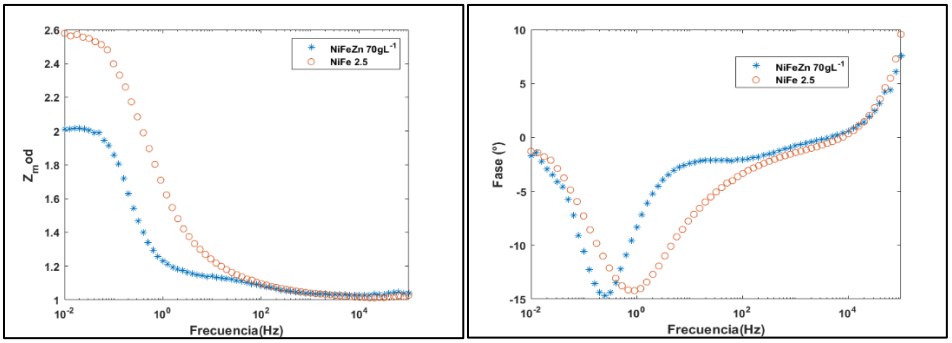
Potential (V)	Rs	Rf	CPE2-T	CPE2-P	CPE1-T	CPE1-P	Rt
-1.025	1.001	0.12554	0.10225	0.72191	1.526	0.804	1.872
-1.05	1.001	0.13529	0.11456	0.68237	1.501	0.82263	1.543
-1.08	1.013	0.13223	0.1239	0.67319	1.275	0.8604	1.169
-1.09	1.016	0.13767	0.1629	0.63917	1.092	0.90521	1.024
-1.1	1.025	0.14838	0.22444	0.59084	0.965	0.95156	0.860



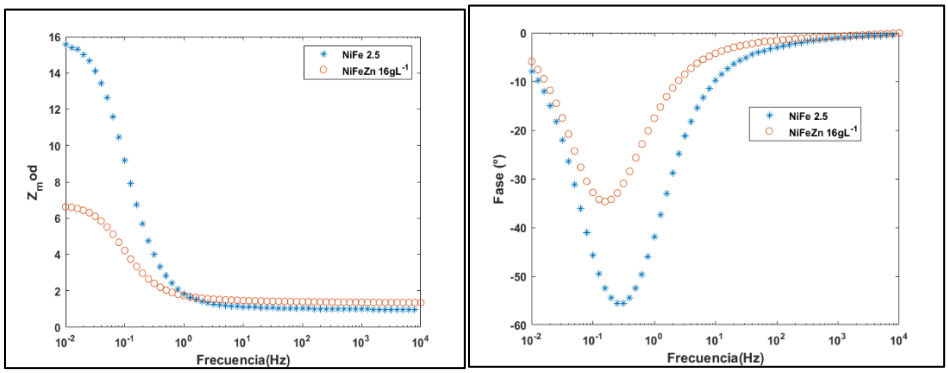
FiguraS.10. *Diagrama de Bode para el material NiFeZn 70gL^{-1} a diferentes sobrepotenciales.*



FiguraS.11. Circuito equivalente usado para los sistemas NiFeZn 16gL^{-1} y NiFe 2.5



FiguraS.12. *Diagrama de Bode para el material NiFeZn 70gL^{-1} y NiFe 2.5 a un sobrepotencial de -1.1V.*



FiguraS.13. *Diagrama de Bode para el material NiFeZn 16gL^{-1} y NiFe 2.5 a un sobrepotencial de 0.54V.*