

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ZACATECAS
“Francisco García Salinas”

Unidad Académica de Ciencias Químicas
Maestría en Ciencia y Tecnología Química

TESIS

“Preparación de electrodos de hidrógeno a partir de MoS_2 - Pt sobre nanoestructuras de carbono para una batería de flujo híbrida de H_2 - Br_2 ”

Para Obtener el Grado de
Maestro en Ciencia y Tecnología Química

Presenta:

Q.F.B. Alejandra de la Rosa Gómez

Directores:

Dra. en C. Ismailia Leilani Escalante García

Dr. en C. Sergio Miguel Durón Torres

Junio 2019

DEDICATORIA

A mi sobrina Luna, quien aún en la distancia ha sido mi motor y motivación constante.

A mi esposo Gustavo, gracias por todo. Sin ti nada hubiera sido posible.

A mi familia, por todo el apoyo en cada proyecto emprendido.

A mis compañeros del laboratorio de Electroquímica, quienes se convirtieron en amigos para toda la vida y fueron parte vital de mi maestría.

A Ivone por todo lo que eres, por todo lo que serás y por estar a mi lado siempre.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Laboratorio de Electroquímica de la Maestría en Ciencia y Tecnología Química de la Unidad Académica de Ciencias Químicas, de la Universidad Autónoma de Zacatecas por la oportunidad de cursar mis estudios de maestría y el desarrollo del proyecto.

Así mismo, agradezco al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT) por las facilidades brindadas para realizar la estancia de Tesis, en especial al Dr. Emilio Muñoz Sandoval. Además, al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) por permitirme llevar a cabo la caracterización fisicoquímica necesaria.

Finalmente agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado para llevar a cabo los estudios de posgrado a través de la beca de maestría No. 852722.

AGRADECIMIENTOS PERSONALES

A mi esposo Gustavo por el apoyo total brindado a lo largo de todo el posgrado.

A mis padres por siempre impulsarme a superarme.

A la Dr. en C. Ismailia Leilani Escalante García por haber sido mi asesora y compartir su conocimiento, además del crecimiento mutuo.

Al Dr. en C. Sergio Miguel Durón Torres por crear un ambiente de trabajo amigable, productivo y ameno en el Laboratorio de Electroquímica.

A todos los integrantes del Laboratorio, que fueron parte esencial en mi crecimiento profesional, al contribuir con su amistad y estar siempre dispuestos a guiarme.

A Juan Daniel Frías Hernández por apoyarme en el laboratorio y siempre sacarme una sonrisa.

Y en especial a la M. en C. Nicté Julieta Perez Viramontes por brindarme sus conocimientos y apoyo.

INDICE

Lista Figuras.....	iv
Lista de tablas.....	vii
1. Introducción.	3
1.1. Introducción.	3
1.2. Baterías de Flujo.	4
1.3. Baterías de Flujo H ₂ -Br ₂	7
1.3.1. Electrodo de bromo.	10
1.3.2. Electrodo de hidrógeno.	11
1.3.3.1. Carbón Vulcan o carbón black.	14
1.3.3.2. Nanotubos de carbono.	14
1.3.3.3. Nanoesponjas.	15
1.3.4. Retos.....	16
1.3.5. Pasivación del Platino en el electrodo de H ₂	17
1.4. Materiales catalíticos para electrodos de hidrógeno en RFB H ₂ -Br ₂	19
1.4.1. Estado del Arte.	19
1.4.2. Disulfuro de molibdeno, MoS ₂	21
1.5. Síntesis de MoS ₂	23
1.5.1. Solvotermal e hidrotermal.	23
1.5.2. Por inyección.....	25
1.5.3. Por calentamiento.....	26
1.6. Síntesis de MoS ₂ sobre nanoestructuras de carbono (NCs).	28
Justificación	34
Hipótesis	36
Objetivos	36
Objetivo general.....	36
Objetivos Específicos.....	36
2. Metodología Experimental.	37
2.1. Caracterización de las nanoestructuras de carbono como soporte.	37
2.2. Síntesis de MoS ₂	38
2.2.1. Solvotérmica asistida por microondas.....	38
2.2.2. Inyección en caliente.....	39
2.3. Síntesis de MoS ₂ sobre nanoestructuras de carbono (NECs).	41

2.4.	Síntesis de MoS ₂ -Pt@NECs.....	41
2.5.	Caracterización fisicoquímica.....	42
2.6.	Espectroscopía RAMAN.....	42
2.6.1.	Fundamento.....	42
2.6.2.	Preparación de la muestra.....	43
2.7.	Difracción de Rayos X.....	43
2.7.1.	Fundamento.....	43
2.7.2.	Preparación de la muestra.....	44
2.8.	Microscopia electrónica de barrido.....	45
2.8.1.	Fundamento.....	45
2.9.	Microscopia electrónica de transmisión.....	46
2.9.1.	Fundamento.....	46
2.9.2.	Preparación de la muestra.....	46
2.10.	Caracterización electroquímica.....	47
2.10.1.	Voltamperometría cíclica.....	47
2.10.2.	Voltamperometría lineal.....	48
2.10.3.	Espectroscopia de impedancia. (EIS).....	48
2.10.4.	Cronoamperometría.....	49
2.10.5.	Preparación del electrodo.....	50
2.10.6.	Configuración de la celda Electroquímica.....	50
2.11.	Estudios en presencia de Ácido Bromhídrico.....	51
3.	Evaluación electroquímica de las nanoestructuras de carbón.....	51
4.	Síntesis y Caracterización de MoS₂.....	56
4.1.	Selección del método de síntesis.....	56
4.2.	Caracterización fisicoquímica de MoS ₂ obtenido por calentamiento.....	59
4.2.1.	Espectroscopia RAMAN.....	59
4.2.2.	Difracción de Rayos X.....	62
4.2.3.	Microscopia electrónica de barrido.....	63
4.2.4.	Microscopia electrónica de transmisión.....	63
4.2.5.	Análisis EDS.....	64
4.3.	Caracterización electroquímica.....	65
4.3.1.	Voltamperometría cíclica.....	65
4.3.2.	Voltamperometría lineal.....	66

5. Síntesis y Caracterización de MoS₂ sobre NEC en una sola etapa de reacción.	67
5.1. Síntesis por calentamiento de nanocompositos de MoS ₂ sobre NEC.....	67
5.2. Caracterización fisicoquímica.....	67
5.2.1. Espectroscopia RAMAN.....	67
5.2.2. Difracción de Rayos X.....	68
5.2.5. Microscopia electrónica de barrido.....	69
5.2.8. Microscopia electrónica de transmisión.....	73
6.3. Caracterización electroquímica.....	73
6.3.1. Voltamperometría cíclica.....	73
6.3.2. Voltamperometría lineal.....	75
7. Síntesis y Caracterización del Nanocomposito MoS₂-Pt@N-MWCNT en una sola etapa de síntesis.	77
7.1. Síntesis por calentamiento del nanocomposito MoS ₂ -Pt@N-MWCNT en una sola etapa.	77
7.2. Caracterización fisicoquímica de MoS ₂ -Pt@N-MWCNT	77
7.2.1. Espectroscopia RAMAN.....	77
7.2.2. Difracción de Rayos X.....	78
7.2.3. Microscopia electrónica de barrido.....	79
7.2.4. Microscopia electrónica de transmisión.....	81
7.2.5. Análisis EDS.....	81
7.3. Caracterización electroquímica del nanocomposito MoS ₂ -Pt@N-MWCNT para la HER y HOR.	82
7.3.1. Voltamperometría cíclica.....	82
7.3.2. Voltamperometría lineal para la HER y HOR	83
7.4. Estudios de estabilidad de MoS ₂ -Pt@N-MWCNT en HBr.....	89
7.4.1. Pasivación del Pt en HBR	89
7.4.2. Estabilidad del nanocomposito MoS ₂ -Pt@N-MWCNT en HBr	91
7.5. Estudios complementarios por reducción a temperatura programada (TPR).....	92
8. Conclusiones generales y perspectivas.	95
8.1. Conclusiones.....	95
8.2. Perspectivas.....	97
Anexos	105
Producción Académica	108

Lista Figuras

Figura 1. Esquema de la clasificación de las diferentes tecnologías para el almacenamiento de energía. ⁴	3
Figura 2. Esquema general de una batería de flujo redox. ⁸	4
Figura 3. Esquema de una batería híbrida Hidrógeno/Halógeno ¹¹	6
Figura 4. Esquema de la batería híbrida H ₂ - Br ₂ ¹³	8
Figura 5 Esquema del electrodo negativo y del electrodo positivo en una RFB H ₂ -Br ₂ . (17)	10
Figura 6 Materiales de carbon comerciales empleados como electrodos en RFB: a) Tela de carbón, b) papel de carbón y c) fieltro de carbón ¹⁷	10
Figura 7. Estructura de un GDE ²¹	12
Figura 8 Micrografías TEM de a) carbón black (CB) y b) nanotubos de carbono (CNT ²⁶).	15
Figura 9 Micrografías SEM de muestras de nanoesponjas de carbono producidas a 1020°C con un flujo de Ar ₂ -H ₂ de 0.8l/min ²⁷	15
Figura 10. Voltamperometría cíclica de la desactivación del platino	18
Figura 11. Comparación de la caída en la densidad de corriente debido a la difusión del HBr al electrodo en 1, 3, 5 y 7 días en una concentración de 2M de HBr. ¹⁴	19
Figura 12. Cronopotenciometría de los catalizadores de TMS, TMS dopados y Pt en una solución 0.5M de HBr, con una corriente aplicada de 11 mA/cm ² . ³³	20
Figura 13 (a) Esquema que ilustra la estructura cristalina de MoS ₂ (b) y (c) mostrando el plano interno y externo de la estructura cristalina plana de MoS ₂ , respectivamente.	21
Figura 14 Curvas de polarización para la evolución de hidrógeno con MoS ₂ sintetizado a diferentes temperaturas.	22
Figura 15 Esquema ilustrativo de la síntesis MoS ₂ /rPGO ⁴¹	24
Figura 16 Esquema de la formación de nanoplacas y nanoesferas de MoS ₂ mediante una síntesis hidrotermal	24
Figura 17) y a) patrones XRD obtenidos de síntesis de MoS ₂ hidrotermal con b) su respectiva micrografía ⁴³	25
Figura 18 Esquema de maduración de Ostwald para formación de nanopartículas por inyección ⁴⁵ 25	
Figura 19 Micrografías TEM de las muestras de MoS ₂ para el tiempo de reacción de a)5 min; b) 10 min; c) 20 min; d) 30 min. Barras de escala 20 nm. e) Patrones de DRX de las muestras preparadas en diferentes tiempos de reacción ⁴⁶	26
Figura 20 Esquemas del proceso de síntesis por calentamiento o No inyección ⁴⁹	27
Figura 21 Imágenes TEM de MoS ₂ ND preparados para (a) 1 h, (c) 2 h, (e) 3 h, y (g) 5 h. Imágenes HRTEM de MoS ₂ NDs preparadas para (b) 1 h, (d) 2 h, (f) 3 h, y (h) 5 h ⁵⁰	28
Figura 22 a)Esquema de la síntesis de MoS ₂ sobre placas de grafeno y b)efecto en la disminución del sobrepotencial para HER cuando se sintetiza sobre el grafeno ¹⁸	29
Figura 23 Voltamperometría lineales a 10mV/s de los materiales sintetizados de MoS ₂ y HG.....	30
Figura 24 Esquema de la reacción de HER en MoS ₂ con adiciones de Pt ³⁸	31
Figura 25 Esquema de la síntesis solvotérmica de MoS ₂ asistida por microondas.	39
Figura 26 Esquema de la síntesis por inyección en caliente para MoS ₂	40
Figura 27 Esquema de la síntesis por calentamiento y adición de hidrazina para MoS ₂	41
Figura 28 Fundamento Espectroscopia RAMAN	43
Figura 29 Fundamento difracción de Rayos X.....	44
Figura 30 Preparación de las muestras para SEM.....	46

Figura 31 Preparación de las muestras para TEM a) portarejillas b)rejilla de cobre empleada.....	47
Figura 32. Esquema del barrido que se aplica y la imagen que se obtiene en una voltamperometría cíclica	48
Figura 33 a) Función de la onda aplicada. b) Respuesta a la perturbación.	48
Figura 34 . Gráfico de Nyquist – Espectroscopía de impedancia electroquímica ⁷⁸	49
Figura 35 A) Forma de la onda de potencial para la cronoamperometría de doble pulso. B) Curva i-t resultante de la aplicación de la onda de potencial.	50
Figura 36 CVs para las nanoestructuras de carbono antes y después del proceso de oxidación en H ₂ SO ₄ 0.5 M v= 20 mV/s y temperatura ambiente.	52
Figura 37 Gráficos de J vs v para cada nanoestructura de carbón para la determinación de la capacitancia a) MWCNT b) N-MWCNT c) Nanoesponjas d) carbón Vulcan.....	54
Figura 38 Comparación entre diferentes síntesis de MoS ₂ en relación a la actividad electroquímica	59
Figura 39 Espectro RAMAN de la muestra sintetizada de MoS ₂	60
Figura 40 Espectros RAMAN correspondientes para a) MoS ₂ ⁸¹ y b) Na ₂ MoO ₄ ⁸⁰	60
Figura 41 Patrón XRD de la muestra sintetizada de MoS ₂	62
Figura 42 Micrografías SEM correspondientes a la muestra MoS ₂	63
Figura 43 Micrografías TEM correspondientes a la muestra MoS ₂	64
Figura 44 Análisis EDS de MoS ₂	64
Figura 45 VCs de la mezclas mecánica del nanocomposito de MoS ₂ /nanoestructuras de carbono. .	65
Figura 46 LVs de las mezclas mecánicas entre el nanocomposito de MoS ₂ / nanoestructuras de carbono.....	67
Figura 47 Espectros RAMAN para a) MoS ₂ @MWCNT y b) MoS ₂ @N-MWCNT antes y después de la síntesis en una sola etapa.	68
Figura 48 Patrón XRD de la muestra sintetizada de MoS ₂ @N-MWCNT y MoS ₂ @MWCNT.	69
Figura 49 Micrografías SEM comparativas de las NECs antes y después de la síntesis con MoS ₂ ...	70
Figura 50 Análisis EDS de MoS ₂ @MWCNT.....	71
Figura 51 Análisis EDS de MoS ₂ @NCSs.	71
Figura 52 Análisis EDS de MoS ₂ @N-MWCNT.	71
Figura 53 Mapeo correspondientes a la muestra MoS ₂ @NE.....	72
Figura 54 Micrografías TEM de las muestras MoS ₂ @MWCNT y MoS ₂ @N-MWCNT	73
Figura 55 CVs correspondientes a la comparación entre mezcla mecánica y síntesis One Pot del nanocomposito MoS ₂ sobre a)MWCNT y b)N-MWCNT	74
Figura 56 CVs correspondientes a las síntesis en una sola etapa de MoS ₂ sobre nanoestructuras de carbono.....	75
Figura 57 LVs correspondientes a la comparación entre mezcla mecánica y síntesis One Pot de a)MWCNT y b)N-MWCNT sobre electrodos de papel Toray	76
Figura 58 LVs correspondientes a las síntesis en una sola etapa de MoS ₂ sobre nanoestructuras de carbono.....	76
Figura 59 Espectros RAMAN de MoS ₂ @N-MWCNT con y sin adición de Pt.....	78
Figura 60 Espectros RAMAN de Pt/MoS ₂ /CC, MoS ₂ /CC y CC reportado por Luo et al ³⁶	78
Figura 61 Patrones XRD de MoS ₂ @N-MWCNT con y sin adición de Pt.....	79
Figura 62 Micrografías SEM correspondientes a la muestra MoS ₂ -Pt@N-MWCNT	80
Figura 63 Micrografías SEM de los nanocompositos MoS ₂ @N-MWCNT sin (izquierda) y con adición (derecha) de Pt.....	80

Figura 64 Micrografías TEM correspondientes a la muestra MoS ₂ @N-MWCNT sin (izquierda) y con adición (derecha) de Pt.	81
Figura 65 Análisis EDS de MoS ₂ -Pt@N-MWCNT.	82
Figura 66 CVs correspondientes al nanocomposito de MoS ₂ -Pt@N-MWCNT sin y con Pt.....	83
Figura 67 LVs correspondientes a la síntesis de MoS ₂ -Pt@N-MWCNT sin y con Pt.....	84
Figura 68 LVs correspondientes a la síntesis de MoS ₂ -Pt@N-MWCNT y Pt/C para la oxidación de hidrógeno.	84
Figura 69 EIS correspondientes a HER en MoS ₂ -Pt@N-MWCNT.....	86
Figura 70 EIS de MoS ₂ -Pt@N-MWCNT para la oxidación de hidrógeno, en presencia de N ₂ y H ₂	87
Figura 71 Voltamperometría cíclica del Pt/C en H ₂ SO ₄ en presencia de HBr a diferentes concentraciones. v = 20 mV/s y temperatura ambiente	90
Figura 72 Cronoamperometría correspondiente del nanocomposito de MoS ₂ -Pt@N-MWCNT.....	92
Figura 73 Análisis TPR de los nanocompositos MoS ₂ , MoS ₂ -Pt@N-MWCNT y el precursor Na ₂ MoO ₄	93
Figura 74 CVs de los nanotubos de pared múltiple de carbón a diferentes velocidades de barrido (5, 10, 20, 50, 100, 150mV/s) para la determinación de la capacitancia.	105
Figura 75 CVs de los nanotubos de pared múltiple de carbón dopados con nitrógeno a diferentes velocidades de barrido (5, 10, 20, 50, 100, 150mV/s) para la determinación de la capacitancia....	106
Figura 76 CVs de las nanoesponjas de carbón dopadas con nitrógeno a diferentes velocidades de barrido (5, 10, 20, 50, 100, 150mV/s) para la determinación de la capacitancia.	106
Figura 77 CVs del carbón vulcan a diferentes velocidades de barrido (5, 10, 20, 50, 100, 150mV/s) para la determinación de la capacitancia.....	107

Lista de tablas

Tabla 1 Reacciones que se llevan a cabo en baterías hidrógeno/halógeno	6
Tabla 2. Reacciones que se llevan a cabo en un sistema de RFB de H ₂ /Br ₂ ¹⁵	8
Tabla 3 Etapas de Reacciones para la evolución de hidrógeno ¹⁶	9
Tabla 4 Reportes en la literatura sobre Métodos de síntesis más empleados de MoS ₂ , propiedades y aplicaciones	32
Tabla 5 Capacitancia de la doble capa y Factor de rugosidad obtenida por voltamperometría cíclica para cada nanoestructura de carbón,	54
Tabla 6 Métodos y resultados de síntesis para la obtención de MoS ₂	57
Tabla 7 Análisis EDS de MoS ₂ , que correspondería al MoS ₂ donde se muestran los % elementales.	64
Tabla 8 Análisis EDS de MoS ₂ @MWCNT donde se muestran los % elementales.....	71
Tabla 9 Análisis EDS de MoS ₂ @NCSs donde se muestran los % elementales.	71
Tabla 10 Análisis EDS de MoS ₂ @N-MWCNT donde se muestran los % elementales.	71
Tabla 11 Análisis EDS de MoS ₂ -Pt@N-MWCNT donde se muestran los % elementales.	82
Tabla 12 Comparación de los valores de sobrepotencial obtenidos en esta investigación y los reportados en la literatura.....	88
Tabla 13 Área electroactiva del Pt/C en presencia de HBr obtenida a partir de los Vcs reportados en la Figura 71.	91

ABREVIATURAS

Abreviatura en Inglés	Significado
CA	Cronoamperometría
CV	Voltamperometría cíclica
LV	Voltamperometría lineal
C_{dl}	Capacitancia
CVD	Deposición química de vapor
E	Potencial
EDR	Electrodo disco rotatorio
EDS	Energía dispersiva de rayos X
EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica
GDE	Electrodo de difusión de gas
HBr	Ácido bromhídrico
HER	Reacción de evolución de hidrógeno
HOR	Reacción de oxidación de hidrógeno
I	Corriente
J	Densidad de corriente
MW	Microondas
MWCNT	Nanotubos de carbón de pared múltiple
NCSs	Nanoesponjas de carbón
NHE	Electrodo normal de hidrógeno
N-MWCNT	Nanotubos de carbón de pared múltiple dopados con nitrógeno

NEC	Nanoestructuras de carbón
RFB	Batería de flujo redox
R_{tc}	Resistencia a la transferencia de carga
SEM	Microscopia electrónica de barrido
TEM	Microscopia electrónica de transmisión
TMS	Metales de transición
TPR	Reducción a temperatura programada
u	Velocidad de barrido
XRD	Difracción de Rayos X

RESUMEN

Las baterías de flujo redox (RFB) presentan ventajas atractivas como diseño flexible, alta eficiencia, escalabilidad, entre otros, para el almacenamiento de energías renovables intermitentes como la eólica y solar. Las RFB almacenan energía eléctrica en energía química, y viceversa, mediante reacciones de oxidación y reducción. La batería híbrida de H_2-Br_2 es un sistema de gran interés con un E_{celda} de 1.09 V asociado a las reacciones del hidrógeno y bromo. Sin embargo, el Pt/C, necesario en el electrodo de H_2 , se desactiva por la presencia de HBr que difunde del electrodo de bromo por la membrana, afectando la eficiencia global de la batería. Por lo tanto, la búsqueda de materiales alternos al Pt/C en el diseño del electrodo de H_2 es de interés científico. En este trabajo, se sintetizaron por calentamiento en una sola etapa, nanocompositos de MoS_2 sobre nanoestructuras de carbono (NCSs) con y sin la adición de Pt (~5 wt.%). Los nanocompositos obtenidos fueron estudiados por técnicas espectroscópicas, microscópicas y electroquímicas. Los resultados por Espectroscopia RAMAN demuestran la formación de MoS_2 , además de la presencia de residuos de precursor de Mo, la cual se confirmó por XRD. SEM y TEM mostraron que los nanocompositos $MoS_2-Pt@NEC$ exhiben una distribución uniforme sobre las NCSs con partículas esféricas de 20 nm aproximadamente. Los nanocompositos de $MoS_2@N-MWCNT$ y $MoS_2-Pt@N-MWCNT$ demostraron una actividad electrocatalítica mayor hacia la reacción de evolución de hidrógeno (HER) en medio ácido por VL y EIS, independientemente de la presencia del precursor, con respecto a electrodos de preparados por mezcla mecánica. Esta mejora se asocia a una sinergia entre la fase activa y el soporte originada por la síntesis en una sola etapa propuesta. Asimismo, los nanocompositos $MoS_2-Pt@N-MWCNT$ demostraron una mayor estabilidad electroquímica para la HER en presencia de HBr, en comparación con electrodos de Pt/C. Por otro lado, el nanocomposito $MoS_2-Pt@N-MWCNT$ no reveló propiedades catalíticas aceptables para la reacción de oxidación de hidrógeno posiblemente debido a la adsorción de N_2 sobre los sitios activos del MoS_2 . En general, los nanocompositos de $MoS_2@N-MWCNT$ y $MoS_2-Pt@N-MWCNT$ pueden ser empleados como electrocatalizadores de bajo costo alternativos al Pt/C para el diseño de electrodos positivos para la HER en una RFB de H_2-Br_2 .

Palabras claves: baterías de flujo, hidrógeno, energía renovable, MoS_2 , Pt.

ABSTRACT

Redox flow batteries (RFB) have attractive advantages such as a flexible design, high efficiency, scalability, among others, for energy storage applications of intermittent renewable energies such as wind and solar. RFBs store electrical energy in chemical energy, and viceversa, by means of redox reactions. The H_2 - Br_2 hybrid RFB is of great interest with a E_{cell} of 1.09 V due to the reactions of hydrogen and bromine species. However, the Pt/C electrocatalyst at the H_2 electrode is passivated due to crossover of HBr from the positive electrode through the membrane, thus the overall performance of the battery is affected. Therefore, alternative materials to Pt / C is of scientific interest for the design of H_2 electrodes. In this work, MoS_2 nanocomposites were deposited on carbon nanostructures (NEC) with and without the addition of Pt (~ 5 wt.%) by a single step synthesis. The nanocomposites were studied by spectroscopic, microscopic and electrochemical techniques. RAMAN spectroscopy demonstrated the formation of MoS_2 , however, the Mo precursor salt was also identified and confirmed by XRD in the final product. SEM and TEM showed that MoS_2 -Pt@NEC nanocomposites exhibited a homogeneous distribution on the NECs. A spherical particles, ~ 20 nm diameter, were estimated by TEM. The nanocomposites of MoS_2 @N-MWCNT and MoS_2 -Pt@N-MWCNT demonstrated higher electrocatalytic activity towards the hydrogen evolution reaction (HER) in acidic medium with respect to those electrodes prepared by mechanical mixing regarding the presence of the Mo precursors. This resultt is associated to a possible synergy between the active phase and the support originated by the one-pot synthesis. Also, the MoS_2 -Pt@N-MWCNT nanocomposites demonstrated greater electrochemical stability for HER in the presence of HBr as compared to Pt/C electrodes. On the other hand, the nanocomposite MoS_2 -Pt@ N-MWCNT did not reveal acceptable catalytic properties towards the hydrogen oxidation reaction possibly due to the adsorption of N_2 on the active sites of MoS_2 . Overall, the nanocomposites of MoS_2 @ N-MWCNT and MoS_2 -Pt@N-MWCNT could be used as a low-cost alternative electrocatalysts to Pt/C in the design of positive electrodes for the HER in an RFB of H_2 - Br_2 .

Key words: flow battery, hydrogen, renewable energy, MoS_2 , Pt.

1. Introducción.

1.1. Introducción.

La implementación de las energías renovables es indispensable para satisfacer la demanda de energía en el mundo que se incrementa día a día¹. Entre las energías renovables más prometedoras se encuentran la energía eólica y solar. Debido a la naturaleza incierta, intermitente y variable de este tipo de fuentes de energías renovables la implementación exitosa en la red eléctrica requiere de sistemas robustos de almacenamiento de energía².

Dentro de los sistemas de almacenamiento de energía que existen actualmente (Figura 1), no existe aún una opción de almacenamiento para todo tipo de aplicaciones, ya que las tecnologías varían en términos de características de rendimiento, requisitos de capital, nivel de madurez, duración, seguridad, confiabilidad y el nivel de riesgos ambientales y humanos^{3,4}. Entre las tecnologías de almacenamiento disponibles, los baterías de flujo redox (RFB por sus siglas en inglés) han sido un foco de interés reciente. Las RFB son sistemas de almacenamiento de energía que pertenecen a la familia de baterías secundarias, el fundamento de su funcionamiento radica en la conversión de energía eléctrica a energía química y viceversa mediante reacciones de oxidación y reducción^{3,5}.

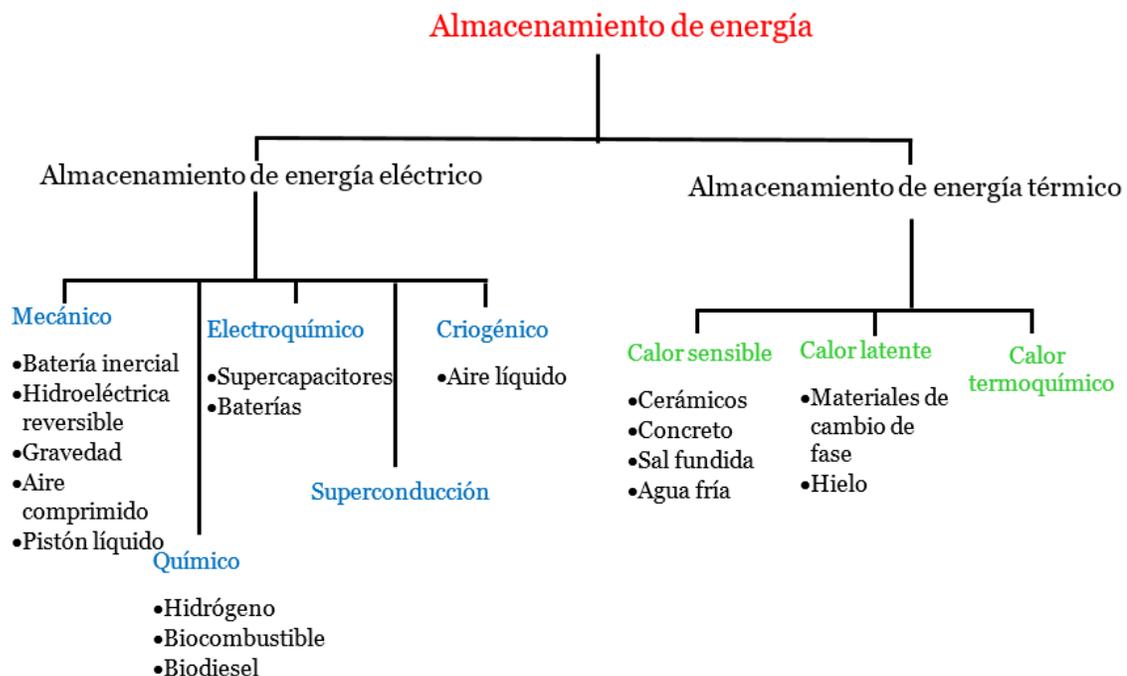
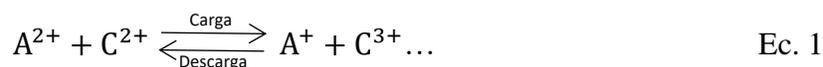


Figura 1. Esquema de la clasificación de las diferentes tecnologías para el almacenamiento de energía. ⁴

1.2. Baterías de Flujo.

Los RFB son baterías secundarias en las que la conversión de energía se basa en reacciones electroquímicas reversibles de dos pares redox (por ejemplo, A^{2+}/A^+ y C^{3+}/C^{2+}), como se muestra en la Ecuación global 1.



Los pares redox se encuentran normalmente disueltos en un solvente⁵. La termodinámica de la celda debe implicar un gran cambio de energía libre de Gibbs a fin de lograr un alto voltaje de la batería, reacciones redox con cinética rápida para evitar sobrepotenciales y altas solubilidades para evitar limitaciones de transporte de masa, tanto en la carga como en la descarga⁶. En el diseño general que se muestra en la Figura 2, una celda de flujo se divide en dos semiceldas conectadas a través de un separador. El electrolito positivo y el electrolito negativo se alojan por separado en tanques externos y dos redes de flujo hacen circular los electrolitos a través de las semiceldas respectivas. Los electrodos de la celda están conectados externamente a una fuente de alimentación/carga. Cuando se suministra potencia, la batería se carga: las reacciones electroquímicas que se producen en las superficies del electrodo provocan un cambio en los estados de oxidación de las especies reactivas en el electrolito. La energía se almacena como estas nuevas especies “cargadas”. Al momento de la descarga, las reacciones se invierten y se libera la energía almacenada⁷.

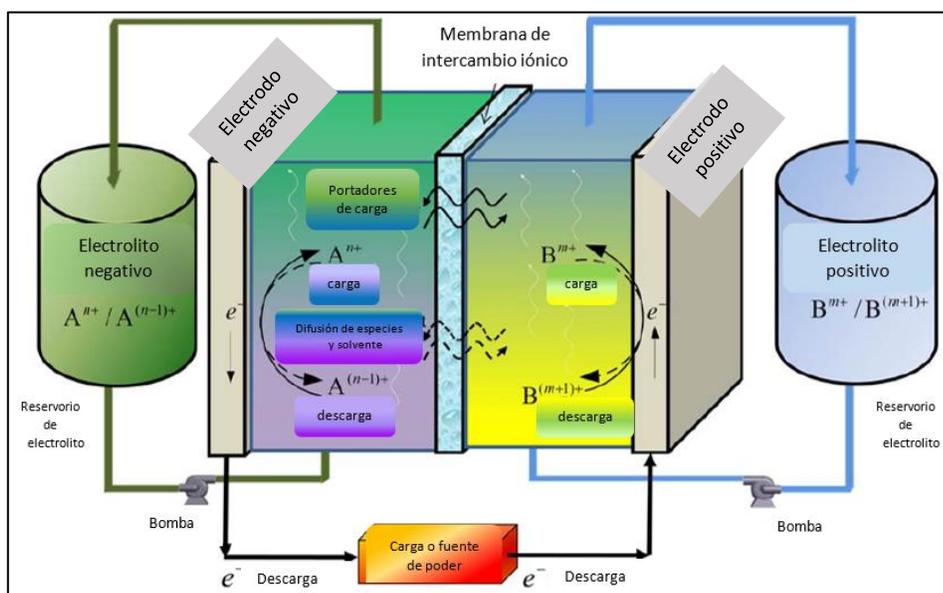


Figura 2. Esquema general de una batería de flujo redox.⁸

A diferencia de otros sistemas de baterías, en las RFB la energía se almacena en las soluciones de electrolitos y la capacidad del sistema está determinada por la concentración de las especies activas redox y el volumen de depósitos de electrolitos (50 L), mientras que la potencia del sistema está determinada por área del electrodo de una celda y el número de celdas en la batería. Como tal, la potencia y la capacidad de energía de un sistema RFB se pueden diseñar por separado, ofreciendo la flexibilidad para construir sistemas de batería de acuerdo con diversas condiciones de trabajo ². Algunas otras ventajas que presentan estos sistemas son el fácil escalamiento, su operación a temperaturas bajas y presentar corrientes de intercambio favorables⁹.

Las RFBs pueden clasificarse en base a las fases en las que se encuentran las especies electroactivas: fluida (líquido o gas), sólida o una combinación de estas fases, los llamados sistemas híbridos.

- Fluida: Reactivos/productos disueltos y energía química almacenada en: un electrolito líquido o gas. Ejemplos: Fe–Cr; V–V; V–Fe; V–Ce; V–Mn, siendo el más estudiado el sistema V-V con un potencial de 1.26 V.
- Sólida: Energía química almacenada en: un material activo sólido en el electrodo. Ejemplos: Pb-ácido; Zn–Ni; Zn–MnO₂, siendo el más estudiado el sistema Pb-ácido con un potencial de 2.0V.
- Híbrida: Reactivos/productos y energía química almacenada en varias fases: líquido, gas o sólido. Ejemplos: Zn–Cl₂; Zn–Br₂; Zn–Ce; H₂–Fe y H₂–(Cl₂, Br₂, I₂). Siendo el sistema Zn-Br₂ el más estudiado con un potencial de 1.8V ¹⁰.

Dentro de los sistemas híbridos, el sistema de hidrógeno/halógeno está ganando atención debido a su rápida cinética reversible que conduce a un excelente rendimiento y materiales reactivos de bajo costo, además de un atractivo diseño como el que se muestra en la Figura 3.

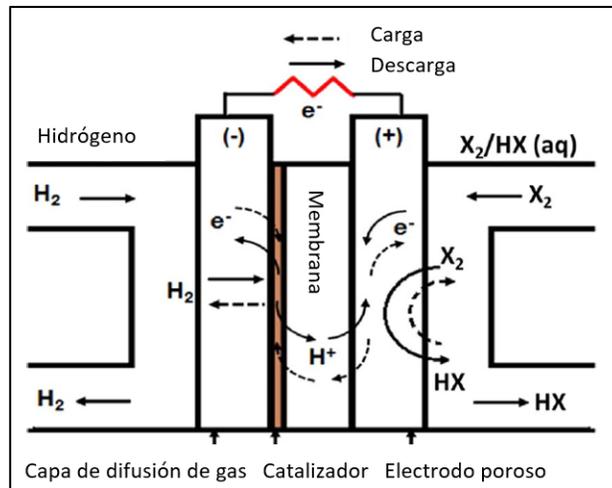
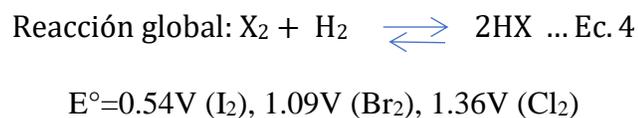
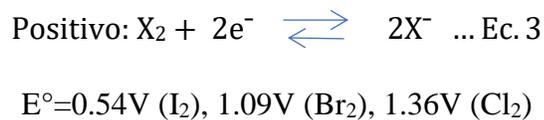
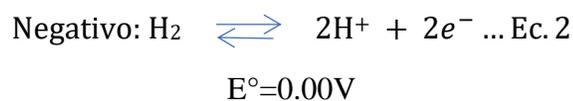


Figura 3. Esquema de una batería híbrida Hidrógeno/Halógeno ¹¹

De manera general el gas H₂ se suministra al electrodo negativo, mientras que un halógeno X₂, donde X₂ es Cl₂, Br₂ o I₂, típicamente disuelto en una solución acuosa de HX, se suministra al electrodo positivo. Durante la operación de descarga, el H₂ se oxida (típicamente en un electrocatalizador de metal precioso) y el halógeno se reduce simultáneamente a halógeno anión (típicamente en un electrodo de carbono). Durante la operación de carga, la reacción electroquímica en la dirección opuesta (es decir, HX se consume para producir H₂ y X₂ en los electrodos negativo y positivo, respectivamente), las reacciones anteriormente descritas se representan la tabla 1.

Tabla 1 Reacciones que se llevan a cabo en baterías hidrógeno/halógeno



Los sistemas de hidrógeno/halógeno son, en otras palabras, celdas de combustible reversibles, pero tienen muchas similitudes con otros sistemas RFB, incluyendo la separación de energía y potencia, la necesidad de bombas, la escalabilidad del diseño de la batería y el componente arquitectura y materiales. Sin embargo, también existen diferencias, entre ellas la necesidad de almacenamiento gaseoso y quizás de compresión electroquímica, lo cual no es un problema significativo con el almacenamiento de energía a gran escala para el cual la densidad volumétrica de energía no es una preocupación primordial. Además debido a los materiales corrosivos empleados para su funcionamiento y diseño, un factor primordial es la seguridad, aunque no es tan drástico en comparación a las RFB que utilizan ácidos o bases fuertes ¹¹. Entre estas baterías híbridas, el sistema H₂/Br₂ presenta una gran oportunidad para el almacenamiento de energía ya que tiene las ventajas de que el bromo se encuentra en estado líquido a temperatura y presión ambiente, lo que simplifica la operación de la batería.

1.3. Baterías de Flujo H₂-Br₂.

Dentro de las baterías híbridas de hidrógeno–halógenos, el sistema H₂-Br₂ recientemente ha llamado la atención por la densidad de potencia que se puede obtener, de hasta 1.4 W/cm² ¹¹. Así como por otras ventajas que presenta como: alta eficiencia de conversión de energía de carga y descarga, gran capacidad de almacenamiento, cinética rápida en las reacciones de los electrodos de hidrógeno y bromo, materiales activos de bajo costo, simplicidad y confiabilidad. ^{12 13}. En la Figura 4 se presenta un esquema de la batería de H₂- Br₂ donde se pueden identificar cada uno de sus componentes.

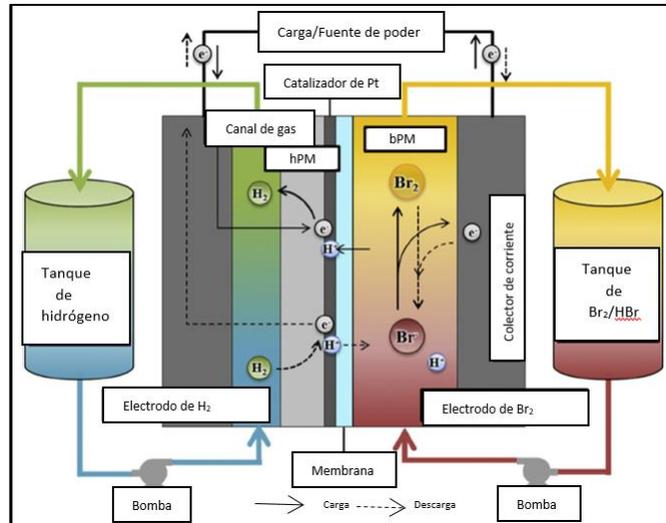
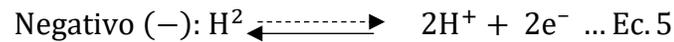


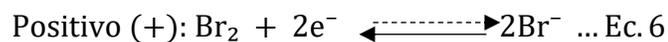
Figura 4. Esquema de la batería híbrida H₂- Br₂¹³.

Una batería H₂-Br₂ convencional consiste en un electrodo H₂ y un electrodo de Br₂ separado por una membrana de intercambio de protones. El material de partida es el ácido bromhídrico (HBr). Con el uso de energía de viento o solar, en el proceso de carga, la solución de HBr se electroliza para formar H₂ y Br₂ en sus respectivos electrodos y el proceso se invierte durante la descarga. Además, el ion bromuro (Br⁻) en la solución puede reaccionar con especies de bromo neutro (Br₂) para formar un complejo de tri-bromuro (Br³⁻)¹⁴. Las reacciones correspondientes durante la carga y descarga se presentan en la tabla 2¹¹.

Tabla 2. Reacciones que se llevan a cabo en un sistema de RFB de H₂/Br₂¹⁵.



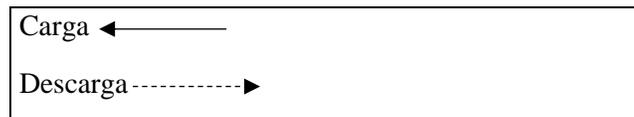
$$E^\circ = 0\text{V}$$



$$E^\circ = 1.09\text{V}$$



$$E^\circ = 1.09\text{V}$$



En el electrodo de bromo, durante el ciclo de carga, los iones de bromuro en una solución de HBr se oxidan para formar bromo y dos electrones, Ec 6. El potencial de reducción estándar para esta reacción es 1.09 V vs. NHE. Los iones migran a través de la membrana conductora de protones al lado del hidrógeno de la celda de combustible y se reducen a H₂ Ec. 5 ¹². Para que se lleva a cabo a reacción de oxidación y reducción del hidrógeno son necesario una serie de pasos. La reacción de evolución de hidrógeno está descrita por 3 ecuaciones fundamentales que se presentan en la tabla 3.

Tabla 3 Etapas de Reacciones para la evolución de hidrógeno¹⁶

Ecuación de Volmer	$H^+ + e^- \rightarrow H_{ad} \dots$	Ec. 8
Ecuación de Heyrovsky	$H^+ + H_{ad} \rightarrow H_2 \dots$	Ec. 9
Ecuación de Tafel	$2H_{ad} \rightarrow H_2 \dots$	Ec. 10

La HER puede ocurrir a través del mecanismo Volmer–Heyrowsky o el mecanismo Volmer–Tafel. En ambos casos, la reacción transcurre a través de átomos de hidrógeno adsorbidos en la superficie del electrodo y, por lo tanto, la velocidad de la reacción global está influenciada por la energía libre de la adsorción de hidrógeno, $\Delta G^\circ H$, como lo describió originalmente Parsons ¹⁶. Si el enlace de hidrógeno en la superficie es demasiado débil, la etapa de adsorción limitará la velocidad de reacción general. Si el enlace de hidrógeno en la superficie es demasiado fuerte, la etapa de desorción de reacción limitará la velocidad de reacción general ¹⁶.

En la Figura 5 se muestra una representación esquemática de los electrodos de hidrógeno (parte superior de la imagen) y bromo (parte inferior de la imagen) en una batería de H₂-Br₂. Estos electrodos difieren en su diseño y configuración ya que mientras que el electrodo de H₂ es un electrodo de difusión de gas (GDE por sus siglas en ingles), el electrodo de bromo es un electrodo poroso como se describe a continuación.

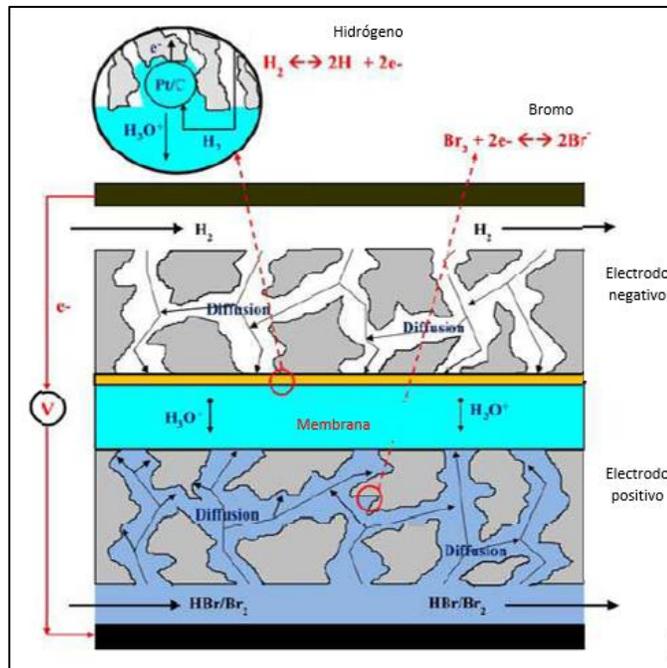


Figura 5 Esquema del electrodo negativo y del electrodo positivo en una RFB H₂-Br₂. (17)

1.3.1. Electrodo de bromo.

El diseño y los materiales empleados en el electrodo de bromo son más simples con respecto al electrodo de H₂ ya que no necesitan un catalizador de metal precioso para facilitar las reacciones de este electrodo. Sin embargo, es importante considerar la selección de los materiales para su construcción debido a la alta de corrosividad del bromo ¹⁵. Por lo anterior, materiales porosos como tela de carbón, papel de carbón, carbón activado y fieltro de carbón han sido empleados con éxito en la fabricación de electrodos (Figura 6). Los materiales a base de carbón son atractivos debido a que son bastante estables en medio ácido y a las condiciones de operación de la batería (1.09V).

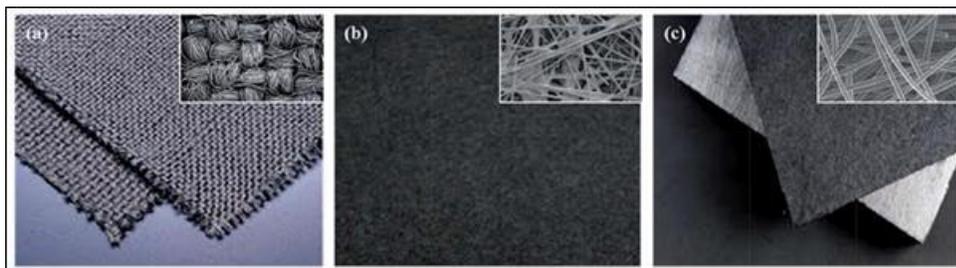


Figura 6 Materiales de carbon comerciales empleados como electrodos en RFB: a) Tela de carbón, b) papel de carbón y c) fieltro de carbón ¹⁷.

Es importante que las propiedades morfológicas como la porosidad del electrodo de carbono permanezcan inalteradas para que proporcionen una alta área superficial activa. Un enfoque alternativo que se ha aplicado ampliamente en las RFB es el uso de nanotubos de carbono (CNT), ya que poseen muchas ventajas sobre otros materiales de carbono debido a su gran área de superficie específica, estabilidad química y excelente conductividad eléctrica ¹⁷. Los estudios iniciales de los CNT como soporte se realizaron inicialmente en una RFB de vanadio, por ser uno de los sistemas más estudiados. A finales de la década de 2000, Li et al. ¹⁸ reportó por primera vez el uso de un electrodo compuesto de grafito-CNT. Otras investigaciones se han realizado, incluso con el empleo de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) que contienen hidroxilo y carboxilo que fue reportada en 2018 por Yan et al ¹⁹, la adición de grupos funcionales realizada sugiere que se podrían facilitar las reacciones necesarias. Adicionalmente, en el sistema bromo e hidrógeno, se han utilizado nanotubos de carbón crecidos sobre las fibras para aumentar el área superficial y obtener una mejora en la eficiencia de las reacciones ^{15,17,20}.

1.3.2. Electrodo de hidrógeno.

En el caso del electrodo de hidrógeno se utiliza electrodo de difusión de gas (GDE) como el que se muestra en la Figura 7. Los electrodos de difusión de gas son electrodos con una conjunción de una interfaz sólida, líquida y/o gaseosa, y un catalizador que facilita la transferencia electrónica para facilitar una reacción electroquímica. Está compuesto por una matriz carbonosa que consiste en partículas de carbón pequeñas (a menudo esféricas) de 30-60nm, denominadas típicamente carbon black. Cabe destacar que también se emplea carbón Vulcan ²¹. Esas partículas se mantienen juntas mediante un polímero electrolítico, formando aglomerados más grandes de carbono microporosos.

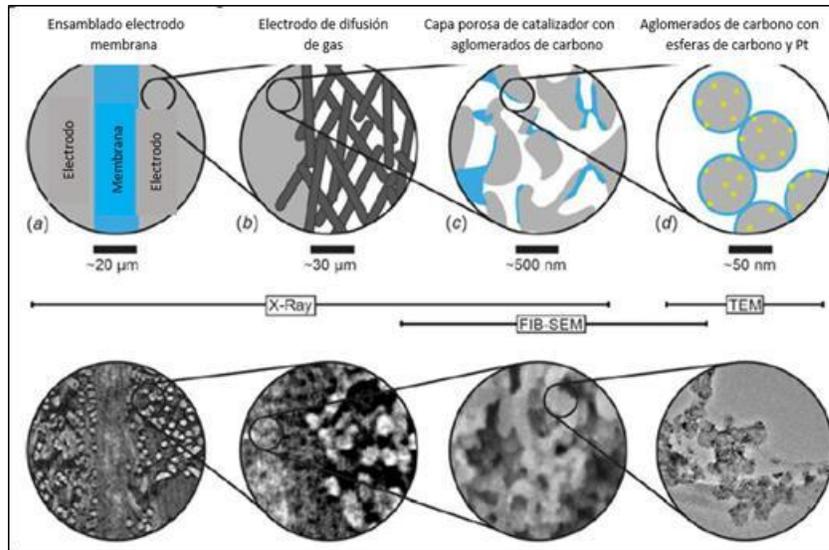


Figura 7. Estructura de un GDE ²¹.

En la reacción de oxidación o reducción de hidrógeno, el GDE tradicionalmente empleado es el de Pt. En este electrodo, se cree que el polímero electrolítico, comercialmente conocido como Nafion® un copolímero de fluoropolímero a base de tetrafluoroetileno sulfonado, forma una película nanométrica que rodea las esferas de carbono. Las esferas de carbón están decoradas con partículas de Pt catalíticamente activas de 2-5nm de tamaño. Dichos electrodos proporcionan un área interfacial altamente específica de electrodo, usando cantidades relativamente bajas de Pt (<30wt% Pt), a la vez que proporcionan una conductividad eléctrica y difusividad razonable para el combustible y los gases oxidantes. Los gases y electrones se suministran al electrodo a través de medios de difusión de gas no catalíticos adicionales, cuya finalidad es eliminar eficazmente los productos de reacción como el calor y el agua. Estas capas funcionales consisten típicamente en fibras de carbón tejidas o no tejidas con aproximadamente 10µm de diámetro y hasta varios milímetros de longitud (Figura 6b). Esta capa fibrosa, a menudo denominada GDL (gas diffusion layer), proporciona conductividad eléctrica, así como el transporte de gas y agua a través de su espacio poroso ²¹.

1.3.3. Nanoestructuras de carbono (NECs) como soportes en el diseño de GDEs.

La capa porosa de catalizador es de suma importancia en el diseño de un electrodo de difusión de gas ya que, como se mencionó previamente, es donde tienen lugar las reacciones de oxidación y reducción del hidrógeno. Tradicionalmente, el carbón Vulcan XC72 ha sido empleado como el material de soporte en la preparación de la capa de catalizador de un GDEs debido a sus propiedades físicas que posee y que se describen en la sección 1.3.3.1.

En general, los requisitos necesarios para que un material pueda ser empleado como soporte son (i) área de superficie específica alta ($> 100\text{m}^2/\text{g}$) de modo que los materiales de soporte puedan proporcionar un área de sustrato máxima para una buena dispersión de las nanopartículas de catalizador (ii) baja reactividad de combustión en condiciones de aire seco y húmedo a bajas temperaturas ($<150^\circ\text{C}$); (iii) alta estabilidad química y electroquímica a las condiciones ambiente y de operación del dispositivo (potencial, medios ácidos y corrosivos, etc.); (iv) alta conductividad electrónica que facilite la transferencia de electrones entre el soporte y el catalizador; y (v) fuerte interacción entre el catalizador y el material de soporte, que puede influir en la naturaleza electrónica de los catalizadores, mejorando así las propiedades catalíticas y la estabilidad del electrocatalizador ²².

En las últimas décadas, los nanomateriales a base de carbono en sus diferentes estructuras, tales como nanotubos de carbono, grafeno, nanofibras de carbono, entre otros, han sido considerados como posibles soportes para electrocatalizadores ²². Esto debido a que las estructuras características de los nanomateriales a base de carbono les permiten interactuar con moléculas orgánicas a través de fuerzas no covalentes, como el enlace de hidrógeno, el apilamiento π - π , las fuerzas electrostáticas y de van der Waals^{22,23}. En seguida se describen algunas nanoestructuras de carbono con posibilidad para su uso como soportes.

1.3.3.1. Carbón Vulcan o carbón black.

El carbón Vulcan (carbon black CB) generalmente se produce mediante el proceso de “horno negro”, concretamente con la combustión parcial de aceites petroquímicos, es uno de los más empleados debido a su gran área superficial ($223\text{m}^2/\text{g}$). Fue uno de los primeros soportes basados en carbono utilizados en aplicaciones de celdas de combustible y RFB. El carbón black se ha utilizado ampliamente debido a su bajo costo, alta disponibilidad y alta distribución mesoporosa. El Pt y el carbón black (Pt Etek) son la mezcla catalizador/suporte más utilizada²².

1.3.3.2. Nanotubos de carbono.

Los CNT consisten en cilindros hechos de capas de grafito que se cierran en ambos extremos. Hay varios tipos de CNT, es decir, nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT), que son láminas de grafeno individuales enrolladas en cilindros; nanotubos de carbono de doble pared (DWNT); nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNTs). Los CNT poseen características típicas de un diámetro exterior de 10-50 nm, un diámetro interior de aproximadamente 3-15 nm y una longitud de aproximadamente 10-50 μm que les permiten actuar como soportes de catalizador, lo que es ventajoso para una buena dispersión de nanopartículas²². En los últimos años, el dopaje de los CNT con heteroátomos se ha investigado intensamente porque se demostró que el dopaje permite el ajuste de las propiedades físicas y químicas de los CNT que modifican su estructura electrónica. El nitrógeno es el heteroátomo más utilizado debido a su gran valor de electronegatividad (3.04) en comparación con la del C (2.55).

Los átomos de nitrógeno proporcionan pares de electrones solitarios adicionales cuando se incorporan a una red de carbono que podría facilitar el proceso de transferencia de electrones²². Hay dos métodos para el dopaje en CNT; (i) dopaje "in situ" (dopaje directo) y (ii) post dopaje (post-tratamiento de los CNT con N a partir de nitrógeno gas o gas amoníaco, por mencionar algunos). El dopaje posee ventajas en varios aspectos: un proceso de modulación efectiva de la estructura grafitica y las propiedades, mientras se mantiene una alta conductividad eléctrica. Entre las ventajas que nos brinda se encuentra su bajo costo, área de superficie alta, y buena conductividad eléctrica/térmica²⁴. Los nanotubos multipared de carbono suelen tener un área superficial entre 50 y $1315\text{ m}^2/\text{g}$, dependiendo

del número de capas del nanotubo ²⁵. En la Figura 8 se muestran micrografías TEM para un carbon black (a) y CNT (b). En la imagen se aprecia que el carbón black está constituido por partículas esféricas y los CNT presentan una estructura cilíndrica tipo bambú.

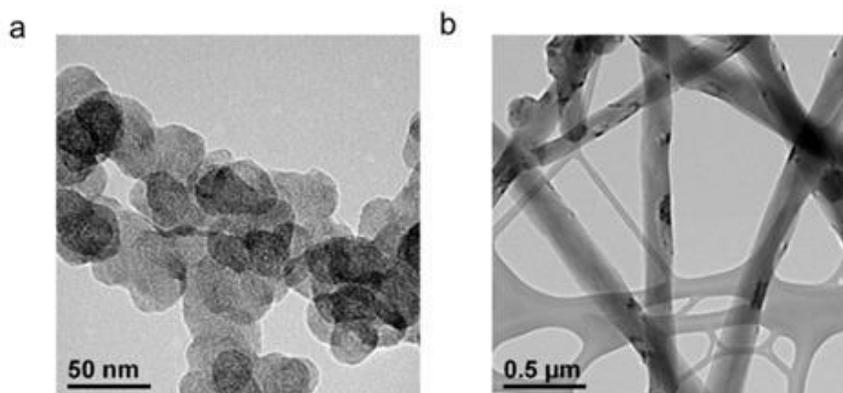


Figura 8 Micrografías TEM de a) carbón black (CB) y b) nanotubos de carbono (CNT ²⁶).

1.3.3.3. Nanoesponjas.

Las nanoesponjas son novedosas nanoestructuras de carbón constituidas por una red de nanotubos de carbono (CNT) que, en los últimos años, han llamado la atención debido a sus propiedades físicoquímicas intrínsecas. Por ejemplo, presentan gran estabilidad química y gran área superficial asociada a su estructura (50-200m²/g). Las nanoesponjas se pueden funcionalizar con diferentes grupos según la aplicación, además, su síntesis es relativamente sencilla. En la Figura 9 se muestran algunas micrografías SEM donde se aprecia la intrincada morfología de las nanoesponjas, la cual como se puede apreciar está formada por nanotubos intercalados ²⁷.

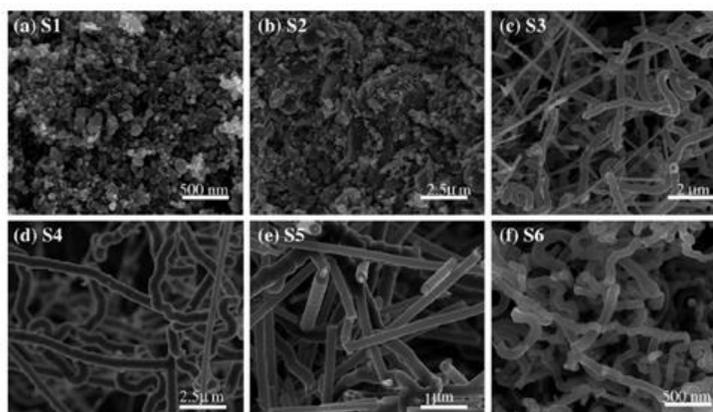


Figura 9 Micrografías SEM de muestras de nanoesponjas de carbono producidas a 1020°C con un flujo de Ar₂-H₂ de 0.8l/min²⁷

1.3.4. Retos.

El diseño de la batería de H₂- Br₂ no es trivial, ya que en la literatura se han identificado algunos retos científicos y tecnológicos para que el sistema H₂-Br₂ sea una opción comercialmente viable. Entre éstos se pueden mencionar: 1) el diseño de nuevas membranas que permitan restringir y/o disminuir el cruce de especies de bromo indeseadas (Br₂, Br⁻ y Br³⁻) desde el electrodo de bromo hasta el electrodo de hidrógeno; 2) un electrocatalizador alternativo al Pt puro que sea altamente activo para las reacciones del H₂ y estable en ácido bromhídrico (HBr) / bromo (Br₂); y, 3) el diseño o modificación de los electrodos de bromo que posean una alta área superficial activa.

En la literatura, se encuentran diversos reportes que abordan investigaciones sobre el diseño de membranas y modificación de los electrodos de carbón ^{15,28}, por ejemplo Yarlagadda et al. ¹⁵ desarrollaron electrodos de carbono con gran área superficial a partir de MWCNT y dopaje con Co, sugiriendo mejores resultados que con los electrodos convencionales de carbono. En términos de membrana Livshits et al. ²⁹, reportaron el uso de una membrana a base de nanopolvo cerámico y poli de fluoruro de vinilideno, que demostró densidades de potencia máximas mayores a 1.5 W /cm² y una eficiencia energética cercana al 90%. Además Cho et al. ³⁰ obtuvieron resultados similares (1,4 W/cm²) con una celda PEM utilizando 0,9 M Br₂ y HBr 1 M y una membrana de Nafion NR212 con electrodos multicapa más gruesos en un modo de flujo continuo.

Sin embargo, las investigaciones por encontrar nuevos electrocatalizadores para el H₂ y materiales que posiblemente podrían reemplazar al catalizador de platino (Pt) / carbono (C) usado convencionalmente son aún limitadas ¹⁵. Investigaciones recientes se han centrado en la búsqueda de nanomateriales distintos al Pt que sean estables a las condiciones de operación de la batería y, a la par, que presenten propiedades electrocatalíticas favorables para las reacciones de evolución y oxidación del hidrógeno como posible candidato para el diseño de electrodos de H₂.

1.3.5. Pasivación del Platino en el electrodo de H₂.

La necesidad por encontrar materiales electrocatalíticos que sustituyan o disminuyan el uso de Pt en el diseño de electrodos de H₂ en una RFB de H₂-Br₂ se asocia principalmente a la difusión que existe del ácido bromhídrico del electrodo positivo al electrodo de H₂ a través de la membrana de intercambio catiónico debido su baja selectividad.

En principio, Goor-dar et al.³¹ demostraron en un estudio la influencia de HBr sobre la superficie de un electrodo de platino. Para comprobar el efecto, se realizaron voltamperometrías cíclicas en una configuración de 3 electrodos. Como electrodo de referencia se utilizó Ag/AgCl/3 M KCl, como contraelectrodo un alambre de Pt y el electrodo de trabajo fue un disco de carbón vítreo de 5 mm de diámetro, cubierto con una tinta 50/50 Pt/Vulcan XC72 E-TEK. El área superficial electroquímicamente activa (ECSA) fue medida en una solución 0.5M H₂SO₄, el electrodo fue ciclado entre 0 y 1.2V vs NHE a una velocidad de 20mV/s por 5 ciclos.

Los resultados mostrados en la Figura 10 describen las curvas I/E en ácido sulfúrico 0.5 M con la adición de HBr 1mM y 100 mM HBr, y para HBr 3M (sin ácido sulfúrico). Debido a la presencia de HBr, los picos de adsorción y desorción de hidrógeno sobre un electrodo de Pt se ven modificados³¹. En ausencia de HBR, el Pt exhibe 3 picos de reducción en la región de 0.3 a 0 V en sentido catódico (línea gris), los cuales se asocian a la adsorción del hidrógeno sobre la superficie del Pt, en cambio cuando se adiciona HBr el proceso de adsorción cambia y solamente se identifica un pico a potenciales cercanos a 0 V (línea morada). En el caso de la desorción se observa el mismo fenómeno al existir la presencia de HBr. La otra región que se presenta en el voltamperograma está asociada a la formación/reducción de óxidos sobre la superficie de Pt, y se presentan entre 0.7 V a 1.2V, esta región también se ve modificada con la presencia de HBr, al verse disminuidos ambos procesos. Los autores sugieren que las modificaciones se deben a la adsorción de bromuro. Los valores de ECSA en ausencia y presencia de HBr en valores de carga (Q) en este estudio fueron de 8.37×10^{-4} C y 5.76×10^{-4} C, respectivamente, observando así una disminución del área electroactiva, la cual impacta directamente en la actividad del Pt para catalizar eficientemente las reacciones del hidrógeno. Estos reportes plantean que la

presencia de HBr en el electrodo negativo limitaría la operación y el desempeño del sistema de RFB de H₂-Br₂ a largo plazo.

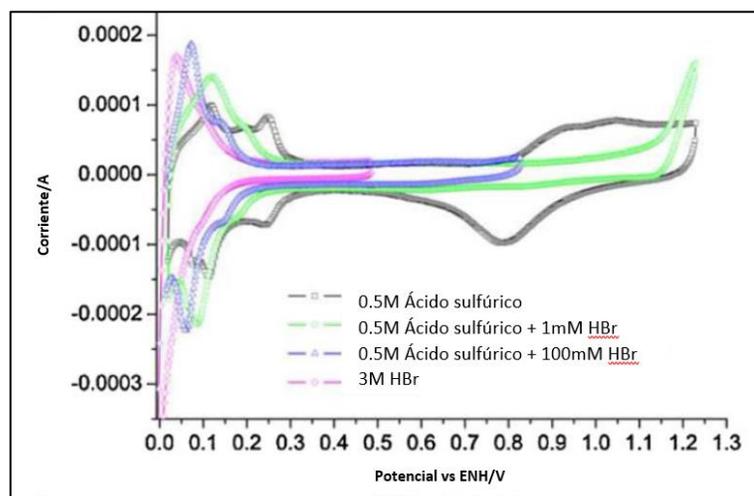


Figura 10. Voltamperometría cíclica de la desactivación del platino en presencia de HBr a diferentes concentraciones ³¹.

Yarlagadda et al. ^{14,15} reportaron un estudio sobre el desempeño de una batería de H₂-Br₂ empleando un electrodo de difusión de gas de carbono de dos capas (SGL 35BC) recubierto con Pt/C. El electrodo de Pt se obtuvo de TVN Systems, Inc. La carga del catalizador (Pt) en el electrodo de hidrógeno fue de aproximadamente 0.5 mg/ cm².

Los autores realizaron curvas de polarización de carga –descarga en un intervalo de corriente de 0 a 0.6 A. El desempeño de la batería de H₂-Br₂ se evaluó en los días impares (1,3,5 y 7) con una concentración de 2M de HBr, a partir de curvas de polarización y se comparó con respecto al desempeño del batería obtenido en el día 1. En la Figura 11 se muestra el desempeño de las curvas de carga-descarga obtenidas para la batería de H₂-Br₂. En el primer día, se observa que la batería pudo ser cargada y descargada satisfactoriamente ya que se logró aplicar una densidad de corriente de 0.5 A/cm² y se registró un potencial ~1.2 V durante la carga y en la descarga se alcanzaron valores de 0.57 A/cm² y 0.7 V, respectivamente. No obstante, la batería registró una disminución en su desempeño en el día 3 ya que la densidad de corriente de carga disminuyó considerablemente, ~0.25 A/cm² mientras que la de descarga se redujo dramáticamente en el intervalo de potencial de 1.0 a 0.6 V. Los autores plantean que los resultados a la exposición de la capa de catalizador Pt en el electrodo de H₂ a las especies Br₂, HBr⁻ y HBr³⁻.

Los autores concluyeron que la capa de catalizador de Pt fue envenenada y corroída por las especies de bromo y bromuro que se cruzaron desde el electrodo de Br_2 al electrodo de H_2 . La contaminación se produce debido a la adsorción de las especies Br^- en los sitios de catalizador de Pt activo. Lo que tuvo como resultado una disminución en la capacidad catalítica del Pt para las reacciones del hidrógeno. Además, el catalizador de Pt se corroía en presencia de Br_2 y Br_3 , las cuales conducen a la pérdida de sitios activos para que ocurran las reacciones electroquímicas, produciendo una caída en la densidad de corriente durante las curvas de polarización de carga-descarga de la batería en un periodo de varios días ¹⁴. Por ello, surge la necesidad de encontrar materiales que sustituyan al platino, pero que posean una alta actividad para las reacciones del hidrogeno y estabilidad química en presencia de HBr .

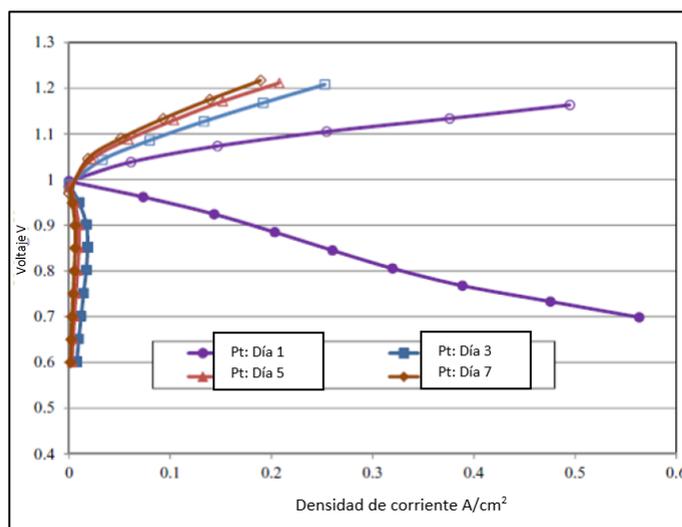


Figura 11. Comparación de la caída en la densidad de corriente debido a la difusión del HBr al electrodo en 1, 3, 5 y 7 días en una concentración de 2M de HBr . ¹⁴

1.4. Materiales catalíticos para electrodos de hidrógeno en RFB H_2 - Br_2 .

1.4.1. Estado del Arte.

La investigación de materiales como posibles electrocatalizadores para las baterías de flujo redox híbridas de H_2 - Br_2 , que sean altamente estables y activos en presencia de HBr se ha centrado en el análisis y estudio de diferentes metales de transición (TMS) que podrían ser utilizados con fines de catalizar las reacciones del hidrógeno. Ivanovskaya et al. ³² reportaron un estudio cronoamperométrico con una corriente aplicada de 11 mA/cm^2 , en una

celda electroquímica convencional de dos compartimentos con un electrodo de disco rotatorio (EDR), empleando como electrolito soporte una solución HBr 0.5M saturada con argón. En este estudio, se evaluaron algunos catalizadores para las reacciones del hidrógeno en una solución de 0.5 M HBr. Entre ellos se analizó el Pt, algunos metales dopados como Rh, Ru y Co y algunos compuestos sulfurados como MoS₂ y FeS₂, Figura 12. La carga de catalizador empleada para estos estudios fue de 0.54 mg/cm² y el electrodo se mantuvo a una velocidad de rotación de 2500 rpm. Los resultados indicaron que el platino no es lo suficientemente estable en presencia de HBr, debido a que al paso del tiempo el voltaje fue disminuyendo, según indican los autores esta disminución se asocia al envenenamiento por las diferentes especies de Br. El Rh_xS presentó una mejor estabilidad que el Pt; los sulfuros de rutenio dopados con Co o Ni presentaron buena estabilidad a los tiempos de estudio, pero, de estos resultados, se destaca que el MoS₂ presenta una muy buena estabilidad, incluso el potencial disminuye indicando un menor sobrepotencial para la reacción de evolución de hidrógeno al paso del tiempo en presencia de HBr como se observa en la Figura 12 ³³.

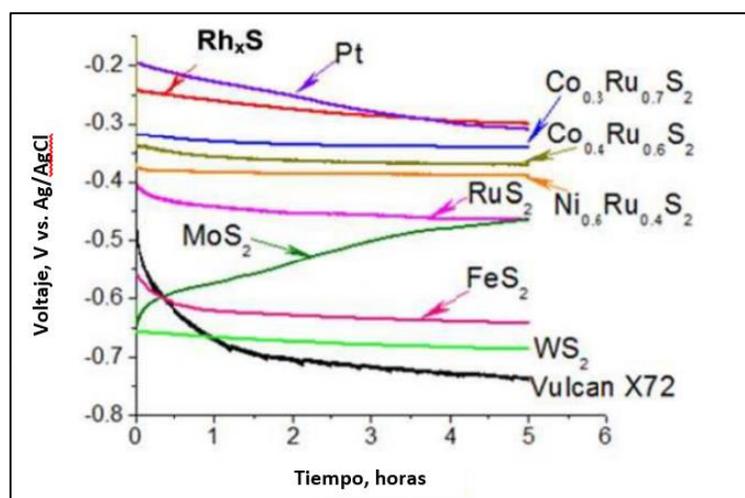


Figura 12. Cronopotenciometría de los catalizadores de TMS, TMS dopados y Pt en una solución 0.5M de HBr, con una corriente aplicada de 11 mA/cm². ³³

1.4.2. Disulfuro de molibdeno, MoS₂.

El disulfuro de molibdeno (MoS₂) es un tipo de dicalcogenuro de metal de transición. Consiste en dos enlaces covalentes Mo-S (como se muestra en la Figura 13) en una estructura en capas conectadas a través de interacciones con fuerzas van der Waals³⁴. El bloque de construcción básico de MoS₂ se asemeja a la del grafeno –con un arreglo hexagonal en forma de panal de átomos de Mo y S-. Un átomo de Mo y dos átomos de S ocupan dos subredes diferentes de la estructura hexagonal de MoS₂, en la que una capa de molibdeno se encuentra entre dos capas de azufre. Cada átomo de Mo está dispuesto en una coordinación prismática triangular (es decir, una coordinación de seis veces empaquetada hexagonalmente entre dos átomos de azufre coordinados de tres veces)³⁵.

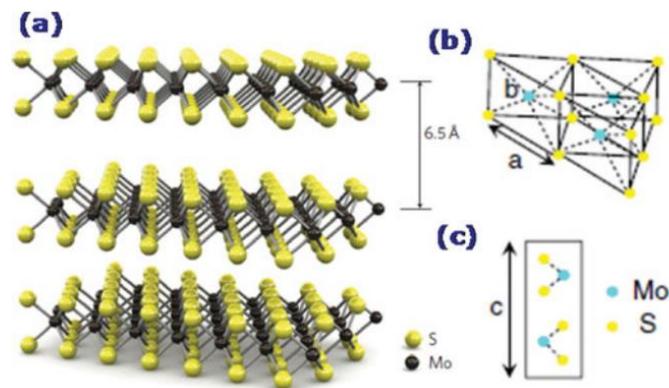


Figura 13 (a) Esquema que ilustra la estructura cristalina de MoS₂ (b) y (c) mostrando el plano interno y externo de la estructura cristalina plana de MoS₂, respectivamente.

El MoS₂ ha demostrado ser útil en la fabricación de fotocatalizadores, celdas solares, baterías de litio y catalizadores para la reacción de evolución del hidrógeno en electrolizadores de agua tipo PEM^{34,35}. Así mismo, el MoS₂ es muy atractivo debido a que el Mo es un metal relativamente abundante y mucho más barato que el Pt, y los compuestos de Mo pueden jugar un papel importante en el desarrollo de catalizadores de bajo costo, altamente eficientes, verdes y confiables en el futuro^{33,34}.

En el área de investigación referente a las reacciones de hidrógeno, la síntesis de MoS₂ ha sido de gran interés ya que ha demostrado ser un buen material electroactivo para la reacción de evolución de hidrógeno en medio ácido con actividades cercanas a las del Pt^{36,37}. Por ejemplo, Li et al.³⁸, evaluaron la actividad de MoS₂ con formación de vacancias

de S durante el método de síntesis a diferentes temperaturas para la reacción de evolución de hidrógeno (Figura 14). Este tipo de estudios se centran en el interés de catalizar la reacción de evolución de hidrógeno para facilitar la producción de H₂ por electrolisis de agua en medio ácido. Destacando el hecho que son muy pocos los estudios aplicados al sistema que interés, es decir a la mejora de actividad de las reacciones del hidrógeno en presencia de HBr.

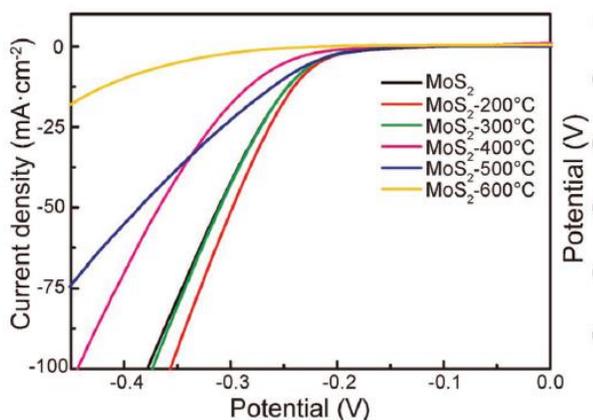


Figura 14 Curvas de polarización para la evolución de hidrógeno con MoS₂ sintetizado a diferentes temperaturas.

Actualmente, y por el avance tecnológico, los materiales nanoestructurados de MoS₂ son de gran interés debido a que es posible obtener mejores propiedades físicas y químicas como una alta área superficial que permite facilitar los procesos o reacciones de interés^{16,39}. Para optimizar la catálisis de reacciones se han adoptado dos vías principales. Primero, la actividad general del electrodo, que puede ser mejorada aumentando el número de sitios activos, se asocia con la estructura atómica de la superficie expuesta, la energía superficial de los sitios activos y su dispersión en un soporte, entre otras. La segunda estrategia que se aborda es el aumento en la actividad gracias a la modificación de propiedades físicas o químicas, a través del dopaje de estructuras superficiales, interacciones entre soporte y catalizador, o formación de vacancias¹⁶.

1.5. Síntesis de MoS₂.

El MoS₂ tiene una gran diversidad de morfologías que conlleva a una amplia gama de propiedades. Entre los métodos reportados para la producción de MoS₂ nanoestructurado se pueden mencionar la deposición química de vapor, la síntesis química, la ultrasonificación, la síntesis hidrotermal, el proceso sol-gel y la descomposición térmica. Las condiciones experimentales establecidas para cada método de síntesis permiten obtener materiales con diferentes formas y tamaño, modificando parámetros como la temperatura, presión y uso de agentes reductores, entre otros. A continuación, se desglosan algunas de las síntesis más empleadas para la obtención de MoS₂.

1.5.1. Solvotermal e hidrotermal.

Con el nombre general de síntesis solvotermal se agrupan una serie de técnicas en las que un precursor metálico disuelto en un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). El líquido habitual es el agua, y de ahí el nombre de “síntesis hidrotermal”; sin embargo, cada vez se van utilizando con mayor frecuencia otros medios líquidos: disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina, por mencionar algunos en este tipo de técnicas normalmente los tiempos de reacción son largos (comparados con otros métodos químicos). El solvente puede jugar diferentes roles a través de sus propiedades fisicoquímicas como controlar la concentración de las especies químicas afectando las reacciones cinéticas y ser capaz de modificar la coordinación de las especies solvatadas e inducir estructuras específicas.

La síntesis hidrotermal se refiere a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de 100 °C y 1 bar. Una característica distintiva de la síntesis hidrotermal es que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente o de mineralizadores. El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así se logran disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales (por ejemplo la sílice, aluminosilicatos, titanatos, sulfuros)⁴⁰.

Bae et al. ⁴¹ reportó la síntesis por vía solvotérmica de sulfuro de molibdeno donde se lograron obtener láminas de MoS₂ sobre óxido de grafeno reducido, como se muestra en la Figura 15. Así mismo, Han et al. ⁴² reportaron la obtención de nanoplacas de MoS₂ crecidas sobre grafeno hidrogenado por un método solvotermal, impactando en una mejor actividad electrocatalítica con el fin de utilizarlo como electrocatalizador. En la Figura 15 podemos observar micrografías SEM y TEM del material obtenido, además de un mapeo elemental mostrando la interacción Mo-S.

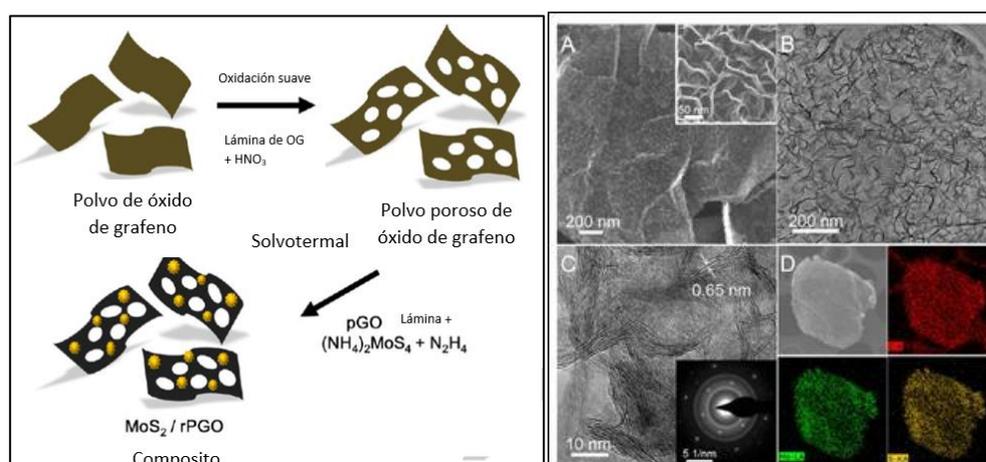


Figura 15 Esquema ilustrativo de la síntesis MoS₂/rPGO ⁴¹

Dentro de las síntesis utilizadas para la obtención de MoS₂ se ha empleado la síntesis hidrotérmica, donde Park et al. ⁴³ ha reportado haber obtenido esferas (60nm) y placas (separación entre placas de 0.86nm) de MoS₂ solo variando la fuente de azufre, entre tiourea y L-cisteína (figura 16). Otros autores como Tzitzios et al. ⁴⁴, obtuvieron por un método también hidrotérmico compuesto de MoS₂/NC como se muestra en la Figura 17 donde se presentan los patrones XRD del compuesto MoS₂ y del compuesto sintetizado y micrografía SEM del mismo. ⁴³

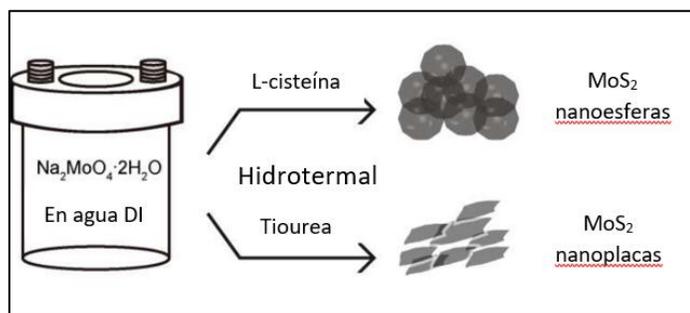


Figura 16 Esquema de la formación de nanoplacas y nanoesferas de MoS₂ mediante una síntesis hidrotérmica

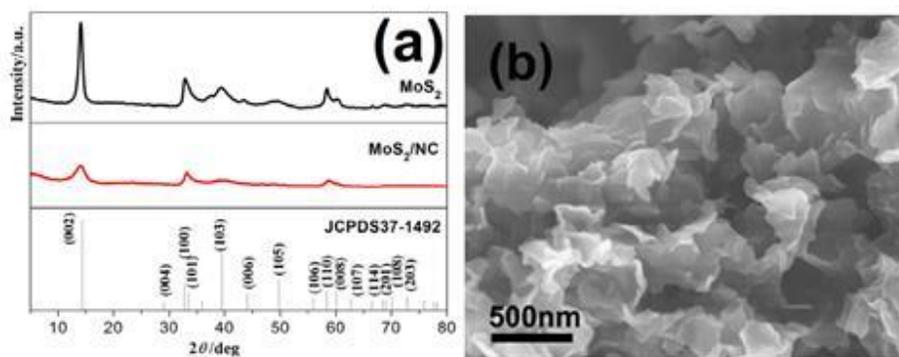


Figura 17) y a) patrones XRD obtenidos de síntesis de MoS₂ hidrotérmal con b) su respectiva micrografía ⁴³.

1.5.2. Por inyección.

El proceso de inyección en caliente es un método fácil y de bajo costo para preparar nanocristales que no ha sido ampliamente explorado para la síntesis de MoS₂. Brevemente, durante este procedimiento de síntesis, la cristalización de nanocristales seguirá dos etapas, la primera será la nucleación homogénea y la segunda el proceso de crecimiento. La etapa de nucleación ocurrirá una vez que se lleve a cabo el proceso de inyección, mientras que esta etapa solo continúa durante un corto período antes de que la concentración de monómeros caiga por debajo de la "concentración crítica". Por lo tanto, la etapa de crecimiento aparecerá al final de la etapa de nucleación. Con el aumento del tiempo de reacción, el tamaño de los nanocristales aumenta y la cantidad de nanocristales disminuye, lo que se conoce como maduración de Ostwald mostrado en la Figura 18 ⁴⁵.

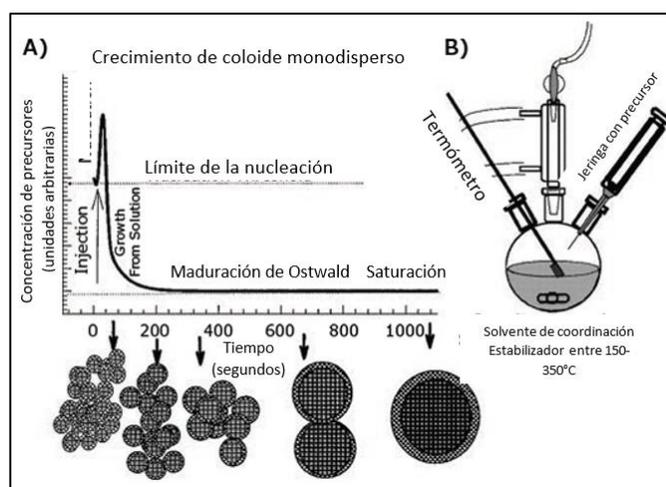


Figura 18 Esquema de maduración de Ostwald para formación de nanopartículas por inyección ⁴⁵

Este tipo de síntesis se ha aplicado para la formación de diferentes estructuras como lo son quantum dots a tiempos cortos, o bien, hasta la formación de nanoplacas a tiempos largos (⁴⁶). Los cambios en la estructura y tamaño de partícula durante la síntesis se consiguen variando, principalmente, el tiempo de reacción según lo reportan los autores. En la Figura 19 se presentan las micrografías TEM y estudios por XRD de MoS₂ sintetizados por inyección. De estos estudios se observa que el tiempo de reacción influye en el tamaño de partícula. Por ejemplo, a un $t = 5$ min, se obtuvieron grandes cantidades de quantum dots con un diámetro de 6 nm aproximadamente, a un $t = 20$ min de síntesis el tamaño de partícula aumentó hasta 50 nm aproximadamente, identificándose la formación de nanoplacas. En este caso, el cambio de estructura y tamaño de partícula se asocia principalmente al tiempo de reacción como se explicó anteriormente ⁴⁶.

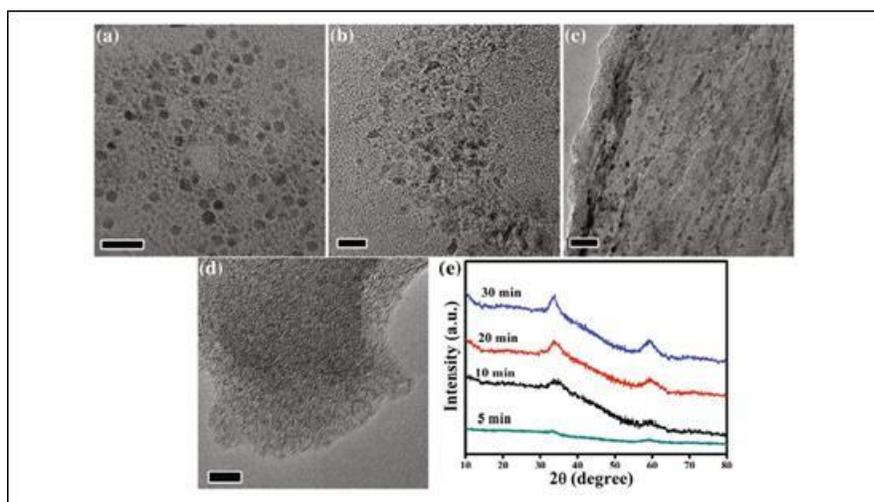


Figura 19 Micrografías TEM de las muestras de MoS₂ para el tiempo de reacción de a) 5 min; b) 10 min; c) 20 min; d) 30 min. Barras de escala 20 nm. e) Patrones de DRX de las muestras preparadas en diferentes tiempos de reacción ⁴⁶.

1.5.3. Por calentamiento.

Un enfoque alternativo a la síntesis de NPs (nanopartículas) es a través de una técnica basada en el calentamiento (también conocido como el método de "sin inyección"). La formación de NPs proporciona una vía para síntesis completamente controlables y escalables. En las reacciones que emplean esta metodología, todos los reactivos se mezclan en un recipiente de reacción y se calientan de manera controlable para inducir la nucleación y el crecimiento de las NPs. La Figura 20 muestra un esquema de las etapas esenciales de la

formación de nanopartículas en una síntesis típica de calentamiento y su relación con la temperatura del recipiente de reacción ⁴⁷.

A bajas temperaturas, la solución de reacción se compone en gran parte de precursor, es decir, los compuestos en solución que eventualmente reaccionarán para formar las unidades atómicas que comprenden los cristalitas finales. A medida que la reacción se calienta, estos precursores experimentan un aumento de la fuerza de conducción termodinámica para formar monómero. El proceso de calentamiento eventualmente desencadena la nucleación de cristalitas nacientes, y se requiere un calentamiento continuo para hacer crecer estos núcleos en nanopartículas maduras. Se centran en el uso de surfactantes como la oleilamina (OLA) como solvente, surfactante y agente reductor, para una preparación controlada de una amplia gama de metales nobles, óxido de metal y nanocristales bimetálicos. El alto punto de ebullición punto de la OLA ($\approx 350^{\circ}\text{C}$) permite la posibilidad de emplear condiciones a alta temperatura en caso de necesario. La OLA no solo puede actuar como un solvente para muchos compuestos orgánicos e inorgánicos, pero puede también se convierte en un surfactante e incluso en un agente reductor suave ⁴⁸.

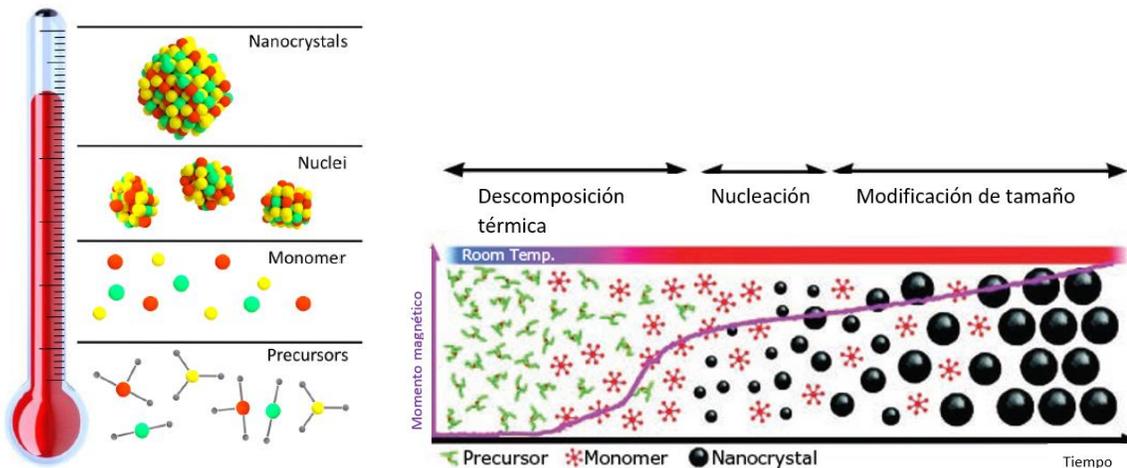


Figura 20 Esquemas del proceso de síntesis por calentamiento o No inyección ⁴⁹.

En el caso de MoS_2 , esta síntesis se ha empleado para la formación de nanodots o nanopuntos, reportado por Sun et. al. ⁵⁰. En la Figura 21 se observa micrografías TEM que muestran como varía el tamaño según el tiempo de reacción ⁵⁰.

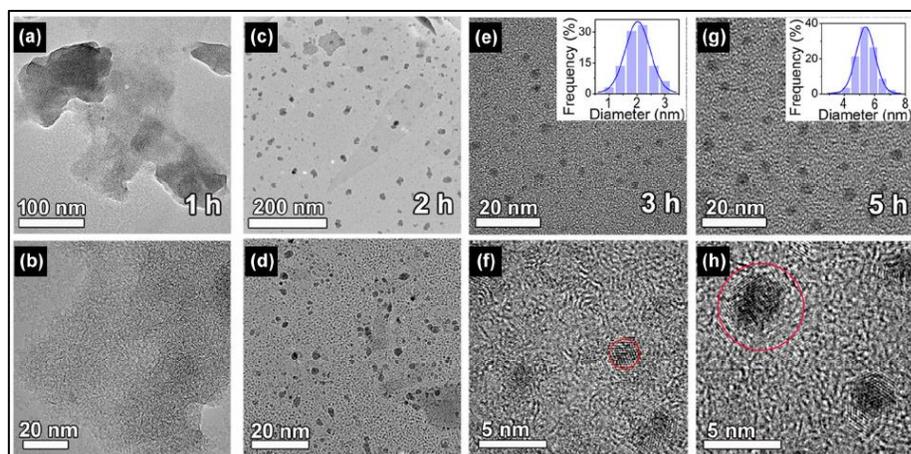


Figura 21 Imágenes TEM de MoS₂ ND preparados para (a) 1 h, (c) 2 h, (e) 3 h, y (g) 5 h. Imágenes HRTEM de MoS₂ NDs preparadas para (b) 1 h, (d) 2 h, (f) 3 h, y (h) 5 h⁵⁰.

1.6. Síntesis de MoS₂ sobre nanoestructuras de carbono (NCs).

En la literatura se encuentran múltiples reportes sobre la síntesis de MoS₂ por diferentes metodologías, por ejemplo, sol-gel, hidrotermal, solvotermal, CVD, exfoliación, entre ellas la más citada es la síntesis de MoS₂ por vía solvotérmica. Por esta ruta de síntesis, se han obtenido nanoplacas o nanoesferas de MoS₂ con una actividad catalítica buena para la reacción de evolución de hidrógeno (HER) en medio ácido⁵¹. No obstante, se ha demostrado que la síntesis directa de materiales catalíticos sobre un soporte o estructuras de carbono proporcionan un mayor desempeño respecto a la preparación de electrodos por mezcla mecánica de la fase activa y el soporte^{39,44}.

La síntesis en un solo paso o “one-pot”, origina interacciones químicas que aumentan el número de sitios activos y mejora la transferencia de electrones, así como su estabilidad respecto a mezcla de catalizador/soporte^{42,52}. Las partículas de MoS₂ a escala nanométrica se han sintetizado sobre varios sustratos como láminas metálicas, carbón activado, nanotubos de carbono (CNT), compuestos de carbonitrógeno (CN) o grafeno por deposición física de vapor o hidrotermal para fortalecer la conductividad eléctrica de los catalizadores⁵³. El grafeno mostró una gran capacidad para dispersar y confinar las nanopartículas MoS₂ debido a sus propiedades sobresalientes, como la estructura de capas, gran área de superficie específica, alta resistencia mecánica y extraordinaria conductividad electrónica⁵³.

Li et al.¹⁸ sintetizaron por vía solvotermal MoS_2 /óxido de grafeno reducido (RGO) en una sola etapa (Figura 22a), donde obtuvieron un material con bordes altamente expuestos y un excelente acoplamiento eléctrico a las hojas de grafeno subyacentes. Además, el catalizador híbrido MoS_2 /RGO exhibió una excelente actividad para HER con un pequeño sobrepotencial de ~ 0.1 V como se muestra en la Figura 22b. En este estudio, se consideró que la distribución del MoS_2 sobre el RGO y la disminución de sobrepotencial de la HER sobre el compuesto MoS_2 /RGO se asociaba a la interacción química y electrónica entre las hojas de RGO y MoS_2 . El acoplamiento y las interacciones químicas permitieron el crecimiento selectivo de nanopartículas de MoS_2 con gran dispersión en GO disminuyendo la agregación de partículas¹⁸.

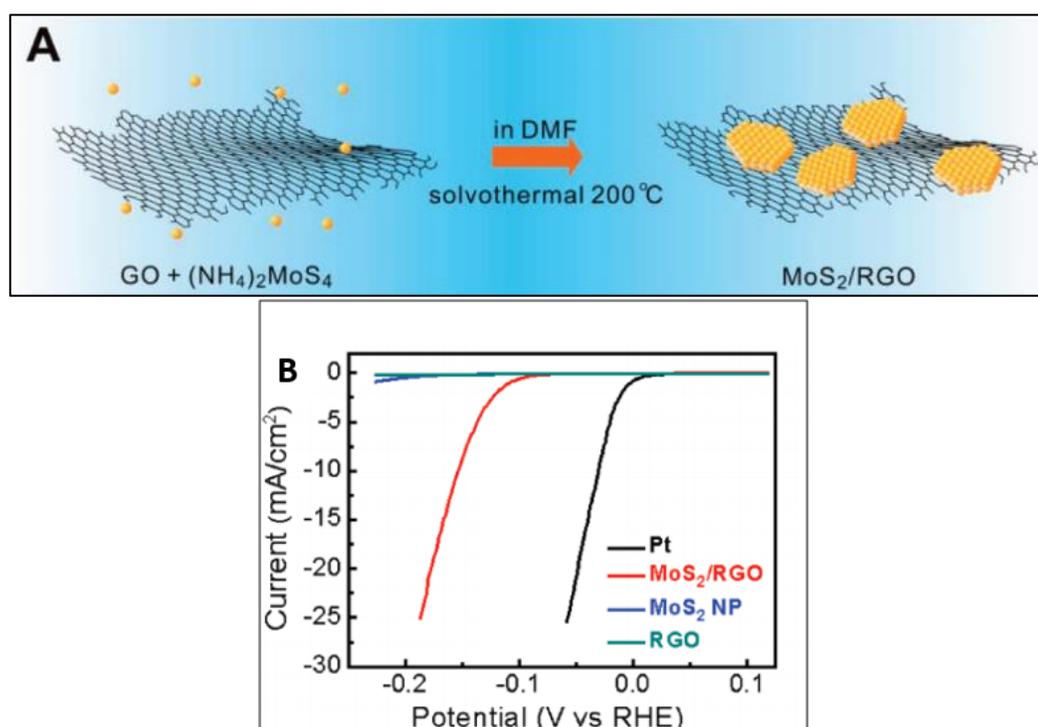


Figura 22 a) Esquema de la síntesis de MoS_2 sobre placas de grafeno y b) efecto en la disminución del sobrepotencial para HER cuando se sintetiza sobre el grafeno¹⁸.

Han et al.⁴² han reportado la síntesis de MoS_2 sobre grafeno hidrogenado (HG) por una síntesis solvotérmica en una sola etapa. El nanocompuesto MoS_2 /HG exhibió una sobrepotencial de 124 mV para HER en comparación el del MoS_2 sin soporte, 293 mV, como se muestra en la Figura 23. Los autores sugieren que la combinación de materiales probablemente promovió la transferencia de electrones, además de que el HG es un soporte

altamente conductivo y con gran área superficial, además de facilitar la formación de sitios activos.

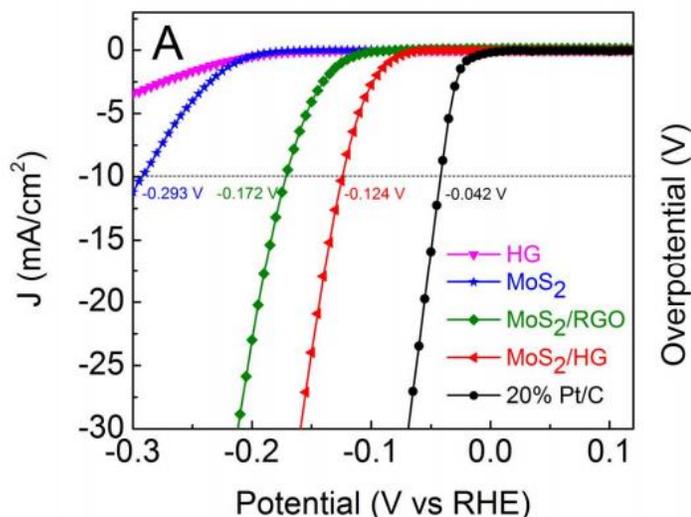


Figura 23 Voltamperometría lineales a 10mV/s de los materiales sintetizados de MoS₂ y HG.

El grupo de investigación de Dai⁵³ han sintetizado MoS₂ en láminas de óxido de grafeno reducido (MoS₂/rGO) mediante un método solvotérmico, el cual demostró una alta actividad electrocatalítica hacia la HER. Se encontró que había un efecto sinérgico positivo entre MoS₂ y el soporte de óxido de grafeno, lo que permitió que el H₂ evolucionara fácilmente desde las nanocapas de MoS₂. Liao et al.⁵⁴ desarrollaron un electrocatalizador altamente activo y estable para HER basado en la formación *in situ* de nanopartículas de MoS₂ en espumas de grafeno mesoporosas por método solvotérmico y efecto de confinamiento. Por ello que las investigaciones sobre la preparación de catalizadores a base de materiales de carbono N-dopado y MoS₂ está siendo de interés para la electrocatálisis de la HER. Por ejemplo, Zhu et al. (Ref) reporta el diseño un nanocomposito a partir de la combinación de nanofibras de carbono N-dopadas y nanoplacas MoS₂, en una sola etapa de síntesis de una sola capa, los cuales demostraron una buena actividad HER, registrándose sobrepotenciales de 60mV con respecto a la reacción de evolución de hidrógeno⁴².

Las investigaciones por encontrar materiales con mejores propiedades electrocatalíticas para la reacción de evolución de hidrógeno en medio ácido no están limitadas solo a mejorar la dispersión, distribución y aumento del área superficial de la fase activa en un soporte; a la par, se está buscando modificar los niveles energéticos en la superficie de la

partícula para facilitar la reacción sobre los sitios activos a mayor velocidad y menores sobrepotenciales. En este sentido, se ha reportado que la adición de cantidades pequeñas de Pt en la síntesis de nanoelectrocatalizadores a base de metales de transición es una alternativa viable que ha demostrado obtener materiales electrocatalíticos con una mayor estabilidad química, y, en consecuencia, una mejor actividad electrocatalítica hacia las reacciones de interés ⁵⁵.

En este contexto, Li et al. ³⁸) reportaron el efecto sinérgico de un electrocatalizador de MoS₂ con adición de Pt, posiblemente decorando la superficie favoreciendo la transferencia de electrones de manera más eficiente a comparación del MoS₂ sin Pt (Figura 24) hacia la HER en medio ácido (0.5M H₂SO₄) ³⁸.

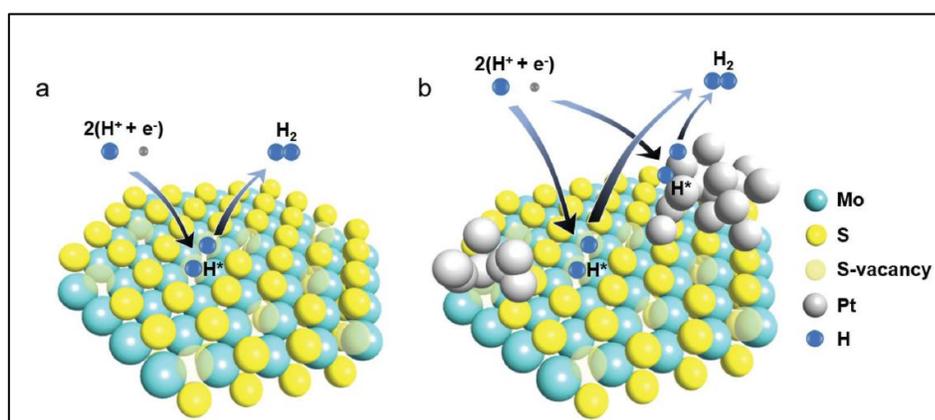


Figura 24 Esquema de la reacción de HER en MoS₂ con adiciones de Pt ³⁸.

Luo et al. ³⁶ sintetizaron MoS₂ sobre tela de carbón decorado con Pt, encontrando una gran sinergia entre MoS₂-Pt, lo que aumentó el número de sitios activos, además de aumentar la posibilidad de un contacto íntimo entre el electrolito y el catalizador. El Pt/MoS₂/CC muestra un potencial de inicio casi cero para HER ³⁶. La sinergia presentada entre el MoS₂-Pt, también ha sido reportada por Ren et al. ⁵⁶ sintetizaron un compuesto por vía hidrotermal de nanopartículas ultrafinas de Pt decorando nanoplacas de MoS₂ soportadas sobre sustrato de acero inoxidable. Los resultados de las pruebas demuestran que el catalizador Pt-MoS₂ optimizado muestra una actividad HER extremadamente alta. En términos de sobrepotencial se obtuvo valores bajos (31mV), así como una excelente estabilidad en medio ácido, que es comparable a la actividad del catalizador comercial Pt/C

⁵⁶. En la tabla 4 se resumen algunos nanocompuestos de MoS₂ obtenidos por diferentes métodos de síntesis, morfología obtenida y aplicación ³⁴.

Tabla 4 Reportes en la literatura sobre Métodos de síntesis más empleados de MoS₂, propiedades y aplicaciones

Método de preparación	Morfología	Tamaño	Propiedades	Aplicación	Referencia
Solvotermal	Nanohojuelas de MoS ₂ dopado con Re	-	Bajo sobrepotencial para HER	HER con baja adsorción de H ₂	57
	Nanoplacas de MoS ₂	50nm	Propiedades superiores antidesgaste y reductor de fricción como aditivo de lubricación	Lubricante	51
Hidrotermal	Nanoplacas ultrafinas de MoS ₂	100nm	Eficiente transferencia de electrones	Fotocatálisis, degradación de contaminantes orgánicos	58
	Nanofibras de Cobalto dopado con MoS ₂	40-60nm	Bajo sobrepotencial para HER OER	Funcional para electrolizador	59
	Nanoplacas de MoS ₂	Distancia entre capa 0.65nm	Alto almacenamiento de energía (8mF/cm ²)	Supercapacitor	60
	Nanoesferas de MoS ₂ en forma de flor	300nm	Alta capacitancia (518.7 F/g) y densidad de corriente (1A/g)	Supercapacitor	61
	Compuesto tubular C/MoS ₂	100nm	Alta capacitancia (210 F/g)	Supercapacitor	62
	MoS ₂ en forma de flor/N-dopado con G	0.62nm de espacio entre capas	Alta capacitancia (245 F/g)	Supercapacitor	63

	Nanohojuelas de MoS ₂ /Grafeno	0.65nm de espacio entre capas	Alta actividad para HER	Electrocatalizador	64
Ultrasonificación	“Bigotes” Grafito MnO ₂ /MoS ₂	16.5nm	Reducción de oxígeno	Celdas microbianas	65
	Nanoplacas 0D/2D ZnO/MoS ₂	Un lado entre 100-200nm	Capacidad fotocatalítica sensibles a la luz visible altamente eficientes	Fotocatalítico, degradación de antibióticos y contaminantes orgánicos	66
	MoS ₂ /G	200nm	Gran capacitancia (~11 mF/cm ² a 5 mV/s)	Supercapacitor	67
Deposición química de vapor	Películas de MoS ₂	1µm	Gran capacitancia (92.85 F/g)	Supercapacitor	68
Por inyección	1H-MoS ₂ @Oleilamina	20nm	Gran capacitancia (50 mF/cm ²)	Supercapacitor	69

En la Tabla 4, se identifica que la aplicación de los estudios reportados es diversa, por ejemplo, para lubricantes ⁵¹, celdas solares, electrocatalizadores ⁶⁴, baterías de litio, entre otras, pero no en el diseño de electrodos de H₂ para baterías híbridas de H₂-Br₂. Esto abre un campo de estudio en el diseño de nuevos métodos de síntesis de MoS₂ con la finalidad de mejorar su actividad electrocatalítica y estabilidad en presencia de Br₂/HBr para la fabricación de electrodos de H₂ en una RFB de H₂-Br₂. En este sentido, los métodos de síntesis de MoS₂ sobre materiales de carbono libres de metales dopados con N, o bien, a partir del dopaje con átomos de Pt revisados, son una opción atractiva para el diseño de nuevos electrodos de hidrógeno en una batería de H₂-Br₂ ^{42,70}. De esta forma, se espera que, además de lograr una buena dispersión de partículas sobre el soporte, incrementar el área superficial, mejorar la conductividad eléctrica catalizador-soporte, entre otras, los nanocompositos de MoS₂-Carbon dopados con Pt presenten una estabilidad química superior que los electrocatalizadores de Pt puro en presencia de especies asociadas a las reacciones del Br₂/HBr.

Justificación

El sistema híbrido hidrógeno–bromo (H_2-Br_2) es considerado como una opción muy atractiva con una alta potencia y densidad de energía que abre una posibilidad para aplicaciones prácticas en el almacenamiento de energías renovables y en su integración en la red eléctrica convencional. Esto gracias a que el sistema H_2-Br_2 presenta las ventajas de que la cinética de sus reacciones es rápida y reversible, las especies activas se encuentran en abundancia y son de muy bajo costo, como se abordó en la sección 1.3.1, 1.3.2 y 1.3.3. Aunque la RFB de H_2-Br_2 es una tecnología prometedora para almacenamiento de energía, se ha discutido en secciones previas la necesidad de optimizar su diseño para alcanzar largos tiempos de descarga y lograr un desempeño aceptable ($> 80\%$) durante un gran número de ciclos de carga-descarga con la finalidad de simplificar costos de operación y comercialización.

El diseño del electrodo de hidrógeno a partir del uso de nuevos electrolizadores activos para las reacciones del hidrógeno es de interés científico para mejorar el desempeño de la batería de H_2-Br_2 , ya que como se presentó en la sección 1.3.4 y 1.3.5, las reacciones del H_2 en el electrodo negativo se ven limitadas por la presencia de Br_2 y HBr que difunden del electrodo positivo al negativo propiciando la corrosión y pasivación de la capa de electrocatalizador de Pt/C en el electrodo de difusión de gas (GDE), dando lugar a altos sobrepotenciales de activación y, en consecuencia, tiempos cortos de descarga. En lo inmediato, la solución a este fenómeno ha sido emplear altas cargas de Pt para el funcionamiento adecuado de la batería. Sin embargo, esta alternativa no es la ideal ya que los costos del sistema aumentan considerablemente, limitando su viabilidad y comercialización. Así, las investigaciones enfocadas a la búsqueda de electrocatalizadores alternos al Pt o de sistemas electrocatalizador-soporte, ya sea para propiciar una mayor dispersión, estabilidad y selectividad del Pt, o de nuevas fases activas, en presencia de Br_2 y HBr , son de gran interés para el diseño de electrodos de H_2 en el sistema H_2-Br_2 , aunado a que la literatura disponible en esta área del conocimiento es aun limitada hoy en día.

En este contexto, los sulfuros de metales de transición (TMS) podrían ser materiales electrocatalíticos activos y estables para la fabricación de electrodos de hidrógeno para una

RFB de H_2-Br_2 . Entre estos se ha destacado el sulfuro de molibdeno (MoS_2) debido a su alta estabilidad y buena actividad para catalizar la reacción de evolución de hidrógeno y, que es una de las reacciones que ocurren en el sistema H_2-Br_2 . Asimismo, se ha discutido que recientes reportes han demostrado que el uso de diferentes nanoestructuras (nanotubos, grafeno, nanoesponjas, entre otras) como soporte de electrocatalizadores, en lugar del carbón Vulcan, favorecen sus propiedades.

De esta forma, en esta tesis se describe la síntesis de nanopartículas de MoS_2 sin y con Pt, sobre nanoestructuras de carbono en una sola etapa (*one-pot*) con la finalidad de propiciar eficientemente la dispersión y contacto eléctrico entre la interfase del material catalítico y la estructura de carbono para una mayor interacción química que aumente la actividad electrocatalítica y la estabilidad química y mecánica hacia las reacciones del hidrógeno en presencia de HBr en comparación con el Pt. Además, con esta estrategia también se espera reducir las cargas de catalizador y costos asociados al diseño del electrodo de hidrogeno en una RFB de H_2-Br_2 . La adición de Pt en 5% en peso en la etapa de síntesis se ha encontrado que favorece la sinergia entre el MoS_2 y el platino para mejorar su dispersión, propiedades catalíticas, estabilidad y disminución de sobrepotencial.

Hipótesis

Los nanomateriales de MoS₂-Pt sintetizados sobre nanoestructuras de carbono en una sola etapa, son selectivos y químicamente estables durante la electrocatálisis de las reacciones del hidrógeno en presencia de HBr con respecto a los electrodos de Pt/C para su uso en una batería de flujo de H₂-Br₂ para el almacenamiento de energía.

Objetivos

Objetivo general

Demostrar que los catalizadores sintetizados en una sola etapa de MoS₂-Pt sobre carbón nanoestructurado, son adecuados para su uso en una batería de flujo híbrida de H₂/Br₂ al poseer gran selectividad, actividad electrocatalítica y estabilidad química/mecánica en comparación a los catalizadores convencionales a base de Pt.

Objetivos Específicos

- Sintetizar nanomateriales de MoS₂, sin y con Pt, sobre nanoestructuras de carbono en una sola etapa de síntesis por un método sencillo y rápido.
- Determinar las propiedades morfológicas, cristalográficas y fisicoquímicas de los nanomateriales a sintetizar.
- Determinar los parámetros cinéticos de los electrodos a base de MoS₂, sin y con Pt, sobre nanoestructuras de carbono para las reacciones del H₂ en presencia de Br₂ y HBr por técnicas electroquímicas.
- Evaluar la estabilidad química y mecánica de los electrodos.

2. Metodología Experimental.

2.1. Caracterización de las nanoestructuras de carbono como soporte.

Las nanoestructuras empleadas como soporte para la síntesis de MoS₂ fueron: Nanotubos de carbón de pared múltiple (MWCNT por sus siglas en inglés) Nanotubos de carbón dopados con Nitrógeno (N-MWCNT) y nanoesponjas de Carbón (NE). Los nanotubos empleados en este estudio fueron proporcionados por la Dra. en C. María Luisa García Betancourt, de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, y la síntesis y propiedades de estos materiales no han sido reportados en la literatura. Los nanotubos de carbón fueron sintetizados mediante deposición química de vapor (CVD) con un flujo de 2.5 L/min de Ar y 30 min de síntesis en 1 horno. Para la síntesis de los MWCNTs se empleó tolueno 94% en peso y Ferroceno 6% en peso como precursores, mientras que los precursores para los CNT dopados con N fueron Benzilamina 94% en peso y Ferroceno 6% en peso. Ambas síntesis se realizaron a las mismas condiciones experimentales ya mencionadas.

Las nanoesponjas de carbón utilizadas fueron proporcionadas por el grupo de investigación del Dr. Emilio Muñoz Sandoval del IPICYT. Las nanoesponjas se sintetizaron por un método de CVD como se describe a continuación. Brevemente, se empleó una configuración de dos rociadores, que contenían etanol, tiofeno y ferroceno para el primero de los rociadores y benzilamina, ferroceno, tiofeno para el segundo. Se mantuvo un flujo de 0.8L/min de Ar₂-H₂ (95%-5%) por 40 minutos a una temperatura de 1020°C ⁷¹.

Las nanoestructuras de carbón propuestas como soportes fueron estudiadas por voltamperometría cíclica para conocer su perfil electroquímico e identificar posibles reacciones superficiales en el intervalo de operación del electrodo de H₂ que puedan influir en el desempeño de la batería. Además, se determinó la capacitancia electroquímica de las nanoestructuras para estimar el área electroquímica. La estabilidad electroquímica de los soportes se estudió a partir de un proceso de oxidación en medio ácido y se determinó nuevamente la capacitancia como una medida de evaluación de estabilidad de los materiales a las condiciones de operación del sistema H₂-Br₂.

2.1.1. Voltamperometría cíclica.

Las VCs se realizaron como se explica a continuación:

Se realizó una limpieza electroquímica de cada material, al someter al material a 30 ciclos a una ventana de potencial desde -0.75 hasta 0.7V vs Hg/Hg₂SO₄, con una velocidad de 100mV/s. Con propósitos de fomentar la oxidación del material, enseguida se llevó el potencial hasta 1.6 V, se aplicaron 30 ciclos a 100mV/s. Se regresó a la ventana original, para evaluar el cambio, aplicando otros 30 ciclos a 100mV/s. Se abrió la ventana de potencial de 100mV en 100mV, empezando de 1.6 V hasta lograr ver la evolución de oxígeno para estudiar la estabilidad. Por último, se analizó la región no faradaica, aplicando 10 ciclos en diferentes velocidades que fueron: 5, 10, 20, 50, 100, 150mV/s para un posterior estudio de capacitancia en una solución de H₂SO₄ 0.5M.

2.2. Síntesis de MoS₂.

2.2.1. Solvotérmica asistida por microondas.

La síntesis de MoS₂ vía microondas se realizó siguiendo la metodología publicada por Bae et al.⁴¹. Brevemente, se disolvieron 55mg de tiomolibdato de amonio [(NH₄)₂MoOS₂] (Sigma-Aldrich) en 25ml de DMF, después se agregaron 250µl de hidrazina [N₂H₄] (Sigma-Aldrich). Se sonicó por 30min. Se hicieron alícuotas de 5ml para llevarlo al microondas. Cada tubo en el microondas se llevó a 200°C por 10 minutos. Se lavó con agua desionizada (DI) y etanol en microcentrífuga, se mezcló con HCl 3M durante una hora, luego se lavó con DI y se dejó secar a 80°C por 12hrs. En la Figura 25 se muestra un esquema representativo de los pasos llevados a cabo.

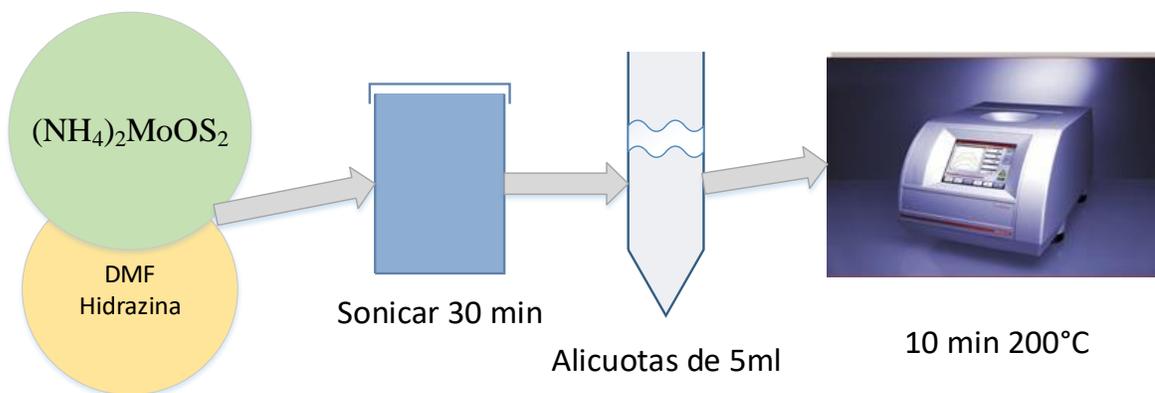


Figura 25 Esquema de la síntesis solvotérmica de MoS_2 asistida por microondas.

2.2.2. Inyección en caliente.

La síntesis de MoS_2 por inyección en caliente se llevó a cabo como se describe a continuación y se muestra en la Figura 26. En un matraz de bola de 3 bocas se agregaron 103mg de Na_2MoO_4 (Sigma-Aldrich) en 8ml de oleilamina (OLA), se elevó la temperatura a 140°C por 30 min, luego se llevó a 220°C que corresponde a la temperatura de reacción. Al alcanzar una $T=220^\circ\text{C}$ se inyectaron 120mg de L-cisteína (Sigma-Aldrich) en 2ml OLA. Los precursores se dejaron reaccionar por 40 min y una vez que la mezcla se enfrió, se lavó con etanol y DI para eliminar la OLA (Sigma-Aldrich 70%). Finalmente, el precipitado se secó al vacío a 80°C por 12 h. Toda la síntesis se llevó a cabo en agitación constante y atmósfera de N_2 la síntesis se basó en la reportada por Liu et al. Realizando modificaciones al emplearse como precursor de Mo, el Na_2MoO_4 en lugar de MoCl_5 y L-cisteína en lugar de difeniltiourea^{46,48,72}.

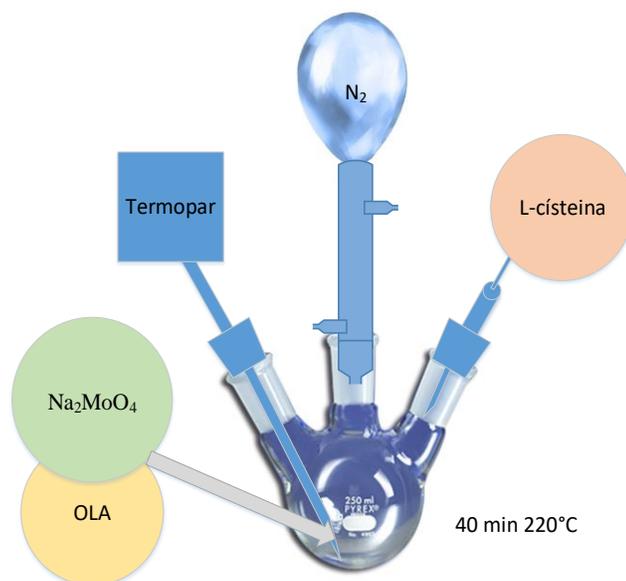


Figura 26 Esquema de la síntesis por inyección en caliente para MoS₂.

2.2.3. Calentamiento en presencia de hidrazina.

El procedimiento se siguió como se describe: en un matraz de bola de 3 bocas se agregaron 205mg de Na₂MoO₄ (Sigma-Aldrich) como fuente de molibdeno y 240mg de tiourea (Sigma-Aldrich) como fuente de azufre, además de una adición de 600μl hidrazina con la finalidad de aumentar el ambiente reductor, todo esto disuelto en 10ml de Oleilamina (OLA) conocido surfactante utilizado para evitar la aglomeración y como reductor moderado, se elevó la temperatura a 100°C por 10 min, luego se llevó a 300°C por 40min. Se lavó con etanol y hexano para eliminar la OLA (Sigma-Aldrich 70%). Se dejó secar a 80°C por 12 hrs al vacío. Toda la síntesis se llevó a cabo en agitación constante y atmósfera de N₂, a continuación en la Figura 27, se muestra un esquema representativo de los pasos llevados a cabo ⁴⁶.

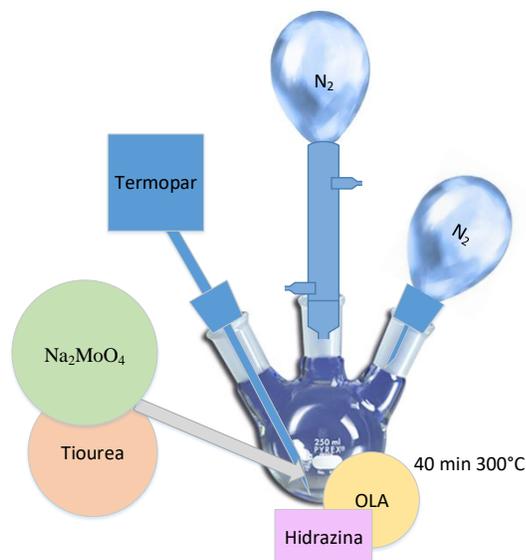


Figura 27 Esquema de la síntesis por calentamiento y adición de hidrazina para MoS_2 .

2.3. Síntesis de MoS_2 sobre nanoestructuras de carbono (NECs).

En un matraz de bola de 3 bocas se agregaron 73mg de Na_2MoO_4 (Sigma-Aldrich), 84mg de tiourea (Sigma-Aldrich) y 40mgr de la nanoestructura de carbono seleccionadas (MWCNT, N-CNT y CNS) para alcanzar un porcentaje 50/50 de catalizador/soporte, además de una adición de 600 μl hidrazina, en 10ml de (OLA). La mezcla se llevó a una temperatura de 100°C y se mantuvo constante por 10 min. Posteriormente, la mezcla se calentó a 300°C por 40min. El precipitado obtenido se lavó con etanol para eliminar la OLA (Sigma-Aldrich 70%). Se dejó secar a 80°C por 12hrs al vacío. Las síntesis de MoS_2 sobre las Nanoestructuras de carbón se realizaron en agitación constante y en una atmósfera de N_2 , la configuración del sistema de síntesis es básicamente el mostrado en la Figura 27, con la variación que además de los precursores para MoS_2 , se agregaron las NECs⁴⁶.

2.4. Síntesis de $\text{MoS}_2\text{-Pt@NECs}$.

En un matraz de bola de 3 bocas se agregaron 67mg de Na_2MoO_4 (Sigma-Aldrich), 78mg de tiourea (Sigma-Aldrich), 40 mg de la nanoestructura de carbono correspondiente y 9.1mg de $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ (Sigma-Aldrich) en 10ml de (OLA) y una adición de 600 μl hidrazina, se elevó la temperatura a 100°C por 10 min, luego se llevó a 300°C por 40min. Se lavó con etanol y hexano para eliminar la OLA (Sigma-Aldrich 70%). Se dejó secar a 80°C por 12 hrs al vacío. Toda la síntesis se llevó a cabo en agitación constante y atmósfera

de N_2 , a continuación, en la Figura 27, se muestra un esquema representativo de los pasos llevados a cabo, con la modificación que se agregó el $(NH_4)_2PtCl_6$. La síntesis fue planteada para obtener un porcentaje 50% NCs, 45% MoS_2 y 5% Pt ⁴⁶.

2.5. Caracterización fisicoquímica.

La caracterización de un sólido mediante distintos métodos, tiene como finalidad conocer la composición química y estructura tanto en el “bulk” como en la superficie, además de la naturaleza y proporciones de los grupos funcionales que pueden estar presentes.

En este trabajo se realizó la caracterización fisicoquímica de materiales compuestos de partículas de MoS_2 sintetizadas sobre nanoestructuras de carbón para su posible aplicación en baterías de flujo híbridas de H_2-Br_2 tales como microscopia electrónica de barrido, microscopia electrónica de transmisión, espectroscopia RAMAN, difracción de rayos X. Cada técnica brindó información esencial para la descripción de los materiales sintetizados.

2.6. Espectroscopía RAMAN.

2.6.1. Fundamento.

La Espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El efecto Raman se produce cuando la luz incide sobre una molécula e interactúa con los electrones de los átomos de esa molécula. El fotón incidente excita uno de los electrones a un estado virtual. La molécula se excita desde el estado basal a un estado de energía virtual, y se relaja a un estado vibracional excitado, lo que genera la dispersión de Raman-Stokes. Si la molécula ya se encontraba en un estado elevado de energía vibracional, la dispersión Raman se llama entonces dispersión Raman anti-Stokes (Figura 28). La cantidad del desplazamiento de polarizabilidad determinará la intensidad de la dispersión Raman, siempre que el desplazamiento Raman sea igual al nivel vibracional que está involucrado. Estos cambios en la frecuencia son característicos de la naturaleza química y del estado físico de la muestra, y por tanto son los datos que permiten identificar distintos compuestos y características moleculares. ⁷³.

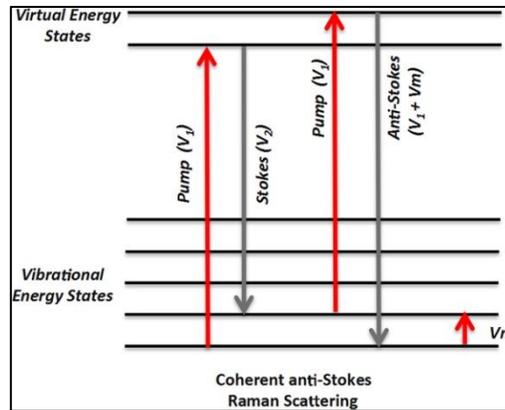


Figura 28 Fundamento Espectroscopia RAMAN

2.6.2. Preparación de la muestra.

Los materiales de MoS₂ sintetizados en la sección 2.2.3, 2.2.4 y 2.2.5 se evaluaron por espectroscopia Raman para identificar las bandas características de las nanoestructuras de carbón y del MoS₂. Para ello, se utilizó una pequeña cantidad tomándola con la punta de unas pinzas y se depositó en un portaobjetos con cinta doble cara. Las muestras se analizaron en Espectrómetro InVía MICRORAMAN: RENISHAW. Equipado con láseres de longitud de onda de 514 nm y 633 nm, filtros holográficos Notch o filtros dieléctricos y un fotodetector para medir la luz dispersada (cámara CCD).

2.7. Difracción de Rayos X.

2.7.1. Fundamento.

El método de difracción de rayos X (XRD) en general y en particular de polvo cristalino es uno de los métodos más empleados capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, pueden compararse un diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón, y determinar composición química. Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 10^{-6} nm hasta 10 nm⁷⁴.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg. La misma postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada (Figura 29). El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz.

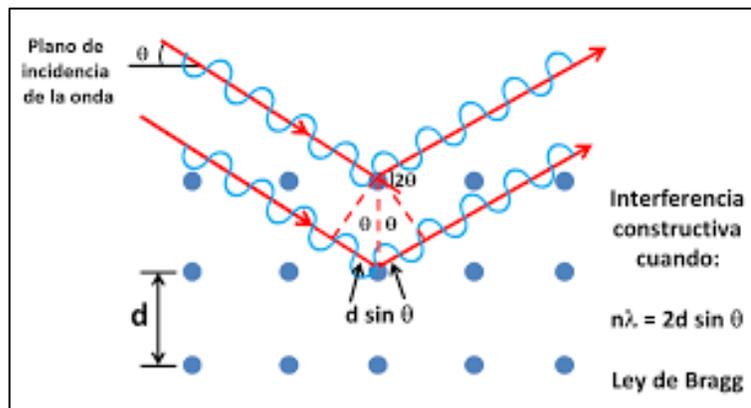


Figura 29 Fundamento difracción de Rayos X

2.7.2. Preparación de la muestra.

Se tomaron aproximadamente 30 mg de cada material sintetizado en la sección y se depositaron en el portamuestras propio del equipo. Se utilizó un Difractómetro de Rayos X-SmartLab RIGAKU. Como generador de rayos X utiliza un tubo de Cobre y se tomaron de 10 a 90° todos los patrones de difracción se llevaron a cabo en las mismas condiciones. Para la realización de análisis de resultados se utilizó el programa MATCH 2.

2.8. Microscopia electrónica de barrido.

2.8.1. *Fundamento.*

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que crea imágenes ampliadas que revelan información a escala microscópica sobre el tamaño, la forma, la composición, la cristalografía y otras propiedades físicas y químicas de una muestra. El principio del SEM fue originalmente demostrado por Knoll (1935; Knoll y Theile 1939) con el primer SEM verdadero desarrollado por von Ardenne (1938). En este tipo de microscopia los electrones primarios se enfocan en una sonda electrónica de pequeño diámetro que se escanea a través de la muestra mediante campos electrostáticos o magnéticos que cambian la dirección del haz incidente. Al escanear simultáneamente en dos direcciones perpendiculares (barrido de trama), se puede cubrir un área cuadrada o rectangular de la muestra y se forma una imagen de esta área mediante la recolección de electrones secundarios liberados de cada región local de la muestra ⁷⁴. Existen técnicas acopladas a este tipo de microscopía, que ofrece la posibilidad de obtener información cualitativa sobre la composición química de un material. Una de las más ampliamente utilizadas es la Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS). Los sistemas EDS típicamente se integran en un instrumento SEM. EDS hace uso del espectro de rayos X emitido por una muestra sólida bombardeada con un haz de electrones enfocado para obtener un análisis químico localizado. Todos los elementos del número atómico 4 (Be) a 92 (U) se pueden detectar en principio. Un detector EDS contiene un cristal que absorbe la energía de los rayos X entrantes por ionización, produciendo electrones libres en el cristal que se vuelven conductores y producen un sesgo de carga eléctrica⁷⁵.

2.8.2. Preparación de la muestra.

Las muestras para los estudios de SEM se prepararon como se describe a continuación. En un tubo eppendorf se colocaron 3 mg de cada uno de los materiales sintetizados a los cuales se les adicionó 50µl de etanol los cuales se llevaron a un baño de ultrasonido durante 30min. Posteriormente, se depositó una cantidad por goteo sobre un portaobjetos, esperando que seicara la muestra entre gota y gota. Al observarse una cantidad razonable de muestra, se tomó el porta muestra, se le retiró la cubierta de la cinta de carbón y se presionó sobre el portaobjetos de cada muestra como se observa en la Figura 30. Las muestras

fueron analizadas en un FEI - FIB Dual Beam Helios Nanolab 600 (30keV). Es un equipo de emisión de campo (Field Emission Gun, FEG por sus siglas en inglés), es decir, genera el haz de electrones a partir de un cristal de tungsteno (W) sometido a una diferencia de potencial para extraer el haz de electrones por emisión de campo. Ofrece una resolución nominal de 0.9 nm. Este equipo trabaja en alto vacío, por lo que las muestras deben ser conductoras y sin humedad. La mayoría de muestras fueron analizadas en dos zonas con magnificaciones de 2,500x, 10,000x, 50,000x y 150,000x. Otro equipo utilizado fue FEI - ESEM-QUANTA 200 para analizar las muestras con nanoesponjas.

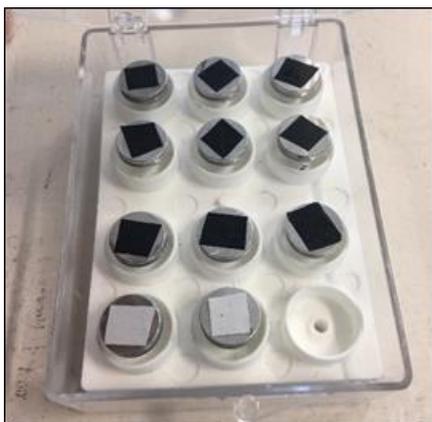


Figura 30 Preparación de las muestras para SEM

2.9. Microscopia electrónica de transmisión.

2.9.1. Fundamento.

En un microscopio electrónico de transmisión (TEM), los electrones penetran en una muestra delgada y luego son captados por las lentes especializadas. Parte del primer trabajo de desarrollo en lentes de electrones fue realizado por Ernst Ruska en Berlín. El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra ⁷⁵.

2.9.2. Preparación de la muestra.

Las muestras para los estudios de TEM se prepararon como se describe a continuación. En un tubo eppendorf se colocaron una cantidad extremadamente pequeña, apenas apreciables a simple vista con la punta de la pinza de cada uno de los materiales sintetizados a los

cuales se les adicionó 70 μ l de etanol los cuales se llevaron al baño de ultrasonido durante 30min, hasta obtener un color ligeramente grisáceo de cada material en cada tubo. Posteriormente, se procedió a colocar 3 gotas en la rejilla de cobre especializada para TEM como se muestra en la Figura 31 y se dejó secar 12 hrs en la estufa a 80°C. Todas las muestras se analizaron en un equipo TEM TECNAI F30 (300 keV) Tipo FEG marca FEI.

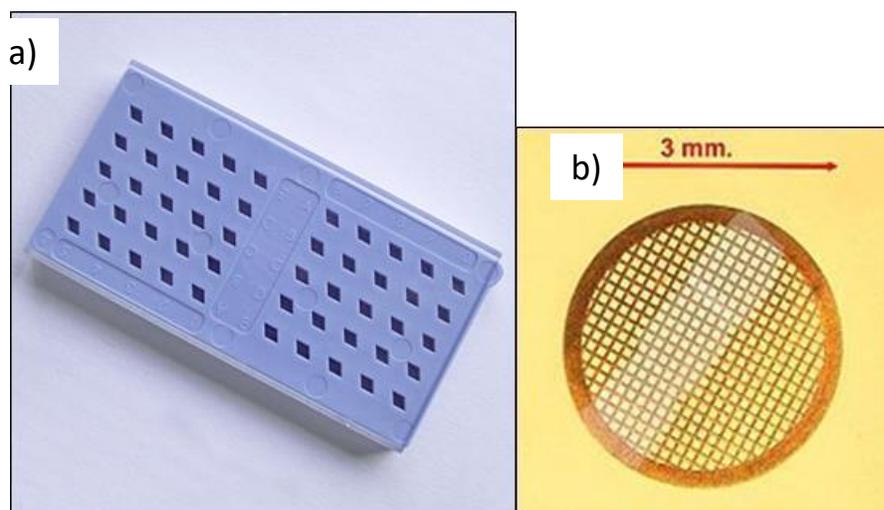


Figura 31 Preparación de las muestras para TEM a) portarejillas b)rejilla de cobre empleada

2.10. Caracterización electroquímica.

2.10.1. Voltamperometría cíclica.

La voltamperometría cíclica (CV) es (típicamente) un experimento electroquímico ex situ utilizado para evaluar la repuesta en la corriente a un barrido de voltaje lineal. El experimento implica un configuración de tres electrodos (trabajo, contraelectrodo y electrodos de referencia), la respuesta actual en función de la corriente del electrodo de trabajo es entonces trazada en función del barrido de tensión aplicado en una Figura conocida como un voltaperograma como se muestra en la Figura 32 ³. Este método experimental se usa comúnmente en estudios iniciales de nuevos sistemas electroquímicos para conocer el perfil electroquímico de los materiales, identificar las reacciones que ocurren la superficie de los materiales, identificar picos y asociar a las diferentes reacciones (26).

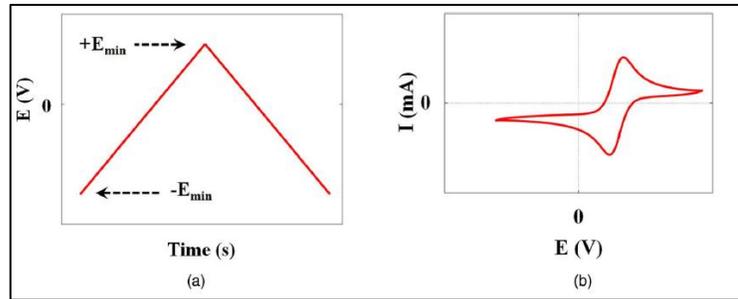


Figura 32. Esquema del barrido que se aplica y la imagen que se obtiene en una voltamperometría cíclica

2.10.2. Voltamperometría lineal.

En la voltamperometría de barrido lineal se aplica al electrodo de trabajo una función potencial que varía linealmente con el tiempo según la siguiente ecuación. Es decir, es un barrido de potencial ya sea en sentido anódico o catódico como se muestra en la Figura 33⁷⁶.

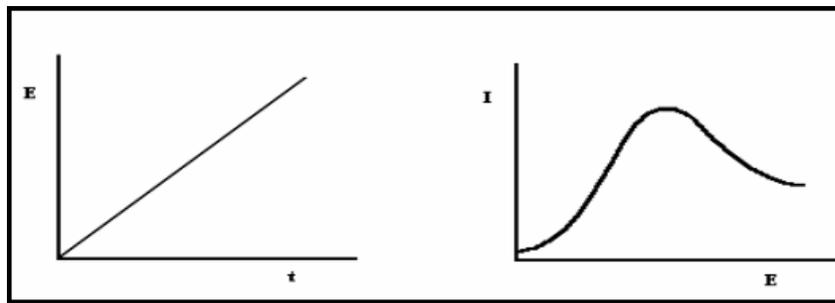


Figura 33 a) Función de la onda aplicada. b) Respuesta a la perturbación.

2.10.3. Espectroscopia de impedancia. (EIS)

La espectroscopía de impedancia implica la aplicación de una señal de corriente alterna de pequeña amplitud (a una frecuencia ω) a la celda electroquímica y medir la respuesta de la corriente²⁸. La EIS se basa en la aplicación de un voltaje de corriente alterna (Ca) al sistema en estudio y en el análisis de la respuesta de corriente en función de la frecuencia. Puede superponerse al Ca una señal de corriente continua (Cc); la amplitud de esta última debe ser menor a 8 mV para considerar el sistema en estudio como un sistema lineal. Por lo general se lleva a cabo mediante el uso de un potenciostato y se puede realizar en un sistema de 3 electrodos.

La impedancia (Z) está compuesta por una parte real (Z') y una imaginaria (Z''), producto de la función sinusoidal en un circuito de corriente alterna que se comporta de manera

similar a la resistencia (R) en un circuito de corriente continua ⁷⁷. El gráfico de Nyquist (Figura 34) presenta Z'' como una función de Z' en el plano complejo, del cual se obtiene la resistencia de la solución (R_s) con valores de alta frecuencia, y la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) se define con datos de baja frecuencia⁷⁸.

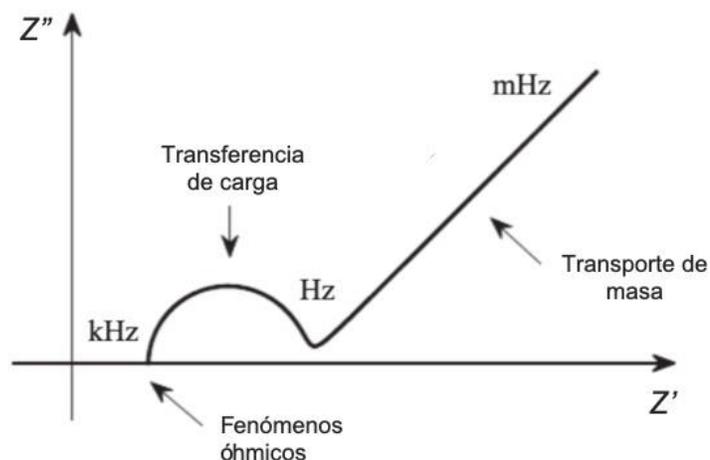


Figura 34 . Gráfico de Nyquist – Espectroscopía de impedancia electroquímica⁷⁸

2.10.4. Cronoamperometría.

Esta técnica lleva consigo, primero, la aplicación de un potencial inicial E_i , en el que no ocurre ninguna reacción de tipo faradaico. Una vez se alcanza el equilibrio, se produce un pulso de potencial hasta un potencial final, E_r , el cual provoca que se lleve a cabo la reacción de interés del compuesto de interés en un régimen donde se facilite la transferencia de electrones. El potencial se mantiene durante un tiempo determinado. Simultáneamente se registra la intensidad generada en función del tiempo, dando lugar a una curva $I-t$ como la que se muestra en la Figura 35. Generalmente, el estudio del proceso inverso también suele ser interesante, en tal caso se realiza de manera consecutiva, aplicando un potencial E_{r2} , al cual la reacción inversa tiene lugar⁷⁶. Esta técnica nos permite conocer la estabilidad de los materiales, además de realizar estudios de corrosión.

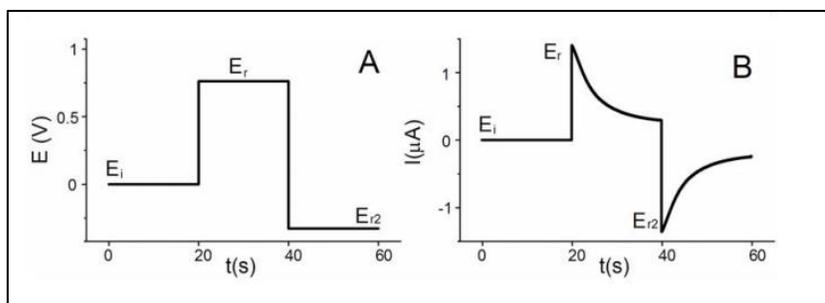


Figura 35 A) Forma de la onda de potencial para la cronoamperometría de doble pulso. B) Curva $i-t$ resultante de la aplicación de la onda de potencial.

2.10.5. Preparación del electrodo.

- Elaboración de la tinta.

Para cada tinta se utilizó una proporción de 50% soporte, 50% catalizador según el caso, de 5 a 8 μl de Nafion aproximadamente y cantidades variables de etanol, aproximadamente 60 μl . Para la mezcla mecánica se tomaron 3 mg de catalizador y 3 mg de soporte. Para la síntesis en una sola etapa se tomaron 6 mgr del producto final sintetizado. La tinta catalítica fue depositada en dos tipos de electrodos que se describen a continuación:

- Electrodos de Glassy carbón.

Se pulió un electrodo de glassy carbón (GC) de 3mm en acabado espejo, para después depositarle 2.5 μl de la tinta catalítica de cada material.

- Electrodos de Papel Toray.

Para la preparación se cortó un electrodo de forma rectangular, de aproximadamente 2 x 0.5cm después una de las orillas fue sometida al fuego para reducir la hidrofobicidad, además al electrodo restante se le deposito una capa de parafina. Posteriormente se colocaron 4 μl de tinta catalítica.

2.10.6. Configuración de la celda Electroquímica.

La celda tuvo una configuración de 3 electrodos, utilizando como electrodo de trabajo un electrodo de carbón vítreo de 3 mm acabado espejo o un electrodo de papel Toray de 2 x 0.5cm, como electrodo de referencia se empleó un electrodo de Hg/Hg₂SO₄ ($E = 0.68\text{V}$ vs. NHE) y como contraelectrodo un alambre de platino, utilizando como electrolito soporte H₂SO₄ 0.5 M o HBr 3 M según el caso.

2.11. Estudios en presencia de Ácido Bromhídrico.

2.11.1. Estudio de la Pasivación del Platino.

Se realizaron (CVs) en una ventana de potencial de 0.92 a -0.72 vs Hg/Hg₂SO₄/0.5M H₂SO₄ (-0.68V vs NHE), primero se realizó una limpieza electroquímica al aplicar 30 ciclos a 100 mV/s en una solución de ácido sulfúrico 0.5 M saturada con N₂. Posteriormente se agregaron 8.3 µl de una solución 3 M de HBr para alcanzar una concentración final de 1 mM y se aplicaron 10 ciclos a 100 mV/s y 5 ciclos a 20 mV/s en la misma ventana de potencial, esto se repitió para concentraciones de 100 mM y 3 M de HBr.

2.11.2. Estudio de estabilidad en HBr.

La estabilidad de los nanocompositos de MoS₂-Pt@N-MCNT en presencia de ácido bromhídrico se realizó por cronoamperometría a un potencial de -0.9 V vs Hg/Hg₂SO₄/0.5M H₂SO₄ Sat (-0.68V vs NHE) durante 8 h en una solución de 0.5 M H₂SO₄ con 100 mM de HBr.

3. Evaluación electroquímica de las nanoestructuras de carbón.

La síntesis y caracterización fisicoquímica y electroquímica de los MWCNTs, N-MWCNTs, empleadas en esta investigación, no han sido reportadas en la literatura. Por su parte las nanoesponjas ya se han caracterizado fisicoquímicamente reportadas por Muñoz-Sandoval et al ⁷¹, pero no se ha realizado una caracterización electroquímica. Por lo tanto, en primera instancia, se realizó un análisis electroquímico por voltamperometría ciclica para determinar la viabilidad de éstos como posibles soportes para el material catalítico. Asimismo, se incluyó el estudio electroquímico de Carbon Vulcan XC72 con fines de comparación. Los CVs se obtuvieron como se describió en la sección de metodología. Brevemente, los nanomateriales de carbón se limpiaron electroquímicamente por CV en un intervalo de potencial de 1.38V a -0.07V vs. NHE a 100 mV/s hasta alcanzar una señal de corriente constante. Posteriormente, las nanoestructuras de carbon fueron oxidadas electroquímicamente en un intervalo de potencial de 2.28 V a -0.07V vs. NHE a 100 mV/s. Se obtuvieron CVs en una ventana de 1.38V a -0.07V vs. NHE a 20mV/s antes y después de la oxidación con fines de comparación para evaluar su estabilidad. La Figura 36 muestra los CVs obtenidos en ácido sulfúrico 0.5 M para las diferentes nanoestructuras de carbón: a) MWCNT, b) N-MWCNT, c) CNSs y d) Vulcan.

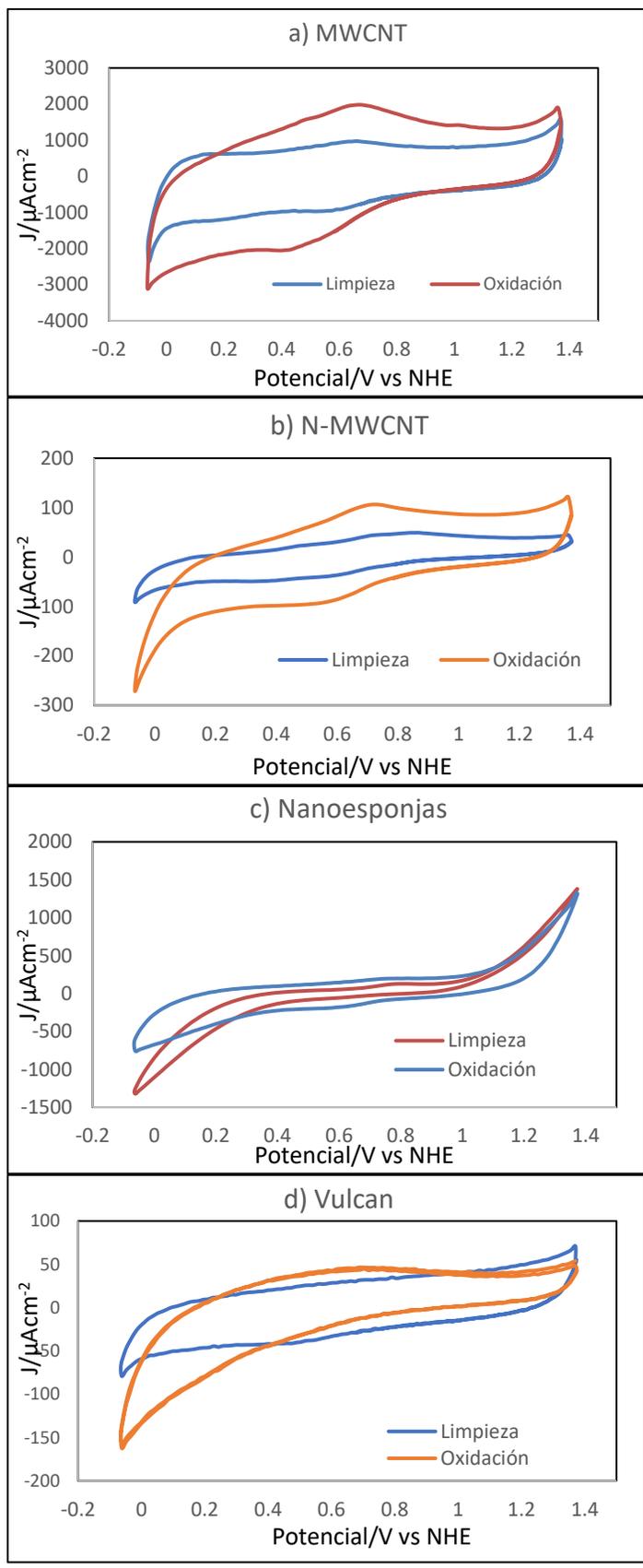


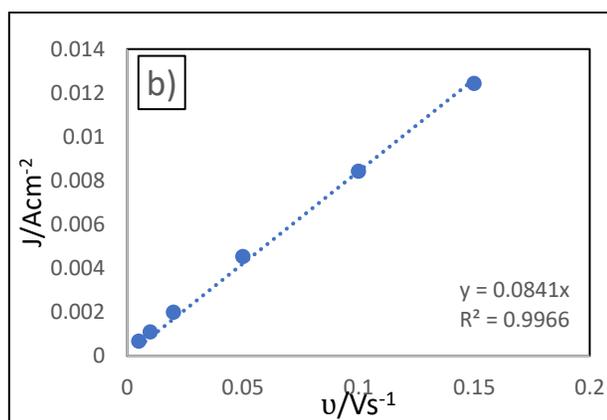
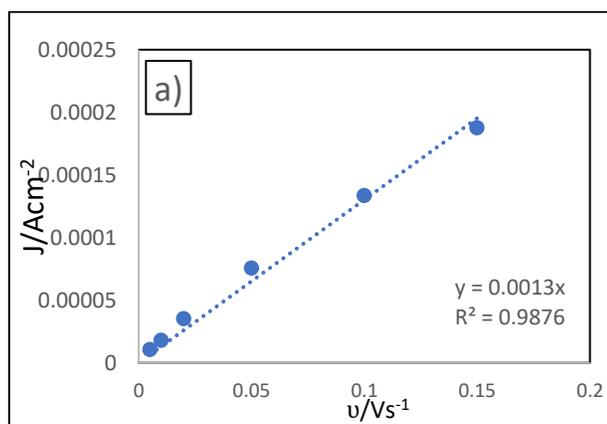
Figura 36 CVs para las nanoestructuras de carbono antes y después del proceso de oxidación en H_2SO_4 0.5 M $v = 20$ mV/s y temperatura ambiente.

De los resultados obtenidos en los voltamperogramas de la figura 36 se observa que los nanotubos de carbón dopados y sin dopar, presentan una mayor estabilidad después de la oxidación electroquímica que el Vulcan, al aumentar su capacitancia y exhibir los picos asociados a quinona e hidroquinona en potenciales de 0.7V y 0.6V respectivamente en el caso de N-MWCNT y en potenciales de 0.75V y 0.55V respectivamente. En contraste el Vulcan presenta una degradación, así como las NCSs.

La capacitancia de las nanoestructuras de carbón se determinó a partir de la ecuación:

$$J = \frac{C_{dl}}{v} \dots \text{Ec.11}$$

Donde C_{dl} es la capacitancia en mFcm^{-2} , J es la densidad de corriente en $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ y v es la velocidad de barrido en V/s . Para ello, un gráfico de J vs. v se construyó a partir de la densidad de corriente obtenida a partir de VCs a diferentes velocidades de barrido en una región no faradaica de los CVs mostrados en la Figura 37. En este caso se eligió el intervalo de 0.9 a 1.05 V vs. NHE a 5, 10, 20, 50 y 100 mV/s (Anexo 1).



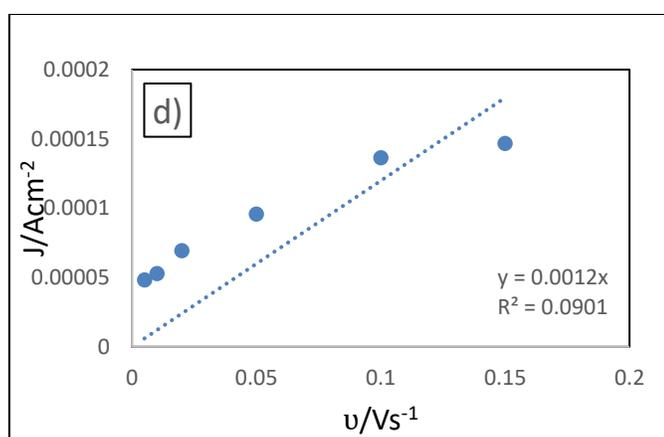
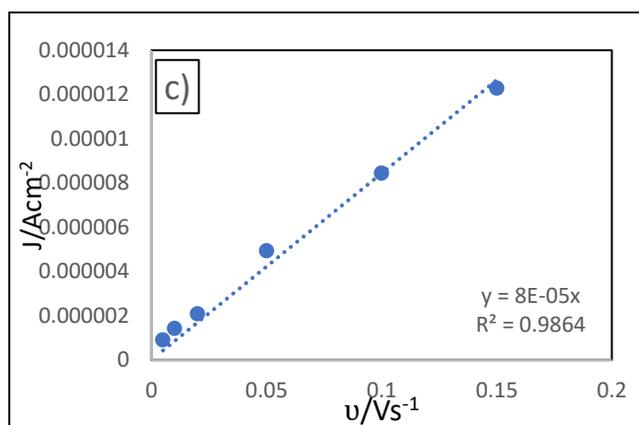


Figura 37 Gráficos de J vs u para cada nanoestructura de carbón para la determinación de la capacitancia a) MWCNT b) N-MWCNT c) Nanoesponjas d) carbón Vulcan

Tabla 5 Capacitancia de la doble capa y Factor de rugosidad obtenida por voltamperometría cíclica para cada nanoestructura de carbón,

Material	MWCNT	N-MWCNT	NCSs	GC
C_{dl} ($mFcm^{-2}$)	1.3	8.4	0.08	0.02
F.R.	65	420	4	1

El valor de la capacitancia electroquímica obtenido para las nanoestructuras de carbón se comparó con el reportado para un electrodo de carbón vítreo (GC), $20 \mu F/cm^2$ en la tabla 5,⁷⁹. De esta forma, es posible obtener una aproximación del factor de rugosidad (FR), el cual se puede asociar con el área superficial de los materiales de carbón estudiados ya que un bajo FR indica baja área superficial mientras que un alto FR, alta área superficial. Por

ejemplo, los N-MWCNT exhiben un FR de 420, un valor relativamente alto que se puede interpretar como una alta área superficial y, en consecuencia, los N-MWCNT serían un material viable como soporte de electrocatalizadores; en comparación, las NCSs exhiben un FR de 4, el cual se asocia con una baja área superficial lo que limita su uso como soporte de electrocatalizadores en el diseño de electrodos en baterías de flujo. El valor de capacitancia del carbón vulcan no pudo ser determinado debido a la baja linealidad obtenida. Comparando los valores obtenidos de las nanoestructuras de carbón contra la capacitancia de un electrodo convencional de carbón vítreo la capacitancia es muy baja, que es coherente con el hecho de que es un electrodo sólido y plano que posee un área superficial muy baja, lo que limita la facilidad con la que se puede llevar a cabo cualquier reacción. Para corroborar lo obtenido con el análisis de capacitancia, es necesario realizar la determinación de área superficial mediante BET, para obtener información adicional basada en la adsorción-desorción de una monocapa de N_2 .

Después de realizar los estudios electroquímicos de las nanoestructuras de carbon, ha quedado evidenciado que la mejor opción para el depósito de una fase metálica activa sería, en principio, los N-MWCNT, debido a los altos valores de capacitancia registrados, 8.4 mF/cm^2 , en comparación con los MWCNTs, CNSs y Vulcan, lo que representa, en principio, mayor área superficial lo que permite favorecer la dispersión efectiva de electrocatalizadores para promover las reacciones de interés. No obstante, para corroborar este resultado, todas las nanoestructuras propuestas en este proyecto se consideraron para la síntesis de MoS_2 , como se reporta en secciones posteriores.

4. Síntesis y Caracterización de MoS₂

4.1. Selección del método de síntesis.

La síntesis de nanopartículas de MoS₂ se planteó inicialmente para realizarse por un método solvotérmico asistido por microondas (MW). En la tabla 6 se reportan las condiciones experimentales investigadas para la síntesis solvotérmica asistida por MW de MoS₂ y para las condiciones experimentales de las síntesis consecuentes. Respecto a la síntesis inicial se obtuvo un rendimiento prácticamente nulo (1%) insuficiente para la preparación de electrodos, su caracterización electroquímica y para la caracterización fisicoquímica. En consecuencia, se propuso una metodología de síntesis de MoS₂ alterna, la síntesis de inyección en caliente, como se describe a continuación.

La síntesis de inyección en caliente (síntesis 5) se propuso de forma alterna debido al bajo rendimiento obtenido por la síntesis solvotérmica asistida por MW. Brevemente, la síntesis de inyección en caliente consiste en disolver los precursores bajo agitación, atmósfera inerte a relativamente baja temperatura (220-300°C), la etapa de nucleación ocurrirá una vez que se lleve a cabo el proceso de inyección, mientras que esta etapa sólo continúa durante un corto período antes de que la concentración de monómeros caiga por debajo de la "concentración crítica" como se reporta en la literatura ⁴⁶. En este caso, la inyección provocó un aumento en la presión del sistema, lo que provocó que la inyección no fuera del todo homogénea y en atmósfera inerte. Los materiales obtenidos por esta síntesis fueron evaluados electroquímicamente y no presentaron una disminución del sobrepotencial para la reacción de evolución de hidrógeno, a pesar de haber obtenido una mayor cantidad de material.

También puede aplicarse un método de calentamiento, partiendo de los precursores, pero sin la necesidad de la inyección preservando la atmósfera inerte al no generar presión extra en el sistema que pudiera permitir la entrada de O₂ al botar los sellos. Ambas síntesis se centran en el uso de surfactantes como la oleilamina (OA) como solvente, surfactante y agente reductor debido a su alto punto de ebullición, lo que permite una preparación controlada de una amplia gama de metales nobles, óxido de metal y nanocristales bimetalicos reportado en la literatura ⁴⁸.

Al utilizar la síntesis por calentamiento asistida por surfactantes se alcanzó un buen rendimiento y una mejor respuesta electroquímica logrando corrientes de hasta -1mA, lo cual no se presentaba con los otros métodos de síntesis propuestos. Por lo cual se realizó una última modificación al introducir en una etapa inicial hidrazina para favorecer la reducción complementado la actividad de la OLA. Después de ésta última modificación se logró un buen rendimiento y buena actividad hacia la HER en comparación con las síntesis 1-5 para MoS₂.

Tabla 6 Métodos y resultados de síntesis para la obtención de MoS₂.

Número de síntesis	Método	Precursor (mg)	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (min)	Rendimiento (%)	Actividad electrocatalítica para HER
1	Solvotermica por MW	110mgr	200	10	1%	No se pudo evaluar
2	Calentamiento en OLA	Tiomolibdato de amonio 205mgr Molibdato de sodio	240°C	40	80%	Sin actividad
3	Calentamiento en OLA	240mgr L-cisteína 500mgr Tiomolibdato de amonio	303°C	60	90%	Sin actividad
4	Inyección en OLA	205mgr Molibdato de sodio 240mgr Tiourea	300°C ±10°C	30	90%	Sin actividad

5	Inyección en OLA con 1ml hidrazina	205mgr Molibdato de sodio	300°C ±10°C	40	35%	Actividad baja
		240mgr Tiourea				
6	Calentamiento en OLA con 1.5ml hidrazina	205mgr Molibdato de sodio	300°C ±10°C	40	90%	Actividad buena
		240mgr Tiourea				

La evaluación de la actividad electroquímica de cada material sintetizado se realizó por voltamperometría cíclica para identificar su perfil electroquímico. Los materiales sintetizados se limpiaron para obtener un voltamperograma a una velocidad de barrido de 20mV/s (Figura 38). Los resultados obtenidos por CV indican que el nanocomposito sintetizado por la por calentamiento en presencia de OLA e hidrazina (línea roja) presenta una respuesta electroquímica mayor que los materiales obtenidos por las otras técnicas. Por ejemplo, la corriente para el material de MoS₂ por calentamiento con OLA e hidrazina exhibe una corriente de aproximadamente 2.5mA con respecto a los otros 3 materiales a un potencial de -0.1V vs NHE en una solución de H₂SO₄. A este potencial -0.1V, se presenta la HER, lo que indica que presenta una mayor actividad hacia la HER, revelando el material obtenido por el metodo de síntesis 6 pudiera ser el más activo para las reacciones de hidrógeno. Adicionalmente el material obtenido por la síntesis 6 exhibe aparentemente un menor sobrepotencial para HER con respecto a los otros materiales sintetizados. A partir de estos resultados la síntesis por calentamiento con OLA e hidrazina fue seleccionada para las síntesis de los nanocompositos de MoS₂ y MoS₂-Pt y NCs sobre las nanoestructuras de carbón. Finalmente, es importante señalar que el método de síntesis seleccionado en esta investigación no ha sido reportado en la literatura.

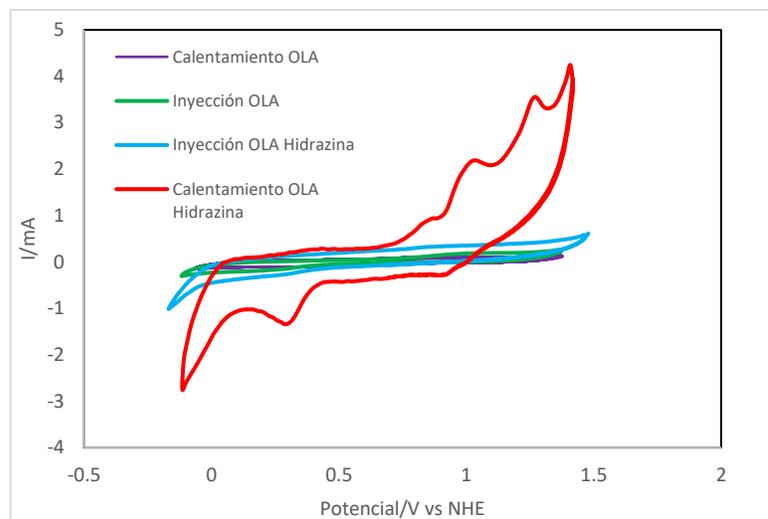


Figura 38 Comparación entre diferentes síntesis de MoS₂ en relación a la actividad electroquímica

El material de MoS₂ obtenido por el método de síntesis por calentamiento asistido por surfactantes e hidrazina se caracterizó por técnicas fisicoquímicas y electroquímicas como se reporta a continuación para tener mayor información sobre sus propiedades fisicoquímicas y actividad electrocatalítica para la HER.

4.2. Caracterización fisicoquímica de MoS₂ obtenido por calentamiento.

4.2.1. Espectroscopia RAMAN.

En la Figura 39, se presenta el espectro RAMAN correspondiente al material de MoS₂ obtenido a partir de la síntesis 6 reportada en la tabla 6. El espectro Raman reveló una variedad de picos en un intervalo de número de onda de 100 a 1000 cm⁻¹ los cuales están relacionados principalmente con los desplazamientos característicos para el MoS₂ y Na₂MoO₄^{80,81}.

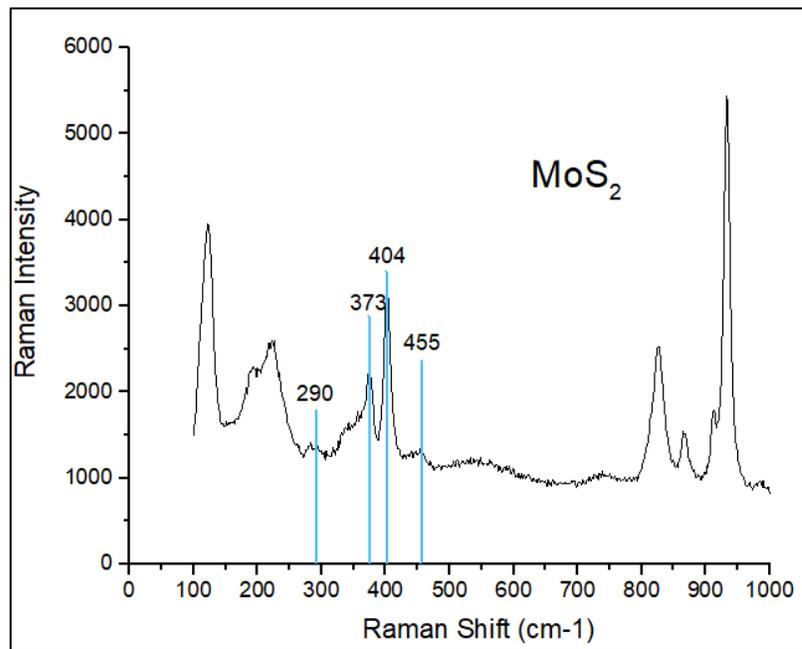


Figura 39 Espectro RAMAN de la muestra sintetizada de MoS_2 .

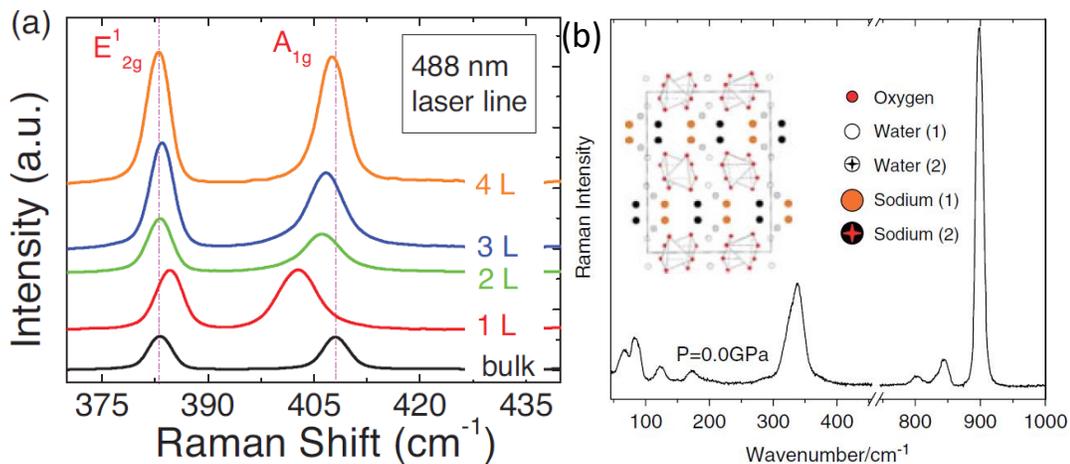


Figura 40 Espectros RAMAN correspondientes para a) MoS_2 ⁸¹ y b) Na_2MoO_4 ⁸⁰.

La presencia de MoS_2 en el material sintetizado (Figura 39) se puede identificar a partir de las bandas de vibración correspondientes a 290, 380 y 408 cm^{-1} , aproximadamente. Estos resultados corresponden en gran medida con lo reportado en la literatura ya que el espectro Raman correspondiente al interior (bulk) del MoS_2 exhibe cuatro bandas de vibración características a 32 cm^{-1} (E_{2g}^2), 286 cm^{-1} (E_{1g}), 383 cm^{-1} (E_{2g}^1) y 408 cm^{-1} (A_{1g})⁸¹. Como referencia: en la Figura 40 a) se muestra un espectro Raman con las bandas a 383 y 408 cm^{-1}

¹ para el interior (bulk) del MoS₂ (línea negra)⁸¹. De acuerdo a la literatura, la banda E_{2g}^2 se asocia a la vibración de una capa de S-Mo-S opuesta a capas adyacentes, mientras que la banda E_{1g} , esta limitada para la retro-dispersión sobre un plano basalref. Asimismo, en el espectro RAMAN del MoS₂, la banda E_{2g}^1 resulta de una vibración opuesta de dos átomos de S con respecto al átomo de Mo mientras que la banda A_{1g} se asocia con la vibración fuera de plano para los átomos de S en direcciones opuestas⁸².

Aunque la banda de vibración a 32 cm⁻¹ no se pudo identificar en el espectro Raman del material sintetizado (Figura 39) debido al intervalo limitado del número de onda en la medición, 100 a 1000 cm⁻¹, es evidente la formación del MoS₂ por el método de síntesis de calentamiento por calentamiento en OLA con hidrazina propuesto en este proyecto de investigación. Asimismo, es importante mencionar que el MoS₂ exhibe bandas de vibración adicionales asociadas al fuerte emparejamiento electrón-fonón⁸¹; una de ellas, es la banda alrededor de 460 cm⁻¹, la cual también esta evidente en el espectro reportado en la Figura 39 para el material sintetizado.

Desafortunadamente, los resultados obtenidos por Espectroscopia RAMAN (Figura 39) indican que la fase áctica, MoS₂, no es pura ya que se observan bandas de vibración adicionales a las del MoS₂ que corresponden, posiblemente, al precursor de Mo empleado en la metodología de síntesis, Na₂MoO₄⁸⁰. En la Figura 39 se observa que las bandas de vibración en el intervalo de 100 a 250 cm⁻¹ y de 750 a 870 cm⁻¹ muestran una coincidencia con aquellas reportadas para el espectro del Na₂MoO₄ presentado en la Figura 40 b)⁸⁰, aunque existe la posibilidad de que se encuentren presentes algunos otros intermediarios de la reacción de síntesis.

De acuerdo a estos resultados, el rendimiento teórico de síntesis calculado para el producto deseado MoS₂ (Tabla 6, síntesis 6) no corresponde a una fase activa pura, por lo que es necesario indicar que el material obtenido por el método de calentamiento con OLA e hidrazina corresponde a una mezcla de MoS₂ con Na₂MoO₄. No obstante, para los futuros estudios y caracterizaciones que se presentan en este trabajo, se hará referencia a este material como el nanocómposito de MoS₂. Asimismo, es importante mencionar que es necesario realizar estudios adicionales para elucidar el rendimiento real para la síntesis de MoS₂, sin embargo, no es el objetivo de este trabajo.

4.2.2. Difracción de Rayos X.

En la Figura 41, se reporta el patrón de difracción de Rayos X correspondiente al nanocomposito de MoS₂ sintetizado por calentamiento con OLA e hidrazina. Los patrones de difracción para el MoS₂ y el Na₂MoO₄ se presentan como referencia en la Figura 41. De acuerdo al analisis de los resultados obtenidos por XRD no fue posible identificar los picos de difracción correspondientes a la estructura cristalina del MoS₂. En la Figura 41, el espectro XRD para el nanocomposito MoS₂ exhibe una gran correspondencia con el patrón difracción del Na₂MoO₄, los índices de Miller en el espectro obtenido coinciden tanto en posición como en intensidad para el Na₂MoO₄. Estos resultados confirman la presencia del precursor en el proceso de síntesis como se discutió por Espectroscopia Raman, Sección 4.2.1. Asimismo, es posible mencionar que el MoS₂ se encuentra en menor cantidad con respecto al precursor de síntesis debido a que su identificación por XRD se vio limitada. Este resultado se puede interpretar como un bajo rendimiento en la obtención de la fase activa del MoS₂, por lo que se sugiere modificar la metodología de síntesis con el objetivo de eliminar el precursor sin reaccionar. Sin embargo, es importante resaltar que la evaluación preliminar del nanocomposito de MoS₂ exhibe una actividad electrocatalítica aceptable para la HER, sección 4.1.

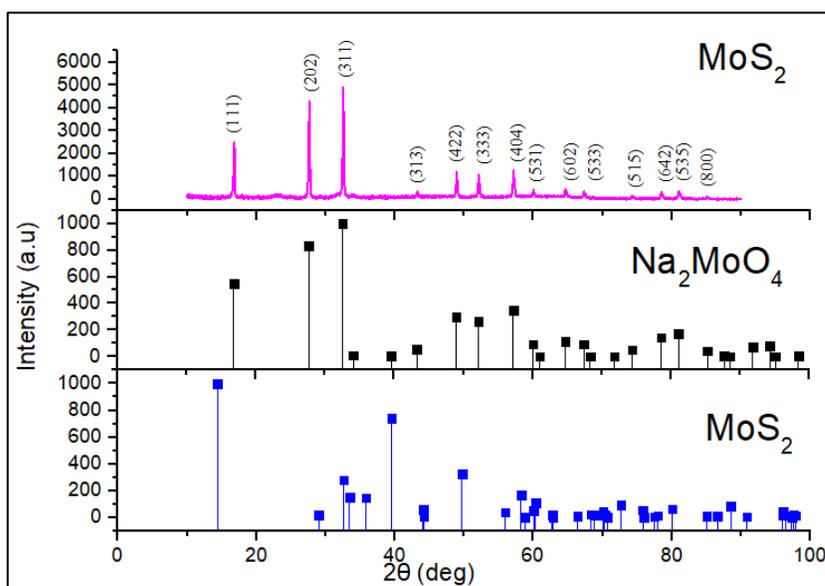


Figura 41 Patrón XRD de la muestra sintetizada de MoS₂.

4.2.3. Microscopia electrónica de barrido.

En la Figura 42, se muestran las micrografías SEM del nanocomposito de MoS₂ por el método de calentamiento con hidrazina y OLA. Las micrografías se obtuvieron con una magnificación de 10,000x en diferentes zonas de la misma muestra. En la Figura 42, se pueden observar aglomerados de partículas con un tamaño de 5μm aproximadamente, lo que es un tamaño mayor a lo esperado. Adicionalmente, los aglomerados exhiben hojuelas adheridas en la superficie con un tamaño menor a los 2μm. La morfología que presenta el nanocomposito de MoS₂ no es uniforme ya que presenta múltiples bordes irregulares y sin forma definida. Esta morfología podría indicar una mezcla del MoS₂, residuos del precursor (Na₂MoO₄) y, tal vez, algún otro subproducto de la síntesis. Guo et al⁸³ en 2018 reportaron la síntesis hidrotérmal de nanoplacas de MoS₂, obteniendo aglomerados de tamaño aproximado de 5μm, conformado por nanoplacas de 100nm⁸³.

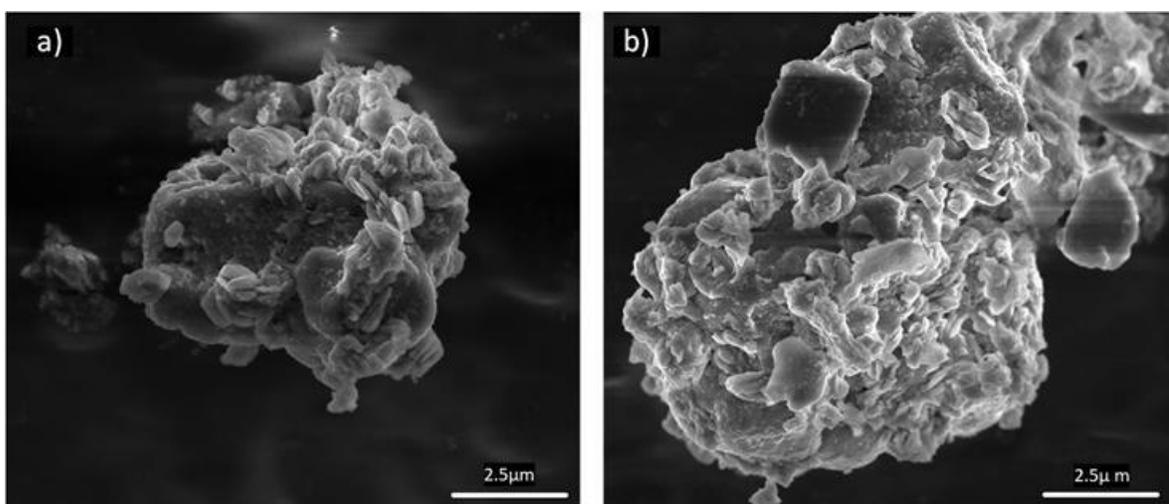


Figura 42 Micrografías SEM correspondientes a la muestra MoS₂.

4.2.4. Microscopia electrónica de transmisión.

Debido al gran tamaño de las partículas obtenidas, no se pudo realizar TEM de alta resolución y sólo se obtuvieron imágenes correspondientes a TEM normal, dónde se puede apreciar, en consistencia con SEM partículas de tamaño micrométrico (2.5μm aproximadamente) sin forma definida, posiblemente cristales provenientes de alguno de los precursores (Figura 43).

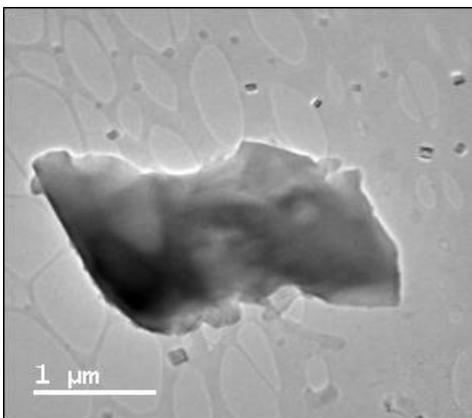


Figura 43 Micrografías TEM correspondientes a la muestra MoS₂

4.2.5. Análisis EDS

El análisis EDS correspondiente a las micrografías SEM de la Figura 44 se muestra en la Tabla 7 y Figura 44. En principio, la presencia de Mo en el nanocomposito es evidente con un porcentaje de 26.7% en el área analizada. En la Figura 44, los picos del S fueron difíciles de resolver debido a que se sobrelapan con los correspondientes a los de Mo. Sin embargo, se identifica la presencia de S en un ~9.5 at. % como se reporta en la Tabla 7. De acuerdo a estos resultados, la relación en at.% de Mo:S es aproximada a 1:2 lo que pudiera sugerir, en principio, la presencia de MoS₂ en el material sintetizado coincidiendo con los resultados por RAMAN, sin embargo, se sugiere que un estudio por XPS podría revelar mayor información sobre la formación de MoS₂. Finalmente, el análisis por EDS también revela la presencia de Na, ~9.0 at % Na, lo que indica los residuos de precursores están presentes en la muestra tal como se observó por RAMAN y XRD.

Tabla 7 Análisis EDS de MoS₂, que correspondería al MoS₂ donde se muestran los % elementales.

Elemento	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	26.05	44.96	0.036	1.0725	0.1287	1.0002
N K	8.18	12.11	0.0089	1.0638	0.1021	1.0003
O K	14.4	18.66	0.0182	1.056	0.1195	1.0004
NaK	10	9.02	0.0297	0.9903	0.2995	1.0025
S K	14.65	9.48	0.1241	1.0084	0.8399	1
MoK	26.72	5.77	0.2092	0.7798	1.0043	1
Total	100	100				

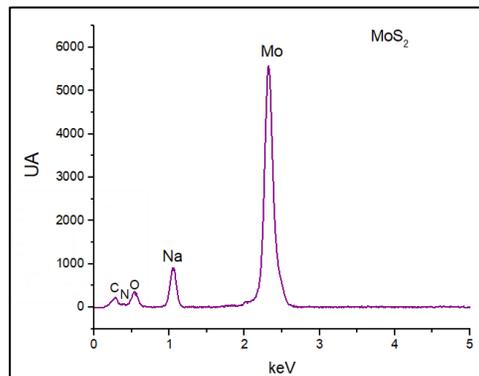


Figura 44 Análisis EDS de MoS₂.

4.3. Caracterización electroquímica.

El estudio electroquímico del nanocomposito de MoS₂ se realizó a partir de mezclas mecánicas 50/50 de catalizador/soporte donde el soporte empleado fueron las diferentes nanoestructuras de carbono consideradas en esta investigación.

4.3.1. Voltamperometría cíclica.

La mezcla mecánica entre el nanocomposito de MoS₂ y los N-MWCNT, MWCNT, nanoesponjas de carbono y carbón Vulcan fueron estudiadas mediante voltamperometría cíclica y lineal para evaluar su actividad electrocatalítica hacia la reacción de evolución de hidrógeno. Posteriormente, los resultados obtenidos en esta sección se compararán con los resultados para la síntesis del MoS₂ en una sola etapa. Los voltamperogramas fueron obtenidos con un electrodo de papel Toray con un depósito de la tinta catalítica MoS₂/NCs.

En la Figura 45, los CVs se obtuvieron como se describió en la sección de metodología. Brevemente, se realizó la activación electroquímica de cada uno de los materiales por CV en un intervalo de potencial de 1.53 V a -0.07 V vs. NHE a 100 mV/s hasta alcanzar una corriente máxima estable. Posteriormente, los materiales fueron ciclados a velocidades bajas (20 mV/s) para definir cualquier pico presente, en la misma ventana de potencial.

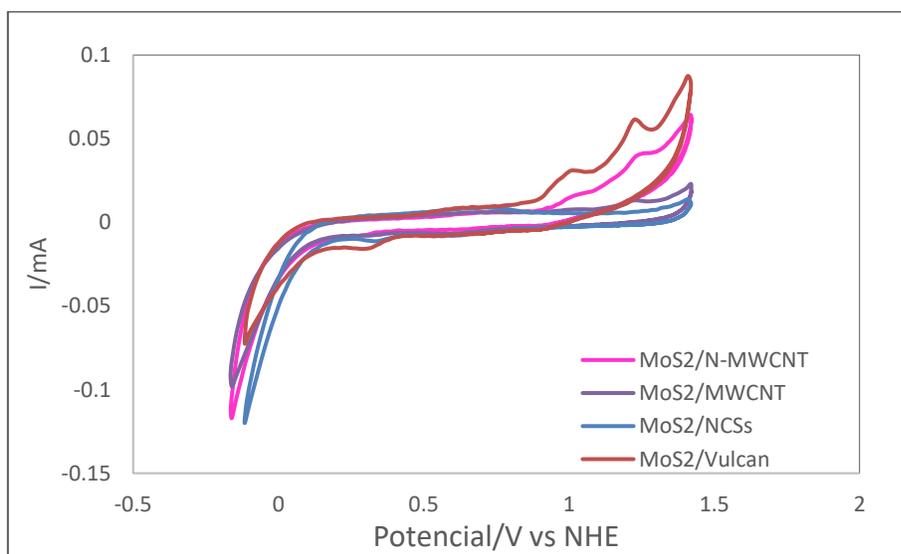


Figura 45 VCs de la mezclas mecánica del nanocomposito de MoS₂/nanoestructuras de carbono.

Examinando los voltamperogramas obtenidos de la Figura 45, se destaca que la mezcla mecánica entre los N-MWCNT y el MoS₂ exhibe un comportamiento mejor en cuanto a corriente alcanzada a un potencial de 1.4 V vs. NHE con respecto a la mezcla mecánica del nanocomposito MoS₂ con los MWCNT y las NCSs. Por otro lado, el uso de N-MWCNTs y NCSs exhiben una corriente similar en el límite de potencial negativo empleado en este estudio. Adicionalmente, se observa que a un potencial de -0.1 V, los N-MWCNT, MWCNT y NCs presentan una corriente de -0.10 mA y -0.12 mA, respectivamente, lo que podría indicar que el uso de N-MWCNT y NCSs favorecen la dispersión del MoS₂ para una catálisis eficiente de la reacción de evolución de hidrógeno. En la Figura 45, la mezcla del nanocomposito de MoS₂ con carbón Vulcan se reporta como referencia, se observa que a potenciales negativos el proceso asociado a la evolución de H₂ se favorecen mejor cuando se usan las nanoestructuras de carbono como soportes. Los electrodos de nanocomposito de MoS₂/nanoestructuras fueron estudiado por voltamperometría lineal para tener una mayor certeza de los resultados como se reporta a continuación.

4.3.2. Voltamperometría lineal.

De los LVs que se muestran en la Figura 46, que la mezcla mecánica entre el nanocomposito de MoS₂ con MWCNT y con los N-MWCNT presentan una corriente catódica mayor a un potencial de -0.4 V vs. NHE que cuando se emplean las NCSs como soporte. Por LV es más claro identificar el potencial de inicio (on set potential) para la HER. De esta forma se encontró que el potencial de inicio sobre el nanocomposito de MoS₂ soportado mecánicamente sobre los N-MWCNT o MWCNT es muy similar al que exhibe el nanocomposito de MoS₂ soportado sobre Vulcan (~ 0.16 V vs. NHE), Figura 46. Adicionalmente, los resultados por voltamperometría lineal fueron comparados con la mezcla mecánica de Pt/C dado que es un excelente catalizador para la HER en medio ácido (H₂SO₄). Aquí se observa que la mezcla mecánica del nanocomposito de MoS₂/nanoestructuras de carbono exhiben un alto sobrepotencial para la HER, ~200 mV con respecto al Pt/C, sin embargo, se espera que la síntesis en una sola etapa del nanocomposito de MoS₂ sobre las nanoestructuras de carbono exhiban una disminución de sobrepotencial para la HER con respecto a las mezclas mecánicas. El sobrepotencial y la corriente obtenida son parámetros importantes a la hora de determinar el soporte más

adecuado para el catalizador con el fin de aplicarse a la fabricación de electrodos para baterías de flujo.

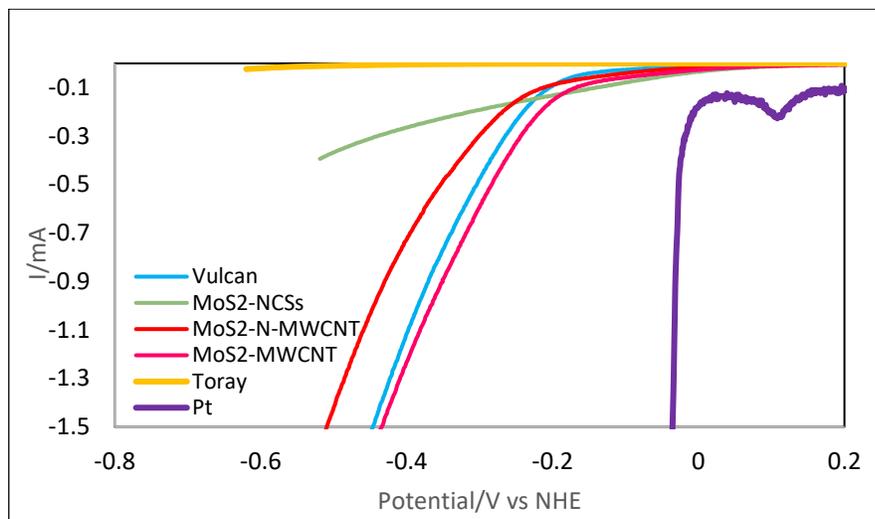


Figura 46 LVs de las mezclas mecánicas entre el nanocomposito de MoS₂/ nanoestructuras de carbono

Finalmente, y como conclusión parcial podría decirse que debido al comportamiento observándose esperaría que, al realizarse la síntesis en una sola etapa, la mejor actividad corresponde a la mezcla de MoS₂@N-MWCNT.

5. Síntesis y Caracterización de MoS₂ sobre NEC en una sola etapa de reacción.

5.1. Síntesis por calentamiento de nanocompositos de MoS₂ sobre NEC.

La síntesis se llevó a cabo como se describe en la sección 2.3 de la metodología. En esta sección se reporta la caracterización fisicoquímica y electroquímicamente del nanocomposito de MoS₂ sintetizado sobre las nanoestructuras de carbon, MWCNT, N-MWCNTs y NCSs, por el método de calentamiento con hidrazina y OLA.

5.2. Caracterización fisicoquímica.

5.2.1. Espectroscopia RAMAN.

En la Figura 47 se presentan los espectros Raman del MoS₂ sintetizados sobre nanoestructuras de carbón, MWCNT y N-WCNT en una sola etapa. En los espectros, al comparar los patrones RAMAN de los nanotubos dopados y sin dopar antes y después de la

síntesis, se puede observar un ligero desplazamiento en las bandas D, G y 2D y una diferencia en la relación G/D que nos indicaría un cambio en la estructura del nanotubo. No se observan los picos correspondientes de MoS₂, lo cual puede deberse a la alta presencia de nanotubos que sobrelapen las señales. En el espectro del nanocomposito MoS₂@MWCNT, Figura 47 a), aparece una pequeña señal alrededor de 900 cm⁻¹ la cual puede asociarse al precursor de molibdato de sodio. Para la síntesis del nanocomposito de MoS₂@N-MWCNT, Figura 47 b), no se observa la presencia de precursor.

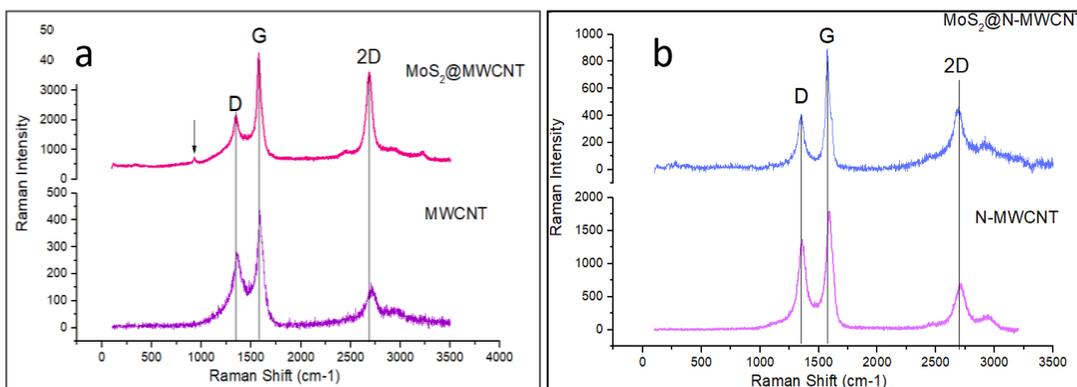


Figura 47 Espectros RAMAN para a) MoS₂@MWCNT y b) MoS₂@N-MWCNT antes y después de la síntesis en una sola etapa.

5.2.2. Difracción de Rayos X.

En la Figura 48 se presenta el patrón de difracción de Rayos X correspondiente a la síntesis de los nanocompositos de MoS₂@N-MWCNT y MoS₂@MWCNT. Al analizar el espectro, no se revela la estructura cristalina correspondiente al MoS₂. Nuevamente, los picos identificados corresponden a la presencia del precursor, molibdato de sodio. Los índices de Miller que prácticamente coinciden en su totalidad con el molibdato de sodio en posición e intensidad. Este resultado indica que el MoS₂ está presente en el nanocomposito sintetizado en un porcentaje menor al 5% wt que por XRD no es posible detectarlo. Adicionalmente, las fases de carbón grafitico correspondiente a los nanotubos de carbon fuero identificados por XRD. Los índices de Miller para las fases de carbón grafitico se encuentran marcados en color rosa.

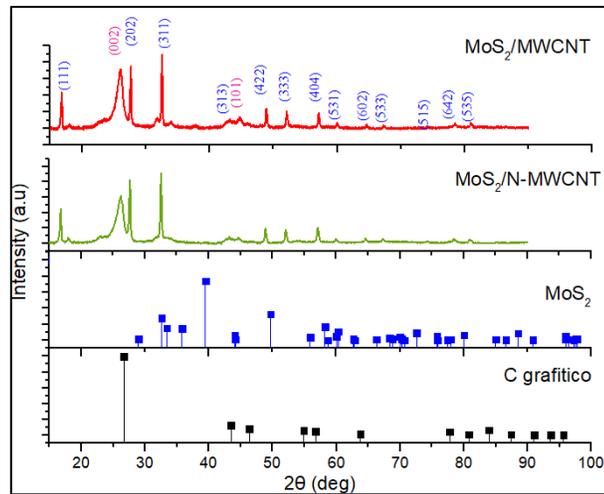


Figura 48 Patrón XRD de la muestra sintetizada de $\text{MoS}_2@N\text{-MWCNT}$ y $\text{MoS}_2@MWCNT$.

5.2.5. Microscopía electrónica de barrido.

En la Figura 49 se muestran las micrografías SEM comparativas de las NCs antes y después de la síntesis del nanocomposito de MoS_2 . De lado izquierdo se presentan las NCs antes de la síntesis, de arriba a abajo MWCNT, N-MWCNT y NE, observándose la morfología de cada uno de los nanomateriales con una magnificación de 10,000x, columna (a). Por su parte de lado derecho se muestran micrografías SEM con una magnificación de 10,000x (b) y 50,000x (c). Primeramente se puede apreciar que la morfología de los nanotubos se ha mantenido, se puede distinguir una deposición uniforme de partículas a lo largo de los nanotubos, pudiendo suponer que existió una distribución uniforme del material.

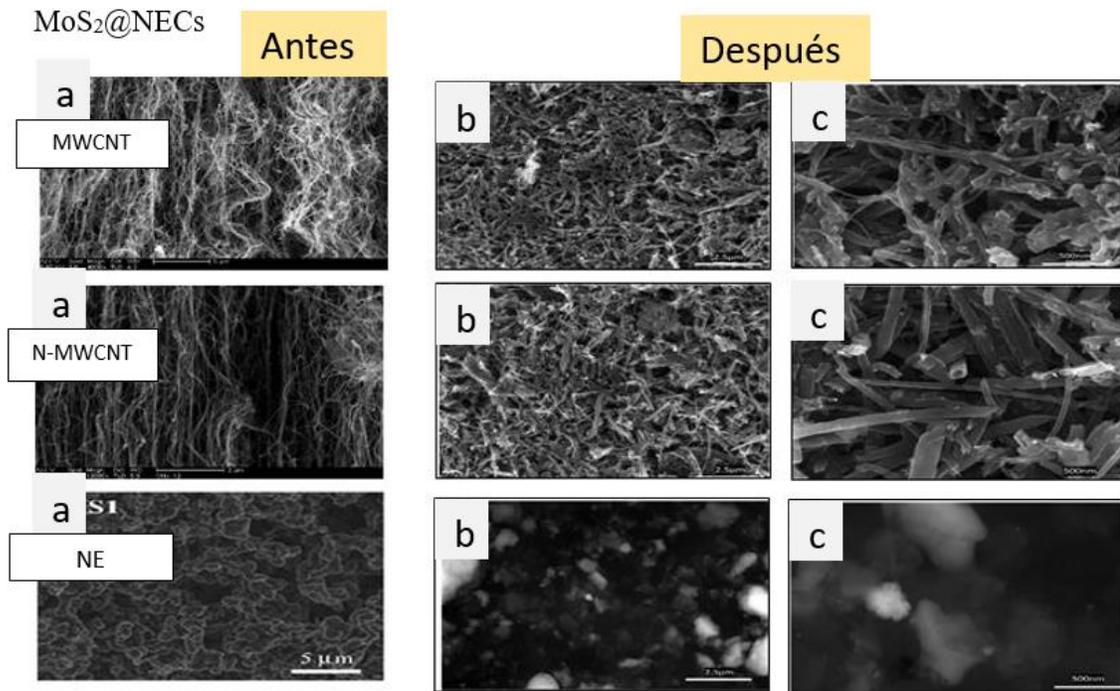


Figura 49 Micrografías SEM comparativas de las NECs antes y después de la síntesis con MoS₂.

Complementario a las micrografías SEM se realizó un análisis EDS, donde en todas las muestras se detectó una alta presencia de Carbono proveniente de los NECs como se observa en las gráficas siguientes (Figuras 50, 51 y 52). Además, se pueden apreciar los picos correspondientes de Mo y S, aunque las señales suelen sobrelaparse; congruente con los resultados de XRD y RAMAN también se evidencia la presencia de Na proveniente del precursor. El Fe proviene de la síntesis de los nanotubos. En las tablas 8, 9 y 10 se muestra los porcentajes elementales obtenidos del microanálisis donde se reporta el porcentaje de S identificado en los nanocompositos de MoS₂@NECs, ya que como se mencionó, en los gráficos los picos de Mo y S se identifican a la misma energía.

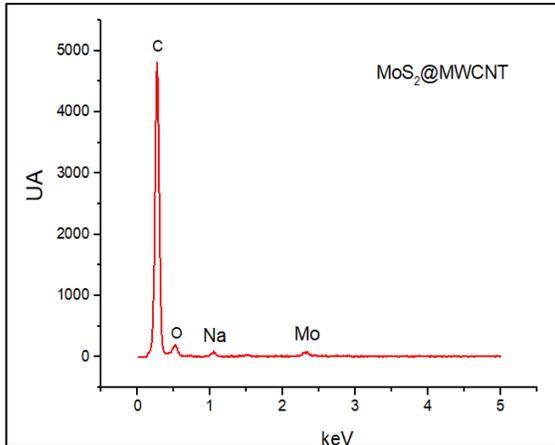


Figura 50 Análisis EDS de MoS₂@MWCNT.

Tabla 8 Análisis EDS de MoS₂@MWCNT donde se muestran los % elementales.

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	89.34	92.93	0.6326	1.0042	0.705	1.0001
O K	7.76	6.06	0.0092	0.9891	0.12	1
NaK	1.13	0.62	0.004	0.9279	0.3854	1.0001
S K	0.45	0.18	0.0044	0.946	1.0123	1.0001
FeK	0.56	0.12	0.0049	0.8446	1.0477	1
MoK	0.76	0.1	0.0054	0.7041	1.0063	1
Total	100	100				

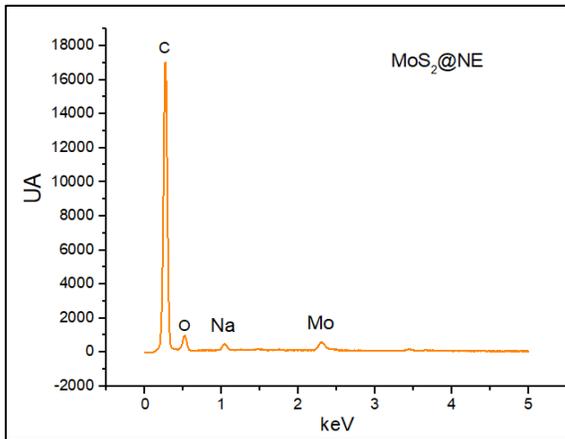


Figura 51 Análisis EDS de MoS₂@NCSs.

Tabla 9 Análisis EDS de MoS₂@NCSs donde se muestran los % elementales.

Element	Wt %	Atomic %	K Ratio	Z	A	F
C K	82.91	87.19	0.6061	1.0087	0.7247	1
O K	15.22	12.01	0.0149	0.9673	0.1011	1
Na K	1.04	0.57	0.0033	0.8809	0.3594	1.002
Mo L	0.16	0.02	0.0015	0.6876	1.33	1.0383
S K	0.46	0.18	0.004	0.8663	0.9988	1.0174
Sn L	0.22	0.02	0.002	0.6481	1.2966	1.1046
Total	100	100				

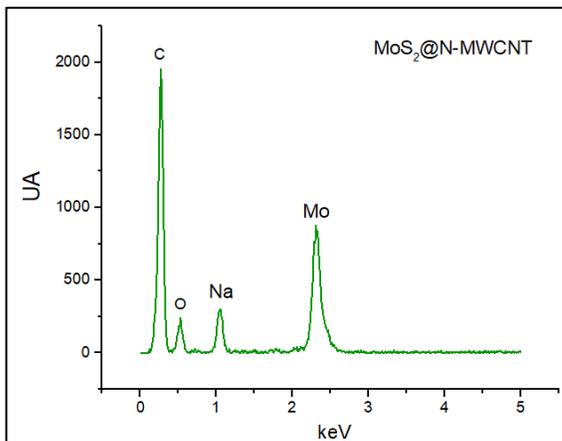


Figura 52 Análisis EDS de MoS₂@N-MWCNT.

Tabla 10 Análisis EDS de MoS₂@N-MWCNT donde se muestran los % elementales.

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	76.43	88.34	0.2818	1.022	0.3607	1.0001
O K	8.69	7.54	0.0104	1.0065	0.1192	1.0001
NaK	3.1	1.87	0.0105	0.9441	0.3573	1.0008
S K	1.74	0.75	0.0161	0.9622	0.9616	1.0001
FeK	0.46	0.11	0.0041	0.8613	1.0236	1
MoK	9.58	1.39	0.0698	0.7242	1.0058	1
Total	100	100				

En el caso de la muestra $\text{MoS}_2@\text{NCSs}$, solo se obtuvieron 3 micrografías debido a la baja resolución del equipo. La particularidad de estas micrografías es que se analizaron los electrones retrodispersados donde se diferencia cada material relacionando un peso mayor con partículas más brillantes. Distinguiéndose así la presencia de material pesado como el Mo y de más bajo peso como las nanoesponjas. Además, se realizó un mapeo de composición elemental (Figura 53), donde cada color indica un elemento de la muestra, ahí se puede observar la presencia ligada de Mo y S, una cantidad de Na y claramente el carbono proveniente de las nanoesponjas.

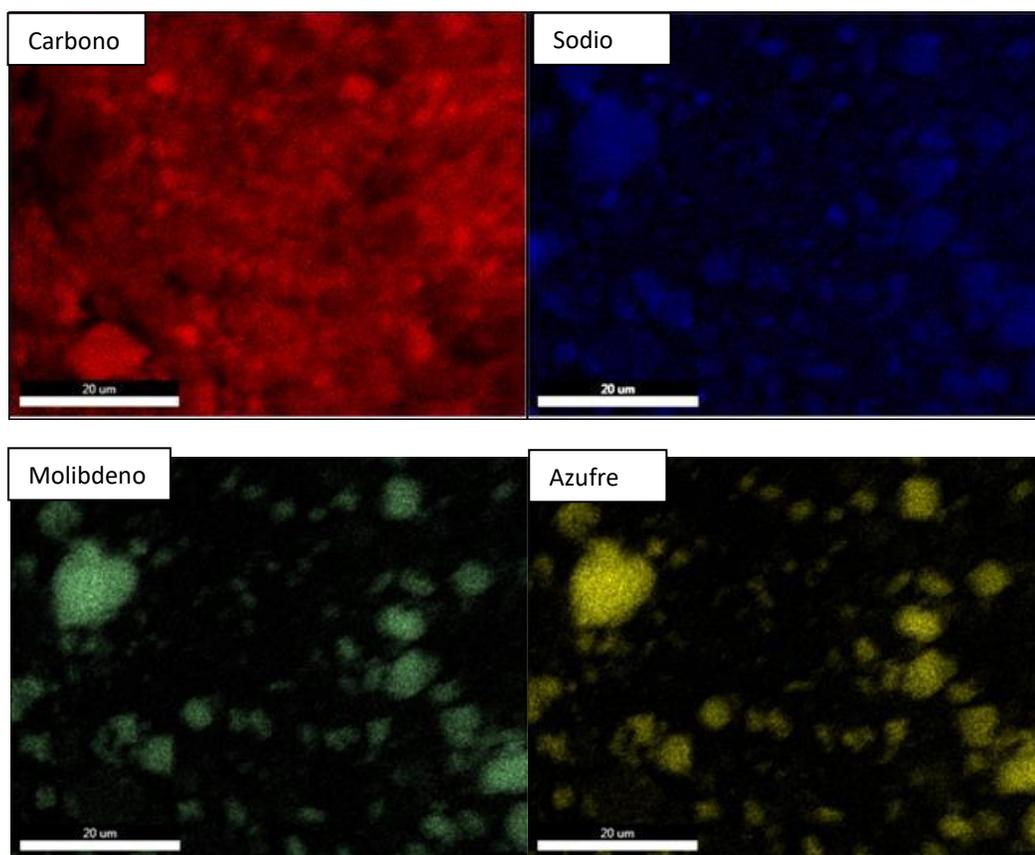


Figura 53 Mapeo correspondientes a la muestra $\text{MoS}_2@NE$

5.2.8. Microscopia electrónica de transmisión.

Por su parte en las micrografías TEM (Figura 54), se observa la forma de bambú presente en los nanotubos antes de la síntesis y se aprecia que aún después de la síntesis se mantiene la forma característica de nanotubo pero con la adición de partículas a lo largo de la estructura. Se estima que esas partículas están asociadas a la formación de MoS_2 y, posiblemente, del precursor sin reaccionar. Este comportamiento se presentó tanto en los nanotubos multipared como en los nanotubos multipared dopados con nitrógeno.

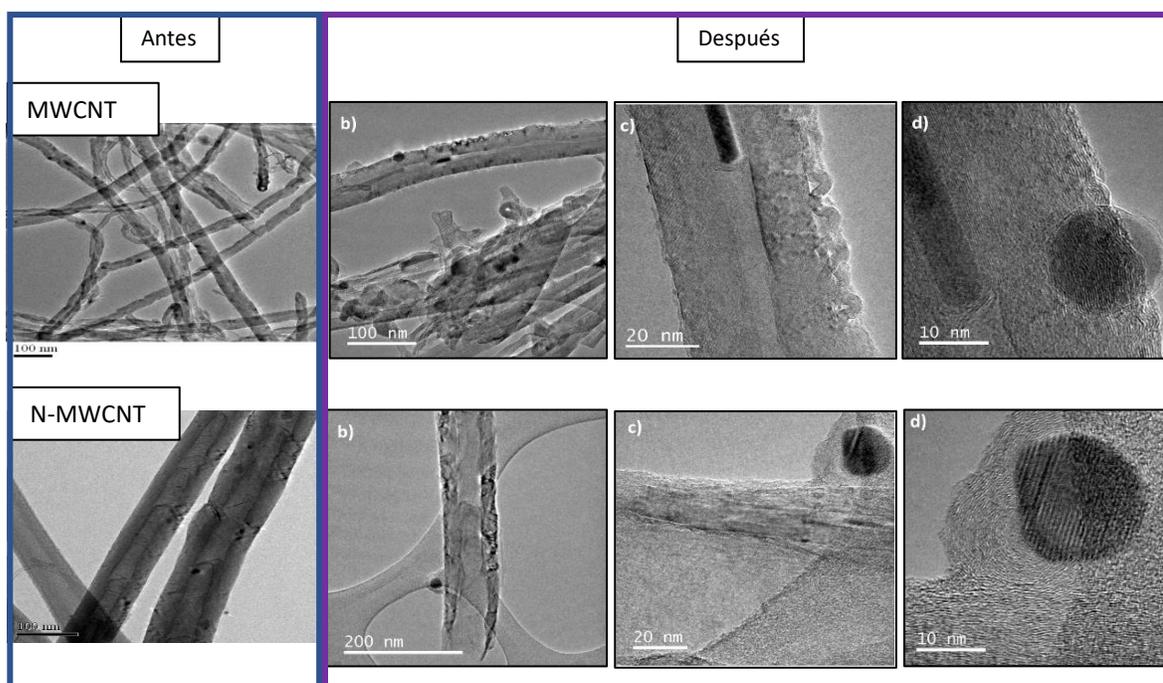


Figura 54 Micrografías TEM de las muestras MoS_2 @MWCNT y MoS_2 @N-MWCNT

6.3. Caracterización electroquímica.

6.3.1. Voltamperometría cíclica.

Se evaluaron las síntesis en una sola etapa del nanocomposito de MoS_2 sobre las nanoestructuras de carbono, además de que los resultados se compararon con los obtenidos por mezcla mecánica entre el nanocomposito de MoS_2 y los N-MWCNT, MWCNT y NCSs discutidos en la sección 4.3.1. Estos materiales fueron estudiados mediante voltamperometría cíclica y lineal, para evaluar su actividad para catalizar las reacciones del hidrógeno y para su posterior comparación con la síntesis en una sola etapa. Los voltamperogramas descritos en esta parte fueron obtenidos con un electrodo de papel Toray. Los CVs se obtuvieron como se describió en la sección de metodología 2.10.

Examinando los voltamperogramas obtenidos en la Figura 55 que corresponde a la comparación entre mezcla mecánica y síntesis “One Pot” de a) MWCNT y b) N-MWCNT, es evidente el aumento de corriente, así como la disminución del sobrepotencial para HER sobre los nanocompositos de MoS₂@NECs. La síntesis en una sola etapa de MoS₂@MWCNT alcanzó una corriente máxima de -0.53mA a un potencial de -0.16 V en comparación a la mezcla mecánica que fue de -0.09 mA a un potencial de -0.14 V. Por su parte la síntesis en una sola etapa del nanocomposito MoS₂@N-MWCNT alcanzó una corriente máxima de -1.02 mA a un potencial de -0.16 V en comparación a la mezcla mecánica que fue de -0.11mA al mismo potencial. Estos resultados demuestran que la síntesis en una sola etapa del nanocomposito MoS₂ sobre la nanoestructura de carbon favorece la dispersión de la fase activa y, en consecuencia, la actividad catalítica del nanocomposito de MoS₂ respecto a la reportada por la mezcla mecánica (Sección 4.3.1).

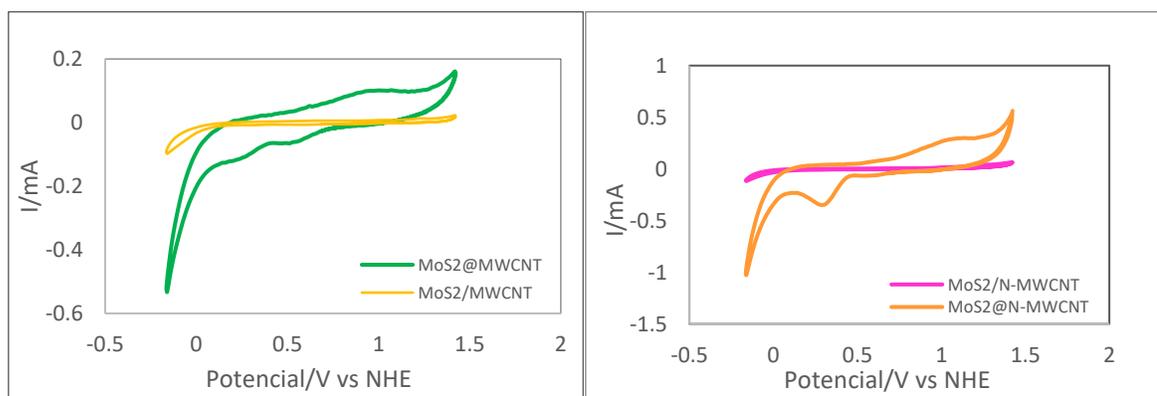


Figura 55 CVs correspondientes a la comparación entre mezcla mecánica y síntesis One Pot del nanocomposito MoS₂ sobre a)MWCNT y b)N-MWCNT

Los CVs obtenidos para los nanocomposito de MoS₂ sobre las NCs (MoS₂@N-MWCNT, MoS₂@MWCNT y MoS₂@NCSs) en una sola etapa se muestran en la Figura 56. Conforme a los resultados anteriores, es evidente que el nanocomposito de MoS₂@ N-MWCNT presentó mayor corriente y disminución del sobrepotencial para la reacción de evolución de hidrógeno en comparación con los MWCNT y NCSs. La mejora en la actividad electrocatalítica del nanocomposito MoS₂@N-MWCNT hacia la HER se asocia a

la estructura de los nanotubos de carbon empleados ya que el dopaje con N_2 puede propiciar una mejor interaccion química entre la superficie del soporte y la fase activa, por lo tanto, sus propiedades electrocatalíticas se ven mejoradas. Los nanocompositos $MoS_2@NCSs$ en una sola etapa ofrecieron una muy pobre actividad electroquímica (Figura 56) por lo que no su uso como soporte de electrocatalizadores sería limitado. Finalmente, estos resultados coinciden con la caracterizacion electroquímica de las nanoestructuras de carbono presentada en la sección 3, donde se indicó que de acuerdo a los valores de capacitancia los N-MWCNT son mas viables para su uso como soportes en comparación con los MWCNT y las NCSs.

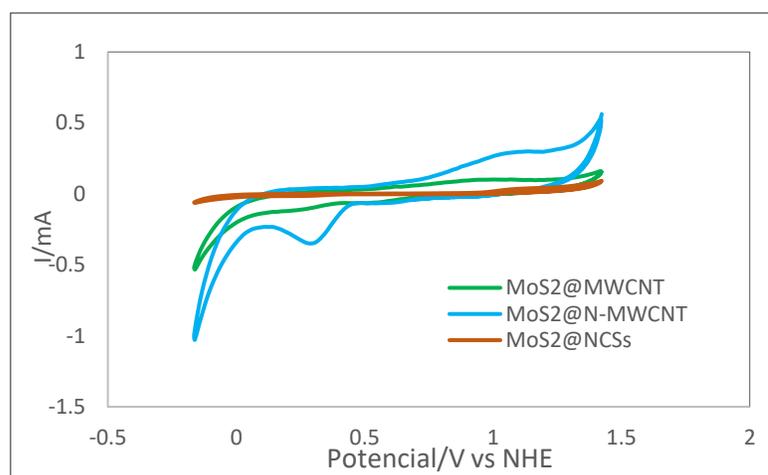


Figura 56 CVs correspondientes a las síntesis en una sola etapa de MoS_2 sobre nanoestructuras de carbono.

6.3.2. Voltamperometría lineal.

Los LVs se obtuvieron como se describió en la sección de metodología. Brevemente, se realizó un barrido de potencial a una velocidad de 5mV/s en una ventana de 0.68V a -0.72V vs. NHE a para estudiar la reacción de evolución de hidrógeno.

Examinando los voltamperogramas obtenidos en la Figura 57 que corresponde a la comparación entre mezcla mecánica y síntesis “One Pot” del nanocomposito MoS_2 sobre a) MWCNT y b) N-MWCNT, se redujo el sobrepotencial para la HER para los nanocompositos por una sola etapa de síntesis. El cambio es ligero con los MWCNT, dónde se disminuyó el sobrepotencial en 70mV . El verdadero cambio sucede en la síntesis con N-MWCNT, con una disminución del sobrepotencial de 239mV entre la síntesis “One Pot” y la mezcla mecánica, además de un considerable aumento de corriente.

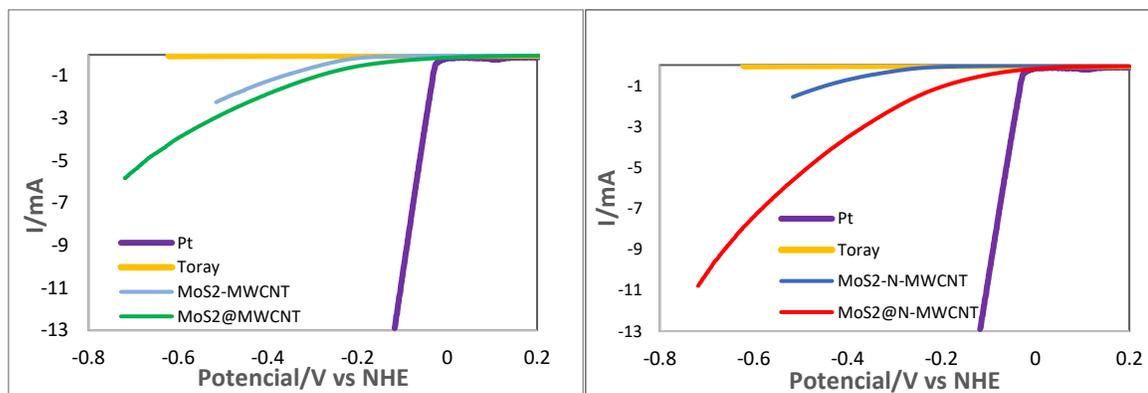


Figura 57 LVs correspondientes a la comparación entre mezcla mecánica y síntesis One Pot de a)MWCNT y b)N-MWCNT sobre electrodos de papel Toray

Posteriormente, se compararon las voltamperometrías lineales de los nanocompositos de MoS₂ sobre las NECs (MoS₂@N-MWCNT, MoS₂@MWCNT y MoS₂@NCSs) obtenidos en una sola etapa de síntesis, Figura 58. Se observa que el nanocomposito de MoS₂ que presentó un menor sobrepotencial para la reacción de evolución de hidrógeno es el que corresponde al nanocomposito MoS₂@N-MWCNT.

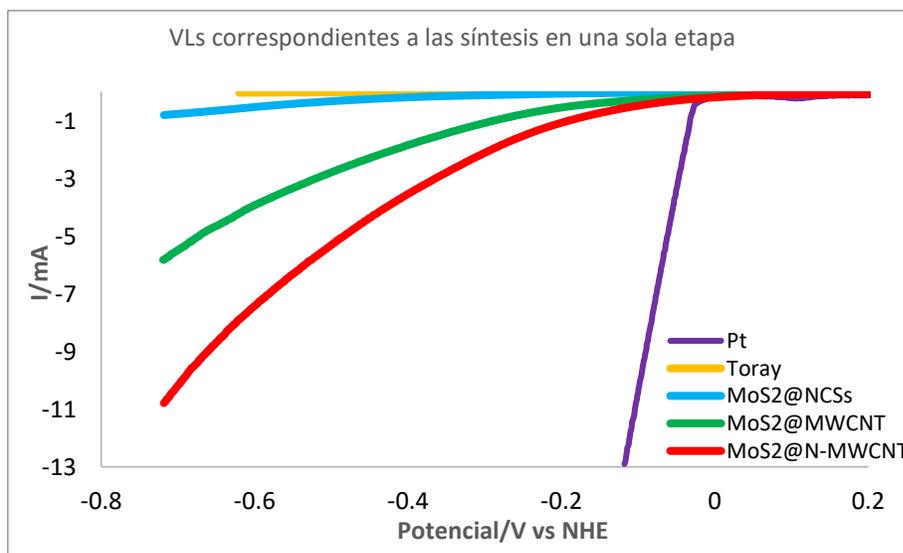


Figura 58 LVs correspondientes a las síntesis en una sola etapa de MoS₂ sobre nanoestructuras de carbono.

Aunque los resultados obtenidos por la caracterización fisicoquímica revelan la presencia del precursor de molibdato de sodio, es evidente que el material sintetizado de Mo sobre N-MWCNT presenta una actividad electrocatalítica aceptable, al disminuir el sobrepotencial

para HER (63mV) y ser comparable con los materiales similares reportados en la literatura. Por ello que se consideró realizar la síntesis de MoS₂ sobre N-MWCNT con la adición de Pt en un 5% en peso para su estudio con la finalidad de mejorar la actividad electrocatalítica del MoS₂ como lo señala la literatura para las reacciones del H₂⁵⁶.

7. Síntesis y Caracterización del Nanocomposito MoS₂-Pt@N-MWCNT en una sola etapa de síntesis.

7.1. Síntesis por calentamiento del nanocomposito MoS₂-Pt@N-MWCNT en una sola etapa.

La síntesis se llevó a cabo como se describe en la metodología. Posteriormente se dispuso a caracterizar fisicoquímica y electroquímicamente cada material obtenido.

7.2. Caracterización fisicoquímica de MoS₂-Pt@N-MWCNT

7.2.1. Espectroscopia RAMAN.

El espectro RAMAN del nanocomposito Pt-MoS₂ sobre los N-MWCNT se observa un desplazamiento de las bandas D, G y 2D de los compuestos de carbono, aunque no se destaca una diferencia notable entre el patrón RAMAN del MoS₂ con Pt y sin Pt (Figura 59) sobre los N-MWCNTs, es necesario realizar análisis complementarios para encontrar la interacción del Pt con el material sintetizado. En 2016 Luo et al³⁶, sintetizaron nanoplacas de MoS₂ decoradas con trazas de Pt, sobre tela de carbón. El espectro RAMAN que corresponde a la síntesis presentada por Luo se muestra en la Figura 60. Ellos describen que la presencia de picos asociados al Pt no es tan clara. Basándose principalmente en el cambio entre la relación de los picos asociados al MoS₂. Además, mencionan una disminución de las bandas características para compuestos grafíticos (D, G y 2D)³⁶.

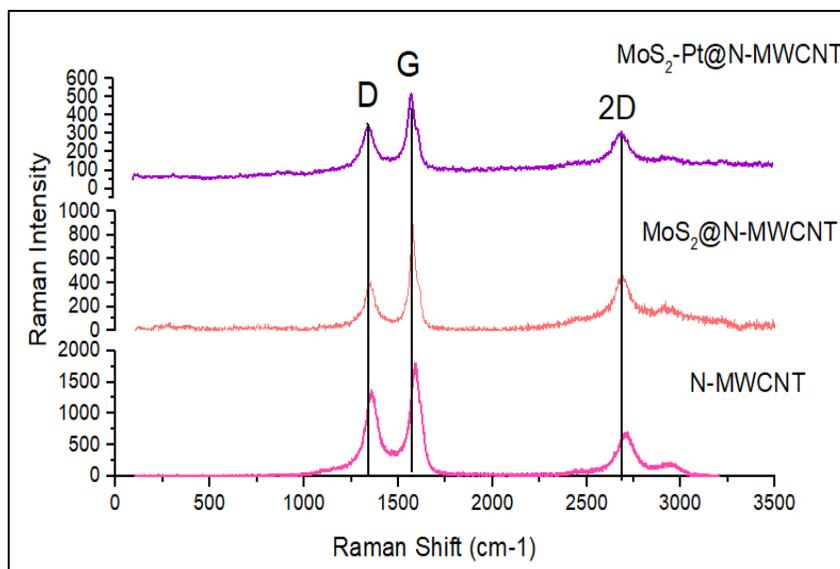


Figura 59 Espectros RAMAN de MoS₂@N-MWCNT con y sin adición de Pt.

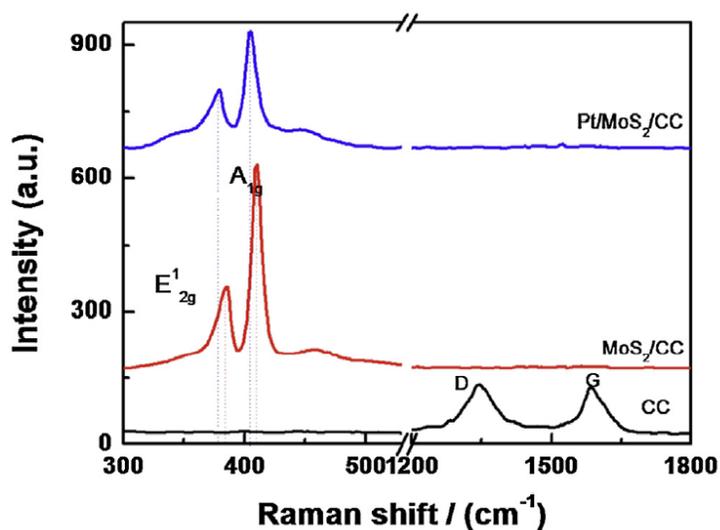


Figura 60 Espectros RAMAN de Pt/MoS₂/CC, MoS₂/CC y CC reportado por Luo et al³⁶.

7.2.2. Difracción de Rayos X.

En la Figura 61 se presentan los patrones de difracción de Rayos X correspondientes al nanocomposito de MoS₂@N-MWCNT sin y con Pt. De igual forma que en secciones previas, no se identificó la fase asociada al MoS₂, ni tampoco un pico de difracción que se asocie con la fase cristalina del Pt. Esto puede deberse, como se mencionó anteriormente, a la baja cantidad de Pt y MoS₂ (<5%) en el producto final. Los picos de difracción

identificados se asocian nuevamente a la presencia del precursor, Na_2MoO_4 , y a la estructura gráfica de los nanotubos de carbón. Un estudio por XPS podría revelar una mayor información respecto a la presencia del MoS_2 y Pt en el nanocomposito.

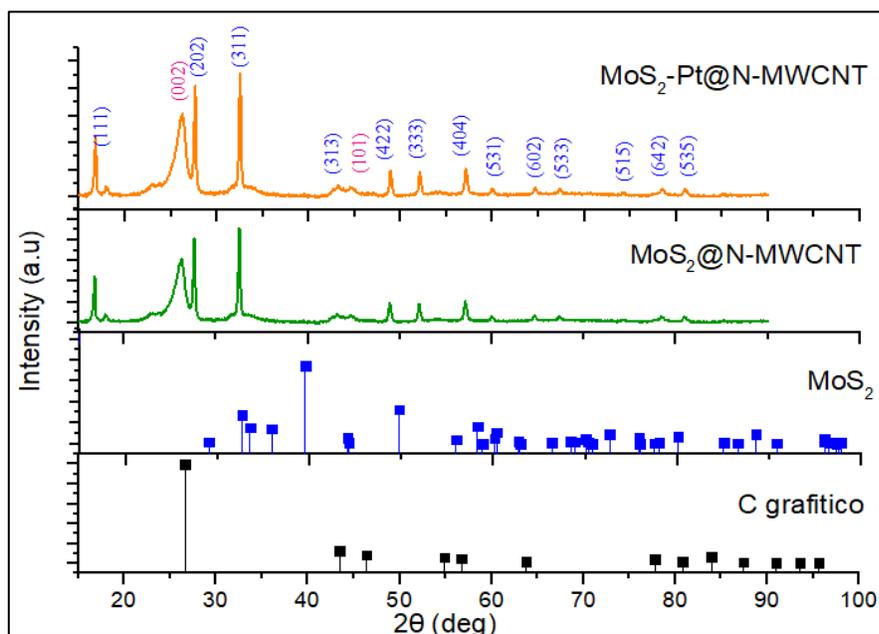


Figura 61 Patrones XRD de $\text{MoS}_2\text{@N-MWCNT}$ con y sin adición de Pt.

7.2.3. Microscopia electrónica de barrido.

En la Figura 62 se muestran las micrografías SEM de los nanocompositos $\text{MoS}_2\text{-Pt}$ sobre los N-MWCNT por el método de calentamiento con hidrazina y OLA en una sola etapa de síntesis. También se presentan micrografías antes de la síntesis a modo de comparación (lado izquierdo). En comparación con la síntesis sin Pt y con N-MWCNT no es apreciable en primera instancia un cambio. Las imágenes se ven bastantes similares, también se logró una buena distribución del material (Figura 63).

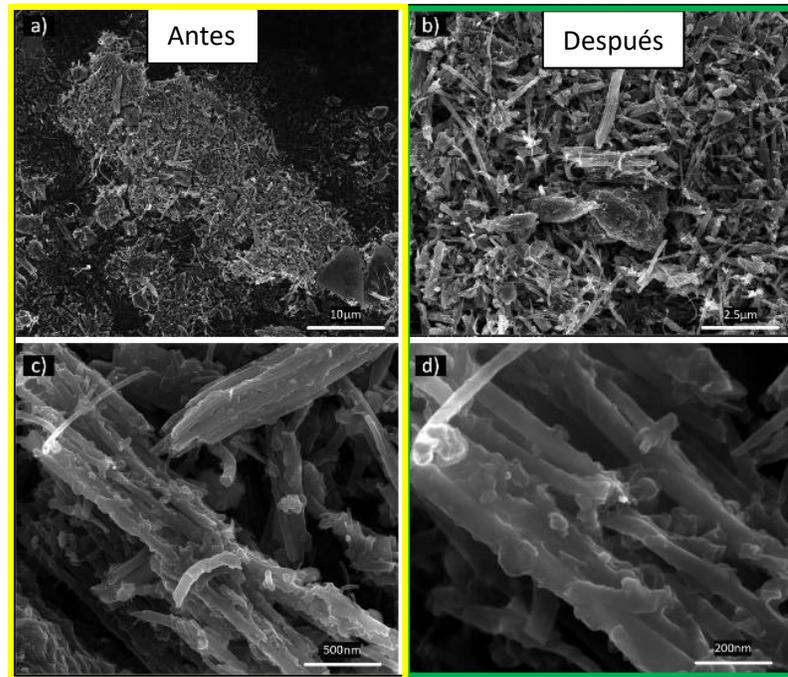


Figura 62 Micrografías SEM correspondientes a la muestra MoS_2 -Pt@N-MWCNT

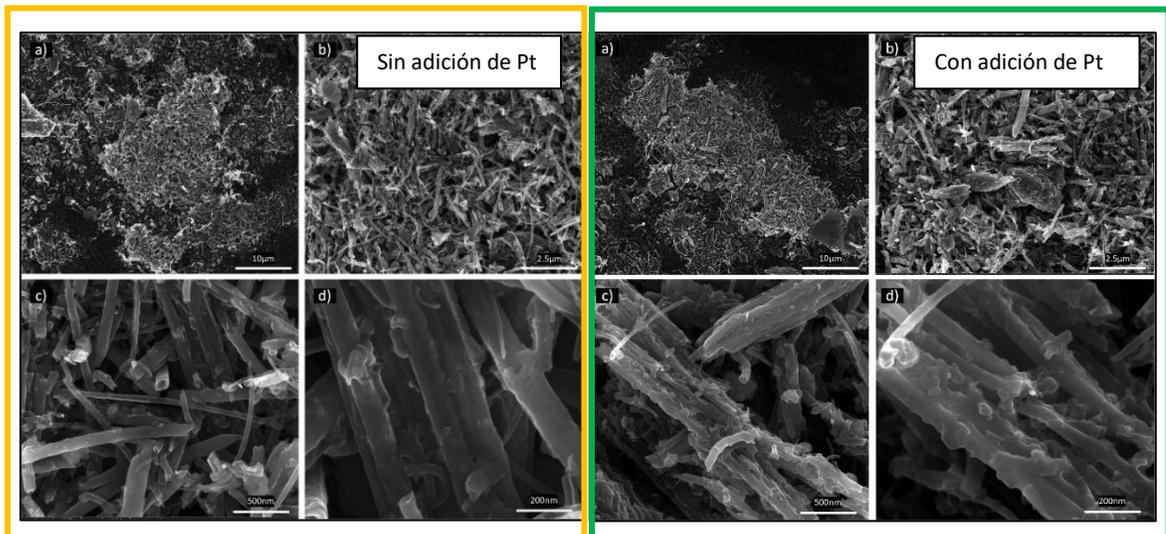


Figura 63 Micrografías SEM de los nanocompositos MoS_2 @N-MWCNT sin (izquierda) y con adición (derecha) de Pt.

7.2.4. Microscopia electrónica de transmisión.

Por otra parte, en las micrografías de TEM se observa la forma de bambú presente en los nanotubos, además de la presencia de partículas en el nanotubo de diferentes tamaños a los que se presentó en la síntesis sin Pt, lo que podría deberse a partículas depositadas de Pt en el nanotubo (Figura 64). En círculos rojos se presentan las partículas que se cree corresponden al nanocomposito MoS_2 con tamaños aproximados de 30nm. Por otra parte se ha podido identificar partículas de menor tamaño (~6nm aproximadamente) que se muestran en los círculos rosas, que podrían ser del Pt, pues estas partículas no se exhiben en el nanocomposito $\text{MoS}_2@N\text{-MWCNT}$. El tamaño de las partículas que podrían ser Pt corresponden en tamaño con las reportadas por Kovič et al.⁸⁴ que decoraron nanocables de MoS_2 con Pt, obteniendo tamaños de nanopartícula aproximados de 5nm.

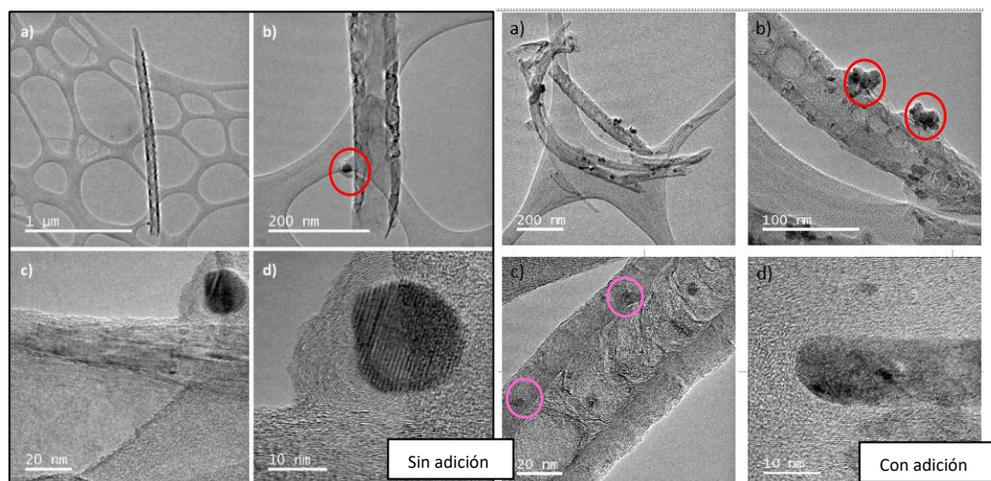


Figura 64 Micrografías TEM correspondientes a la muestra $\text{MoS}_2@N\text{-MWCNT}$ sin (izquierda) y con adición (derecha) de Pt.

7.2.5. Análisis EDS.

Analizando el EDS en esta muestra, se destaca el alto porcentaje de C, debido primeramente a los nanotubos empleados para la síntesis y un porcentaje a la cinta de carbono. A pesar de que existe un bajo porcentaje, sí existe la presencia de Mo y de Pt. Los picos del S fueron difícil de obtener debido a que se sobrelapan con los del Mo, se muestra en la figura 65 y la composición química de cada elemento presente en el nanocomposito de $\text{MoS}_2\text{-Pt}@N\text{-MWCNT}$ se muestran en la tabla 11.

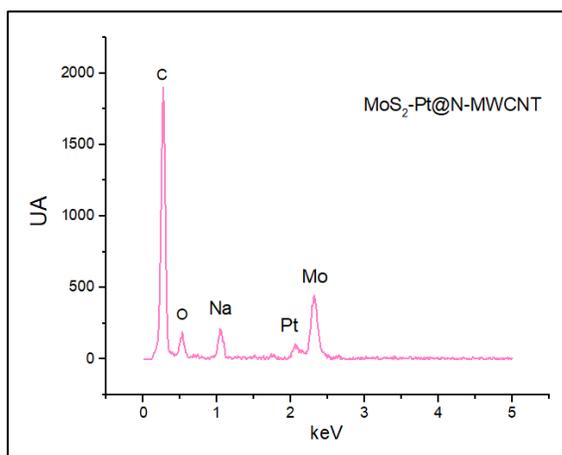


Tabla 11 Análisis EDS de MoS₂-Pt@N-MWCNT donde se muestran los % elementales.

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	79.29	88.76	0.3436	1.0157	0.4266	1.0001
O K	9.44	7.93	0.0117	1.0003	0.1236	1.0001
NaK	2.74	1.6	0.0094	0.9384	0.3644	1.0004
S K	2.09	0.88	0.0185	0.9565	0.9279	1.0001
FeK	0.77	0.19	0.0068	0.8556	1.0309	1.0063
PtL	2.17	0.15	0.0157	0.6649	1.085	1
MoK	3.51	0.49	0.0253	0.7182	1.0053	1
Total	100	100				

Figura 65 Análisis EDS de MoS₂-Pt@N-MWCNT.

7.3. Caracterización electroquímica del nanocomposito MoS₂-Pt@N-MWCNT para la HER y HOR.

7.3.1. Voltamperometría cíclica.

Los nanocompositos obtenidos por la síntesis en una sola etapa de MoS₂-Pt@N-MWCNT se evaluó por voltamperometría cíclica en 0.5 M H₂SO₄ saturada con nitrógeno y se comparó con la síntesis de MoS₂@M-MWCNT sin Pt, para evaluar su actividad para catalizar las reacciones del hidrógeno y para su posterior comparación con la síntesis en una sola etapa. Los voltamperogramas fueron obtenidos con un electrodo de papel Toray. Los CVs se obtuvieron como se describió en la sección de metodología.

Al comparar los voltamperogramas obtenidos en la Figura 66 que corresponde a la síntesis MoS₂-Pt@N-MWCNT con la síntesis sin Pt, se observa que existe una diferencia de corriente muy grande, al alcanzarse hasta 4 mA para un potencial de -0.13V en contraste con la corriente alcanzada al mismo potencial que fue de 1mA para el nanocomposito sin Pt. Aunado a esto, se redujo el sobrepotencial para la evolución de hidrógeno, lo cual se estudió más detalladamente en la siguiente sección donde se llevaron a cabo LVs.

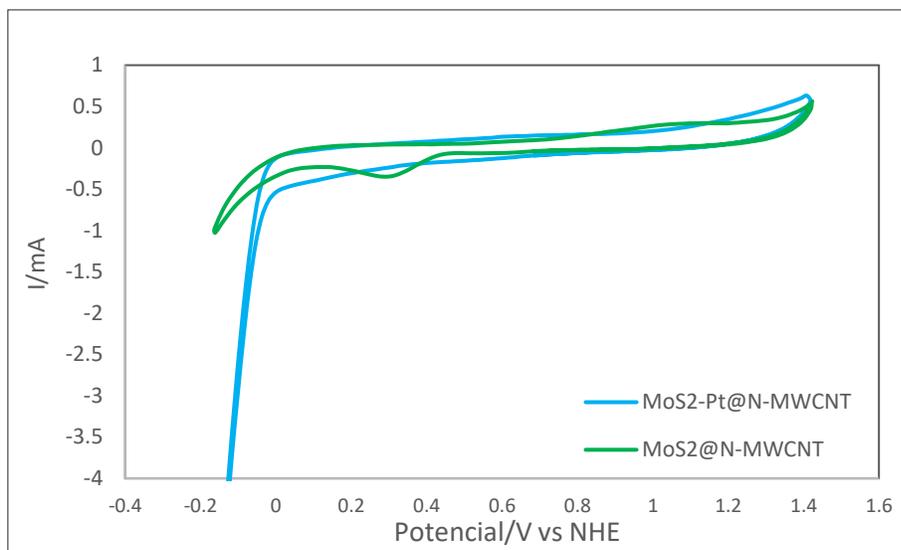


Figura 66 CVs correspondientes al nanocomposito de $\text{MoS}_2\text{-Pt@N-MWCNT}$ sin y con Pt

7.3.2. Voltamperometría lineal para la HER y HOR

Los resultados obtenidos concuerdan con lo ya observado en secciones anteriores 4.3.2 y 5.3.2 y donde la selección de soporte N-MWCNT presentó las mejores cualidades tanto en mezcla mecánica como en síntesis en una sola etapa, así como su caracterización electroquímica de los N-MWCNT sin fase activa (Sección 3). Los LVs se obtuvieron como se describió en la sección de metodología.

En la Figura 67 se muestran los voltamperogramas lineales obtenidos para la síntesis $\text{MoS}_2\text{-Pt@N-MWCNT}$ y su comparación con la mezcla mecánica y con los nanocompositos en una sola etapa de MoS_2 sobre N-MWCNT, pero sin Pt. De estos resultados, se aprecia que es evidente la disminución en el sobrepotencial para HER. Comparando los valores de “on set” respecto al exhibido por el Pt, se tiene que el nanocomposito $\text{MoS}_2\text{-@N-MWCNT}$ posee un potencial inicial de 46mV y el nanocomposito $\text{MoS}_2\text{-Pt@N-MWCNT}$ tiene un potencial inicial de 24mV. Así, se comprueba que la adición en un bajo porcentaje de Pt promovió una mayor actividad electrocatalítica hacia la HER, la cual se puede asociar a una sinergia entre el MoS_2 y Pt, facilitando el mecanismo de transferencia electrónica⁵⁶.

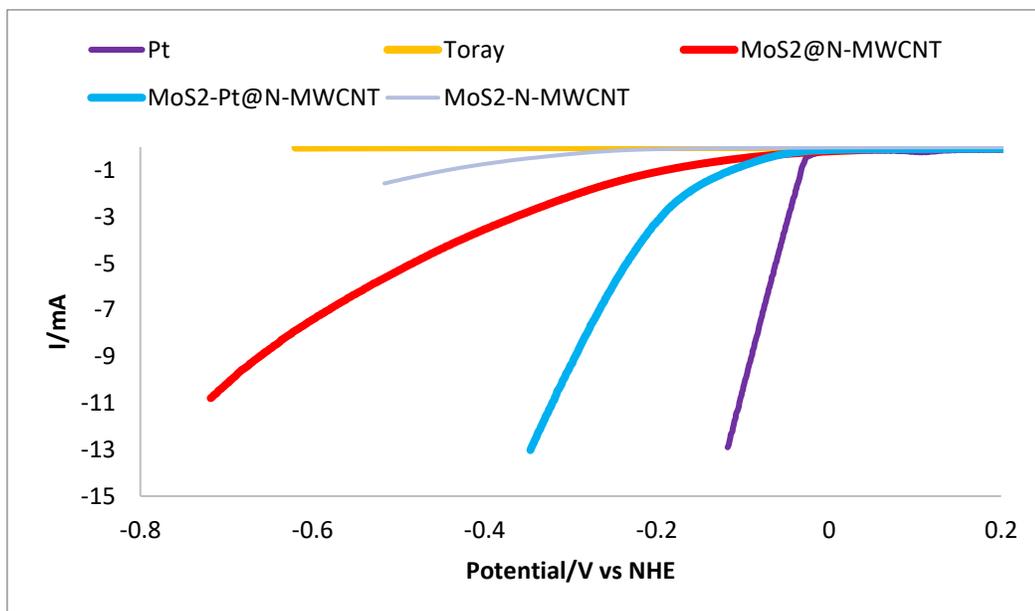


Figura 67 LVs correspondientes a la síntesis de $\text{MoS}_2\text{-Pt@N-MWCNT}$ sin y con Pt

Adicionalmente, la reacción de oxidación de hidrógeno sobre los nanocompositos de $\text{MoS}_2\text{-Pt@N-MWCNT}$ fue estudiada por LVs en una solución de $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ saturada primero con N_2 y, posteriormente, con H_2 puro a una velocidad de 5 mV/s en una ventana de -0.12V a 1.2V vs. NHE. Para fines de comparación, la HOR también se estudió sobre un electrodo de Pt/C en $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ saturada con H_2 puro a la misma velocidad de barrido (Figura 68).

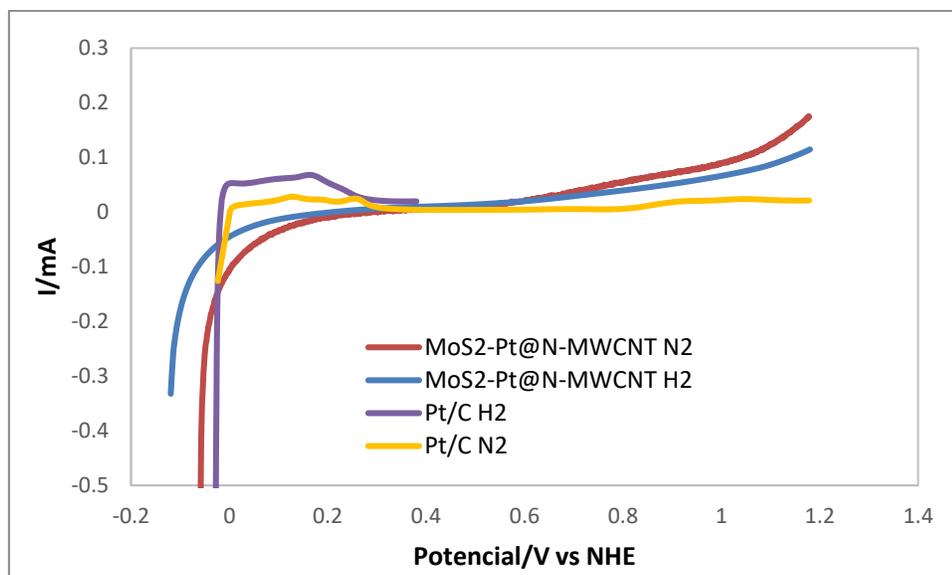


Figura 68 LVs correspondientes a la síntesis de $\text{MoS}_2\text{-Pt@N-MWCNT}$ y Pt/C para la oxidación de hidrógeno.

En la Figura 69 se observa que los resultados para la HOR sobre el nanocomposito de MoS₂-Pt@N-MWCNT no exhibe actividad electrocatalítica en presencia de H₂ respecto a los resultados obtenidos en una atmósfera saturada con N₂. La evaluación de la actividad electrocatalítica del MoS₂-Pt@N-MWCNT para la HOR se observaría, en primera instancia, al registrarse un aumento de corriente positiva con respecto a la curva I-E en ausencia de H₂, y, en segundo lugar, el potencial de inicio de la reacción debería ser cercano a 0.0 V vs. NHE y no debería de experimentar cambio alguno para el mismo material en ambas atmósferas, N₂ y H₂. En este sentido, los resultados reportados demuestran que el nanocomposito MoS₂-Pt@N-MWCNT no presenta actividad electrocatalítica para la HOR ya que no se registró un incremento de corriente anódica y el sobrepotencial para la HOR aumentó en la atmósfera saturada con H₂ con respecto a la de N₂, 102 mV a una corriente de -0.2 mA. En el caso de las curvas I-E para el Pt/C (Figura 69) se observa un aumento de corriente anódica y, prácticamente, no hubo variación en el potencial de inicio para la HOR, siendo muy cercano a su potencial termodinámico, 0 V vs. NHE, lo cual era de esperarse para este material como ya es ampliamente conocido para este metal y como se abordó en Sección 1.3.2.

De acuerdo, a los resultados obtenidos por voltamperometría lineal para las reacciones de evolución y oxidación de hidrógeno sobre MoS₂-Pt@N-MWCNT en medio ácido, indican que este material no es del todo viable como electrocatalizador para el diseño de electrodos de H₂ en una batería de H₂-Br₂. Si bien, el material presentó una importante actividad electrocatalítica para la HER, no lo fue así para la HOR. Con el fin de corroborar estos resultados, se realizaron estudios de Impedancia Electroquímica para la HER y HOR en condiciones similares, como se describe en la siguiente sección.

7.3.3. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para la HER y la HOR.

Las reacciones de evolución y oxidación de hidrógeno sobre el nanocomposito MoS₂-Pt@N-MWCNT se estudió por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) con la finalidad de confirmar los resultados obtenidos por voltamperometría lineal. Para ello, se obtuvieron espectros de impedancia para MoS₂-Pt@N-MWCNT en la región donde ocurren las reacciones HER o HOR (0 V) en un intervalo de frecuencia de 100 KHz a 100 mHz a

una amplitud de 5 mV de potencial AC. Los espectros de impedancia se colectaron a partir de 10 puntos por década de frecuencia. Los valores de la perturbación de potencial se eligieron a partir de las curvas I-E reportadas en la Figura 67. Los potenciales seleccionados para la HER fueron de -0.06, -0.22 y -0.42 V vs. NHE (Figura 69), mientras que para la HOR fueron de -0.06, 0.08 V y 0.28 V vs. NHE (Figura 70).

Los gráficos de Nyquist obtenidos para la HER sobre MoS₂-Pt@N-MWCNT a diferentes potenciales en 0.5M H₂SO₄ saturada con N₂ se reportan en la Figura 69. De acuerdo a los resultados obtenidos, es posible observar que el semicírculo asociado a la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) disminuye conforme el potencial aumenta en sentido catódico. Por ejemplo, en el espectro registrado a -0.06 V vs. NHE no se aprecia la formación de un semicírculo a bajas frecuencias lo que indica que, a este valor de potencial, la HER no se ve favorecida; en contraste, se aprecia la formación de un semicírculo en el espectro obtenido a -0.42 V vs. NHE con una R_{ct} de 20 Ω aproximadamente, indicando que el MoS₂-Pt@N-MWCNT favorece la HER. Estos resultados coinciden con aquellos obtenidos por VL, descritos en la Sección 6.3.2.

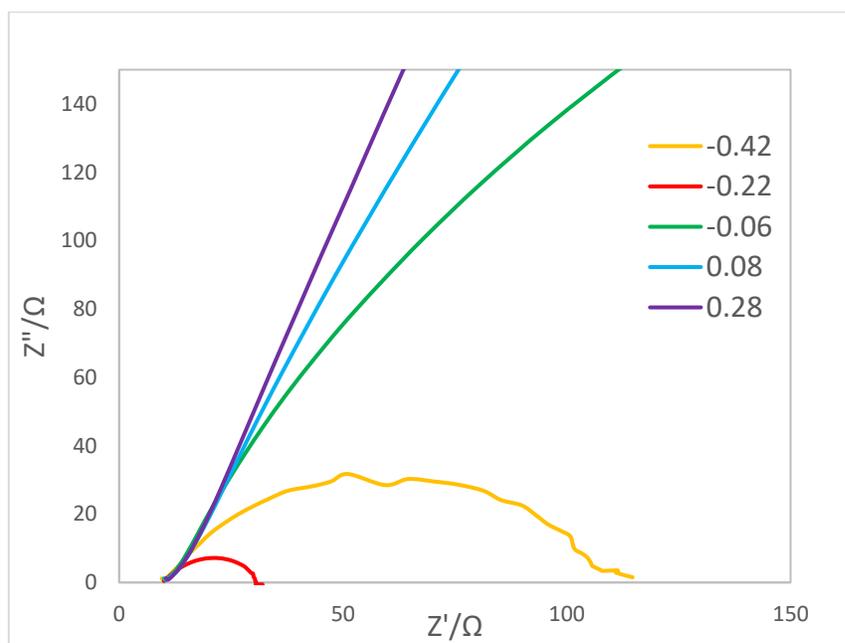


Figura 69 EIS correspondientes a HER en MoS₂-Pt@N-MWCNT

Los gráficos de Nyquist obtenidos para la HOR sobre el nanocomposito $\text{MoS}_2\text{-Pt@N-MWCNT}$ a diferentes potenciales en $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ saturada con H_2 se reportan en la Figura 70 (líneas sólidas). De acuerdo a los resultados obtenidos, es posible observar que el semicírculo asociado a la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) aumenta conforme el potencial se desplaza en sentido anódico, lo que podría indicar que la reacción de oxidación de hidrógeno no está siendo favorecida a pesar de la presencia de H_2 en la solución. Por ejemplo, en el espectro registrado a 0.28 V vs. NHE no se aprecia la formación de un semicírculo, donde se esperaría observar una disminución en R_{ct} , lo que indica que, a este valor de potencial, la HOR no se ve favorecida; indicando que el $\text{MoS}_2\text{-Pt@N-MWCNT}$ no estaría favoreciendo la HOR.

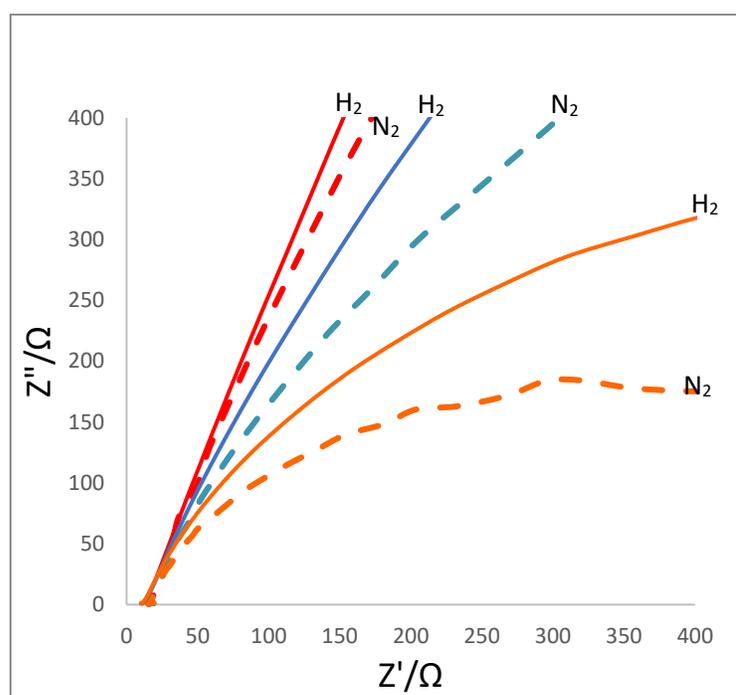


Figura 70 EIS de $\text{MoS}_2\text{-Pt@N-MWCNT}$ para la oxidación de hidrógeno, en presencia de N_2 y H_2 .

Es importante, mencionar que antes de los estudios con H_2 , se obtuvieron los espectros a los mismos potenciales en una atmósfera de N_2 (línea segmentada), los cuales revelan menor resistencia a la transferencia de carga de $\text{MoS}_2\text{-Pt@N-MWCNT}$ hacia la HOR con respecto a los obtenidos en una solución saturada con H_2 , se realizaron estudios de impedancia para la HOR en ácido en una atmosfera saturada con N_2 (ausencia de H_2) para tener una mayor información sobre la actividad electrocatalítica del nanocomposito $\text{MoS}_2\text{-}$

Pt@N-MWCNT. El fenómeno presentado al existir la atmósfera de N₂ podría deberse a la adsorción sobre los sitios activos del material MoS₂-Pt@N-MWCNT; lo que causaría que la HOR no esté siendo favorecida. Este tipo de comportamientos ha sido recientemente estudiado por Salazar et al.⁸⁵ quienes observaron la disminución de actividad de MoS₂, al estar en presencia de grupos como piridina y quinolina, entre otros, los cuales son ricos en Nitrógeno, los autores describen una posible adsorción del N₂ en sitios activos que contengan S.

De acuerdo, a los resultados obtenidos por LV y EIS es evidente que MoS₂-Pt@N-MWCNT presenta muy buena actividad para la HER en medio ácido y en comparación con estudios reportados en la literatura la disminución de sobrepotencial es comparable a los diferentes resultados obtenidos por otros grupos de investigación, como se reporta en la tabla 12.

Tabla 12 Comparación de los valores de sobrepotencial obtenidos en esta investigación y los reportados en la literatura

Material	Sobrepotencial (h) (V vs. NHE) vs. REH	Referencia	Año
MoS ₂ /MGF	100mV	Liao et al. (8)	2013
MoS ₂ /NF	130mV	Wang et al. (9)	2014
Pt NPs, MoS ₂ NS/ CF	5mV	Hou et al. (10)	2015
MoS ₂ /ML	300mV	Ye et al. (11)	2016
MoS ₂ /rGO	117mV	Sun et al. (12)	2017
Rh/MoS ₂	47mV	Cheng et al. (13)	2017
MoS ₂ /NiS ₂	34mV	Guan et al. (14)	2018

Pt-MoS ₂ NF	87mV	Li et al. (15)	2018
MoS₂-Pt@N-MWCNT	41 mV	Este estudio	2019
MoS₂@N-MWCNT	63mV	Este estudio	2019

Es posible situarnos en un buen lugar respecto a la disminución del sobrepotencial con respecto a la reacción de evolución de hidrógeno al tener valores de 63mV en el caso del material MoS₂@N-MWCNT y 41mV en el caso de MoS₂-Pt@N-MWCNT, pues se ha reportado valores de hasta 300mV, lo que representa valores muy altos respecto a los obtenidos en este trabajo.

Finalmente, se ha demostrado que el material MoS₂-Pt@N-MWCNT posee actividad para la reacción de evolución de hidrógeno. De esta forma, podría ser usado como electrocatalizador para el diseño de electrodos en un sistema H₂-Br₂ aclarando que es necesario adecuar y modificar la metodología para realizar los estudios del MoS₂-Pt@N-MWCNT para HOR. Debido a la interferencia que representa el N₂. Para ello, la propuesta es realizar el estudio para la oxidación de hidrógeno empleando argón para lograr una atmósfera inerte, con la finalidad de disminuir interferencias y estudiar de manera más óptima la actividad para HOR y su posible aplicación a sistemas H₂-Br₂.

7.4. Estudios de estabilidad de MoS₂-Pt@N-MWCNT en HBr

7.4.1. Pasivación del Pt en HBR

Como ya se mencionó en la sección 1.3.5, uno de los retos más importantes en las baterías H₂-Br₂ es la pasivación del Pt debido a la presencia de HBr. Debido a esto, se replicó lo reportado por Goo-dar et al.³¹ para complementar este trabajo y conocer de manera más

específica la desactivación del Pt y su impacto en la catálisis de reacciones de hidrógeno. El efecto del HBr sobre las nanopartículas de Pt se investigó por voltamperometría cíclica.

En la Figura 71, se presentan los voltamperogramas cíclicos (CVs) para un electrodo de Pt/C en H_2SO_4 0.5M con adiciones de HBr a 1mM, 100mM y 3M a una velocidad de barrido de 20mV/s. Los resultados indican que a medida que se aumentó la concentración del HBr se observó que el HBr tiene una influencia en la región de adsorción – desorción del H_2 , -50 mV a 400 mV. Los picos asociados a estos procesos se ven modificados, además, se observó una disminución considerable en la capacitancia en la región no faradaica del platino. Estos resultados coinciden con los reportados por Goor-dar et al ³¹ donde se estudió el efecto del HBr sobre Pt descrito en la sección de justificación.

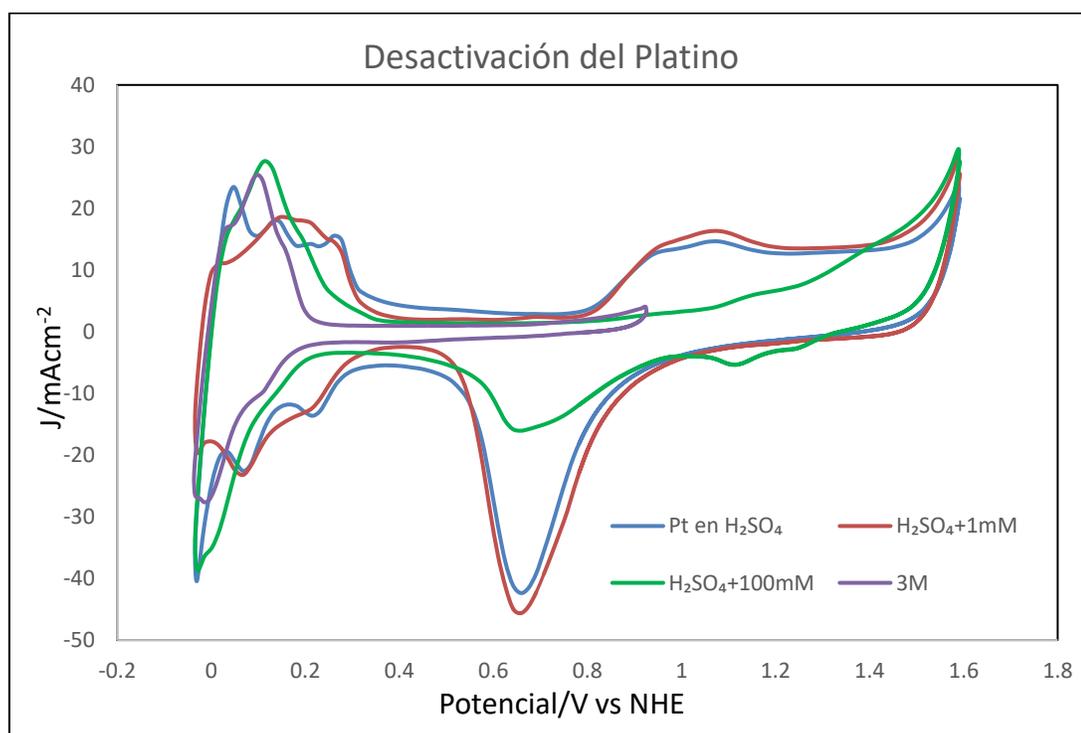


Figura 71 Voltamperometría cíclica del Pt/C en H_2SO_4 en presencia de HBr a diferentes concentraciones. $v = 20 \text{ mV/s}$ y temperatura ambiente

El área electroactiva (ESA) del Pt/C se calculó a partir de los CVs mostrados en la Figura 71 para corroborar la pasivación del electrodo por efecto del HBr. El ESA se evaluó como lo reporta Doña et al ⁸⁶ considerando que para remover una monocapa de H_2 adsorbido se requiere una carga de $210\mu\text{C/cm}^2$. Los resultados indican que el ESA se ve disminuida por la presencia de HBr a las concentraciones estudiadas como se observa en la Tabla 13.

Tabla 13 Área electroactiva del Pt/C en presencia de HBr obtenida a partir de los Vcs reportados en la Figura 71.

Concentración	Pt en H ₂ SO ₄	1mM	100mM	3M
ESA/cm ²	101.68	85.33	81.73	56.73

La disminución en el ESA corresponde probablemente a la adsorción de iones Br⁻ lo que previene la desorción y adsorción de hidrógeno. Este fenómeno posiblemente se observaría si se origina la difusión de HBr del electrodo positivo al electrodo negativo de una batería de flujo a través de la membrana, lo que indica que existiría una pasivación del material catalítico al estar en contacto con el ácido bromhídrico, afectando el desempeño de la batería. Cuando comparamos nuestro valor de platino sin contacto con HBr podemos observar que el valor teóricamente es más bajo, que cuando existe una contaminación, esto puede ser debido a que a pesar de que pudiera parecer que hay más hidrógeno adsorbido, debido a la pasivación del platino no existe una buena catálisis de la reacción.

Sin embargo, a pesar de que en grandes concentraciones de Pt sea contraproducente debido al efecto del HBr sobre su actividad. Se ha visto que la adición en pequeñas cantidades de Pt para formar partículas bimetalicas o unidas con metales de transición como el MoS₂ mejora las propiedades del material, como su actividad y estabilidad, creando una sinergia entre ambos. De ahí, surge la necesidad de la realización de la síntesis de MoS₂-Pt@N-MWCNT para su estudio ⁸⁷.

7.4.2. Estabilidad del nanocomposito MoS₂-Pt@N-MWCNT en HBr

Por su parte la estabilidad del nanocomposito MoS₂-Pt@N-MWCNT en presencia de HBr fue estudiada mediante cronoamperometría, la cual se realizó a un potencial constante de -0.09V vs NHE, durante 8 horas en una solución HBr 100mM. En la Figura 72, se observa que el nanocomposito MoS₂-Pt@N-MWCNT no sufrió prácticamente ninguna caída de corriente demostrando una buena estabilidad a la presencia de HBr. Por el contrario, la corriente registrada para el material de Pt/C fue disminuyendo de 2 mA, al inicio del experimento, a 1.2 mA aproximadamente después de las 8 h de medición. De esta forma, se evidencia que el Pt sopotado en Vulcan no es lo suficientemente estable a bajas concentraciones de HBr lo que demuestra una vez más la pasivación del material de Pt/C en

presencia de HBr lo cual se originaría si el HBr difunde del ánodo al cátodo, confirmando así, el uso del nanocomposito $\text{MoS}_2\text{-Pt@N-MWCNT}$ para el diseño de electrodos de H_2 en sistemas de $\text{H}_2\text{-Br}_2$ es viable, aun y cuando el nanocomposito no se encuentra en una fase pura para el $\text{MoS}_2\text{-Pt}$.

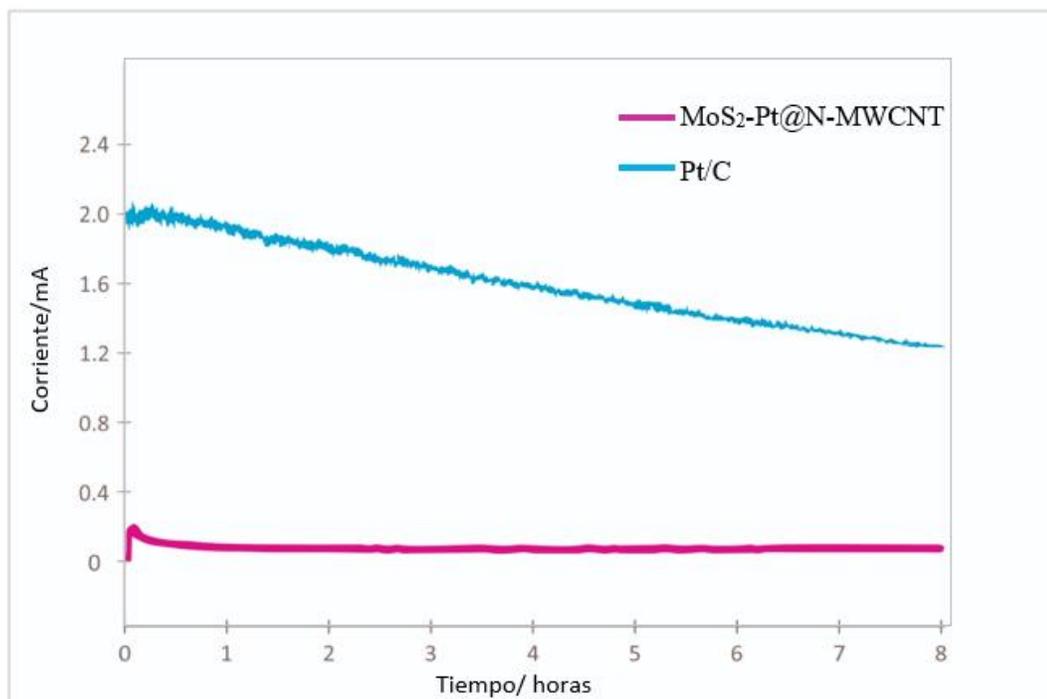


Figura 72 Cronoamperometría correspondiente del nanocomposito de $\text{MoS}_2\text{-Pt@N-MWCNT}$

7.5. Estudios complementarios por reducción a temperatura programada (TPR).

El nanocomposito $\text{MoS}_2\text{-Pt@N-MWCNT}$ sintetizado por calentamiento en una sola etapa ha demostrado resultados prometedores hacia la electrocatálisis de la HER para continuas investigaciones, independientemente de que se haya identificado residuos del precursor Na_2MoO_4 en el producto de síntesis por RAMAN, XRD y EDS. Sin embargo, y con la finalidad de contar con una mayor información sobre la fase activa MoS_2 y los residuos del precursor, Na_2MoO_4 , se realizó un estudio complementario por Reducción a Temperatura Programada (TPR). En este trabajo, la técnica por TPR se empleó, principalmente, para indagar si se origina la reducción del precursor o de algún otro óxido metálico presentes en el nanocomposito $\text{MoS}_2\text{-Pt@N-MWCNT}$ sintetizado; además, de confirmar la fase activa deseada.

La reducción a temperatura programada (TPR) es una técnica utilizada para la caracterización de sólidos (óxidos metálicos, óxidos mixtos metálicos y óxidos metálicos dispersados en un soporte). Se utiliza en el campo de la catálisis heterogénea para encontrar las condiciones más eficientes de reducción. Se lleva a cabo mediante reducción con un gas reductor, generalmente H_2 , en función de la temperatura de reducción del metal a analizar. Este tipo de análisis permite obtener información sobre el número y tipo de especies reducibles presentes en el catalizador, la temperatura de reducción de las mismas, obtención de cinéticas de reducción e interacciones metal-soporte. En el presente trabajo, el análisis por TPR se realizaron en una celda de cuarzo, con una mezcla de gases H_2 (10%) / Ar_2 y un flujo de 30ml/min en un intervalo de temperatura de 25°C a 1100°C con una rampa de 10°C/min para los nanocompositos sintetizados de MoS_2 y MoS_2 -Pt@N-MWCNT. El precursor Na_2MoO_4 también se analizó por TPR a las condiciones descritas.

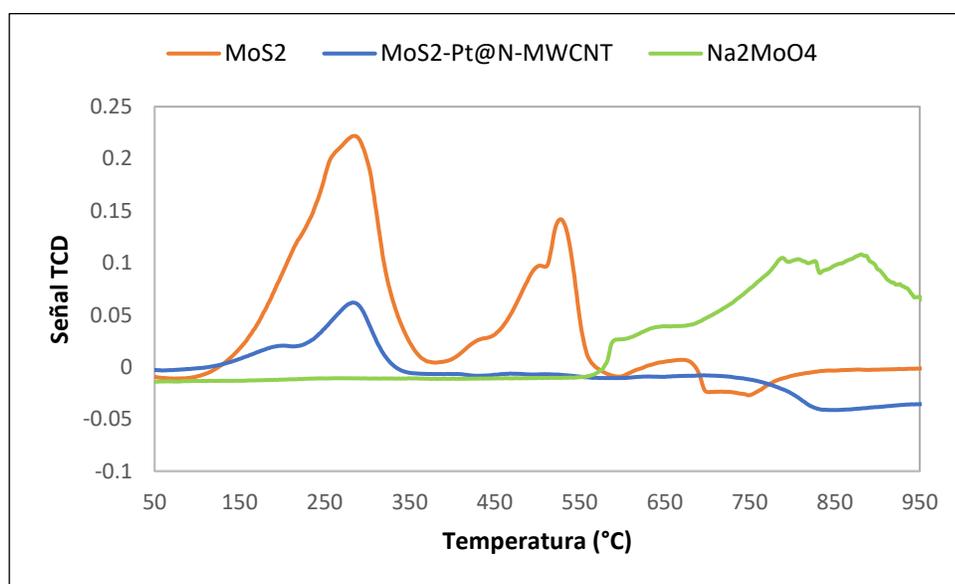


Figura 73 Análisis TPR de los nanocompositos MoS_2 , MoS_2 -Pt@N-MWCNT y el precursor Na_2MoO_4 .

En la Figura 73, se presentan los perfiles de TPR obtenidos para los nanocompositos de MoS_2 (línea naranja) y MoS_2 -Pt@N-MWCNT (línea azul), así como el del precursor Na_2MoO_4 (línea verde). En principio, la curva TPR obtenida para el nanocomposito MoS_2 presenta las señales características para la reducción del MoS_2 , 280°C y 660°C aproximadamente. La literatura reporta que es posible identificar dos máximos de reducción para el MoS_2 , uno a temperaturas menores a los 300°C y el otro a temperaturas mayores a 600 °C, los cuales se asocian al azufre “débilmente enlazado” en la superficie y a

la reducción del sulfuro en el interior (bulk) del material a H_2S , respectivamente^{88,89}. Asimismo, se menciona que el máximo asociado al azufre “débilmente enlazado” ($<300^\circ\text{C}$) es de mayor interés en catálisis ya que éste se asocia a las propiedades catalíticas del MoS_2 . La remoción de azufre en la superficie genera sitios reducidos los que se consideran como los sitios catalíticos del material^{88,89}.

Por otro lado, el nanocomposito MoS_2 (línea naranja) exhibe señales de reducción en un intervalo de 380 a 570°C que no han sido identificadas, posiblemente, estas señales se asocian a especies intermediarias de Mo formadas durante el proceso de síntesis ya que no corresponden al perfil TPR obtenido para el precursor (línea verde) en el intervalo de temperatura estudiado⁹⁰. Sin embargo, la presencia de Na_2MoO_4 no se descarta ya que se observó por RAMAN y XRD.

La curva TPR para el nanocomposito $\text{MoS}_2\text{-Pt@N-MWCNT}$ (línea azul) en la Figura 72 exhibe principalmente máximos de reducción a temperaturas bajas ($<300^\circ\text{C}$) que se asocian, como ya se explicó, al azufre débilmente enlazado en el material. La presencia de dos señales a 200 y 285°C , aproximadamente, corresponderían al azufre débilmente enlazado pero con diferente energía de enlace como se reporta en la literatura^{89,91}. Entonces, es posible que un porcentaje del MoS_2 se encuentre anclado directamente a la estructura de los N-MWCNT que sirve como soporte, o al Pt, y otro porcentaje pudiera estar disponible como partículas individuales. Adicionalmente, el máximo de reducción a temperaturas cercanas a 600°C no se reveló, lo que infiere que el MoS_2 en el $\text{MoS}_2\text{-Pt@N-MWCNT}$ se encuentra principalmente como partículas de tamaño nanométrico, como se observó en TEM, y, posiblemente, con una estructura amorfa. Es importante recordar que el máximo a temperaturas superiores a 600°C se asocia a la reducción del sulfuro en el interior (bulk) de la estructura del MoS_2 . La señal de reducción observada a los 850°C para el nanocomposito $\text{MoS}_2\text{-Pt@N-MWCNT}$ no ha sido identificada, sin embargo, se estima que pudiera estar asociada a la reducción de los átomos de nitrógeno disponibles en la superficie de los nanotubos de carbono usados como soporte. Finalmente, el perfil TPR para el nanocomposito $\text{MoS}_2\text{-Pt@N-MWCNT}$ presentó una señal más limpia en comparación con la del nanocomposito MoS_2 (línea naranja) y el precursor (línea verde) lo que indica que la síntesis de MoS_2 y $\text{MoS}_2\text{-Pt}$ sobre los N-MWCNT en una sola etapa se ven favorecidos o, es más eficiente, reduciendo así la formación de especies intermediarias y residuos

Na_2MoO_4 , lo que coincide con el espectro RAMAN para estos nanocompositos ya que no se identificó la presencia de precursor como si lo fue para los nanocompositos de $\text{MoS}_2@\text{MWCNT}$ (Figura 47a).

8. Conclusiones generales y perspectivas.

8.1. Conclusiones.

De acuerdo a los objetivos, general y específicos, y a la discusión de resultados presentada en cada sección de esta tesis, las conclusiones generales de esta investigación son las siguientes:

La hipótesis de este trabajo se acepta parcialmente al sólo demostrarse que el nanocomposito $\text{MoS}_2\text{-Pt}$ sintetizado sobre N-MWCNT ($\text{MoS}_2\text{-Pt@N-MWCNT}$) en una sola etapa es electrocatalíticamente activo para la reacción de evolución de hidrógeno y que exhibe una estabilidad química y mecánica superior a los electrodos convencionales de Pt/C en presencia de HBr. Por el contrario, los estudios electroquímicos del nanocomposito $\text{MoS}_2\text{-Pt@N-MWCNT}$ hacia la reacción de oxidación de hidrógeno no demostraron actividad electrocatalítica alguna y, en consecuencia, no se evaluó su estabilidad en presencia de HBr.

La síntesis por calentamiento en presencia de OLA e hidrazina en una sola etapa es un método fácil, viable, rápido y de bajo costo para la preparación de electrocatalizadores a partir de nanopartículas de MoS_2 directamente sobre nanoestructuras de carbono en comparación con los métodos tradicionales de obtención de MoS_2 .

El estudio por Espectroscopia RAMAN y TPR revelan la formación de un nanocomposito a base de MoS_2 , residuos de Na_2MoO_4 y, posiblemente, algunas especies intermediarias de Mo durante la síntesis por calentamiento de los nanocompositos de MoS_2 y $\text{MoS}_2@\text{MWCNT}$, para los nanocompositos $\text{MoS}_2@\text{N-MWCNT}$ y $\text{MoS}_2\text{-PT@N-MWCNT}$ esas especies se vieron disminuidas. Sin embargo, no fue posible confirmar la fase activa, MoS_2 o Pt, por difracción de rayos X.

Las nanoestructuras de carbono como soporte en el método de síntesis en una sola etapa promueve la dispersión y formación de MoS_2 con un tamaño partícula nanométrico (~ 5 a

10 nm) en comparación con el nanocomposito MoS₂ obtenido por el mismo método de síntesis. En particular, los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, N-MWCNT, mejoran la dispersión del MoS₂ con respecto a las nanoestructuras de carbon consideradas en esta investigación, esta mejora se atribuye al dopaje con nitrógeno de los nanotubos de carbono.

Las propiedades electrocatalíticas del nanocomposito MoS₂@N-MWCNT sintetizados en una sola etapa hacia la HER en medio ácido son superiores con respecto al nanocomposito sintetizado sobre los MWCNT y las NECs, y con respecto a aquellos electrodos preparados por mezcla mecánica de fase activa/soporte, al registrarse una disminución de sobrepotencial y un aumento de corriente. Adicionalmente, el nanocomposito MoS₂@M-MWCNT demuestrara una mejor actividad electrocatalítica con respecto a materiales similares (MoS₂/rGO) reportados en la literatura ya que se obtuvo un sobrepotencial menor para la HER (63 mV vs. 117 mV). La mejora de las propiedades electrocatalíticas se asocia principalmente a la dispersión y tamaño de partícula de la fase activa alcanzada por el método de síntesis propuesto en esta investigación. Además, se considera que la actividad electrocatalítica de los nanocompositos es independiente de la presencia de residuos de precursor y/o especies intermediarias del proceso de síntesis, aunque es necesaria una mayor investigación al respecto.

La adición de una pequeña cantidad Pt (~ 5 % en peso) en la síntesis de los nanocompositos MoS₂@N-MWCNT mejora su actividad electrocatalítica hacia la HER ya que el sobrepotencial disminuyó con respecto al registrado por el MoS₂@N-MWCNT sin Pt (43 mV vs. 63 mV). Asimismo, el nanocomposito MoS₂-Pt@N-MWCNT es lo suficientemente estable en presencia de HBr con respecto a electrodos de Pt/C en una región de potencial donde se favorece la HER, lo que se quería comprobar en esta investigación.

Así, la mejora en las propiedades electrocatalíticas y estabilidad del MoS₂@N-MWCNT con una pequeña adición de Pt es una opción viable como electrocatalizador-soporte en una sola etapa de síntesis para la HER con la ventaja de una considerable disminución de costo asociados al diseño de electrodos en comparación con el uso de Pt como electrocatalizador.

Finalmente, el estudio de las propiedades electrocatalíticas del MoS₂-Pt@N-MWCNT hacia la reacción de oxidación de hidrógeno (HOR) no fue exitoso debido, principalmente, a las

complicaciones experimentales por el uso de H_2 gaseoso, por ello, que no es posible asegurar que el material sea una alternativa viable para el diseño de electrodos de H_2 para una batería de H_2 - Br_2 . Sin embargo, el nanocomposito MoS_2 -Pt@N-MWCNT presenta una gran área de oportunidad para ser empleado como electrocatalizador donde la HER es una reacción importante, por ejemplo, en el diseño de electrolizadores de agua tipo PEM.

8.2. Perspectivas.

Optimizar la síntesis final propuesta al incluir un paso adicional de lavado con el fin de remover el precursor o intermediarios.

Una posible alternativa de análisis para corroborar los resultados anteriores, sería la caracterización por XPS para conocer la forma de unión entre MoS_2 . Además de la interacción entre MoS_2 y Na_2MoO_4 y su posible función en la actividad general del material.

Es establecer condiciones experimentales óptimas para el estudio de HOR ya que implica el uso de H_2 gaseoso lo que complica su evaluación.

Analizar y probar el material que mejor resultados presentó en un prototipo de batería híbrida de H_2 - Br_2 para obtener parámetros de celda completa como curvas de potencia, entre otras.

Realizar un estudio más profundo sobre la actividad que presentan los materiales sintetizados para la reacción oxidación de H_2 .

Proponer un mecanismo de síntesis para la formación de los nanomateriales de MoS_2 .

Referencias.

1. Cebulla F, Haas J, Eichman J, Nowak W, Mancarella P. How much electrical energy storage do we need? A synthesis for the U.S., Europe, and Germany. *J Clean Prod.* abril de 2018;181:449-59.
2. Xu Q, Ji YN, Qin LY, Leung PK, Qiao F, Li YS, et al. Evaluation of redox flow batteries goes beyond round-trip efficiency: A technical review. *J Energy Storage.* abril de 2018;16:108-15.
3. Gandomi YA, Aaron DS, Houser JR, Daugherty MC, Clement JT, Pezeshki AM, et al. Critical Review—Experimental Diagnostics and Material Characterization Techniques Used on Redox Flow Batteries. *J Electrochem Soc.* 2018;165(5):A970-1010.
4. Aneke M, Wang M. Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review. *Appl Energy.* octubre de 2016;179:350-77.
5. Zhang H, Li X, Zhang J, editores. Redox flow batteries: fundamentals and applications. Boca Raton: Taylor & Francis, CRC Press; 2018. (Electrochemical energy storage and conversion).
6. Alkire RC, Bartlett PN, Lipowski J, editores. Electrochemistry of carbon electrodes. Weinheim: Wiley-VCH-Verl; 2015. 449 p. (Advances in electrochemical science and engineering).
7. Krishna M, Fraser EJ, Wills RGA, Walsh FC. Developments in soluble lead flow batteries and remaining challenges: An illustrated review. *J Energy Storage.* febrero de 2018;15:69-90.
8. Perry ML, Weber AZ. Advanced Redox-Flow Batteries: A Perspective. *J Electrochem Soc.* 2016;163(1):A5064-7.
9. Skyllas-Kazacos M, Chakrabarti MH, Hajimolana SA, Mjalli FS, Saleem M. Progress in Flow Battery Research and Development. *J Electrochem Soc.* 2011;158(8):R55.
10. Pan F, Wang Q. Redox Species of Redox Flow Batteries: A Review. *Molecules.* 18 de noviembre de 2015;20(12):20499-517.
11. Cho KT, Tucker MC, Weber AZ. A Review of Hydrogen/Halogen Flow Cells. *Energy Technol.* junio de 2016;4(6):655-78.
12. Masud J, Van Nguyen T, Singh N, McFarland E, Ikenberry M, Hohn K, et al. A RhxSy/C Catalyst for the Hydrogen Oxidation and Hydrogen Evolution Reactions in HBr. *J Electrochem Soc.* 10 de febrero de 2015;162(4):F455-62.
13. Oh K, Weber AZ, Ju H. Study of bromine species crossover in H₂/Br₂ redox flow batteries. *Int J Hydrog Energy.* febrero de 2017;42(6):3753-66.
14. Yarlagadda V, Dowd RP, Park JW, Pintauro PN, Van Nguyen T. A Comprehensive Study of an Acid-Based Reversible H₂-Br₂ Fuel Cell System. *J Electrochem Soc.* 6 de junio de 2015;162(8):F919-26.
15. Yarlagadda V, Lin G, Chong PY, Van Nguyen T. High Surface Area Carbon Electrodes for Bromine Reactions in H₂ -Br₂ Fuel Cells. *J Electrochem Soc.* 2016;163(1):A5126-33.

16. Benck JD, Hellstern TR, Kibsgaard J, Chakthranont P, Jaramillo TF. Catalyzing the Hydrogen Evolution Reaction (HER) with Molybdenum Sulfide Nanomaterials. *ACS Catal.* 7 de noviembre de 2014;4(11):3957-71.
17. Kim KJ, Park M-S, Kim Y-J, Kim JH, Dou SX, Skyllas-Kazacos M. A technology review of electrodes and reaction mechanisms in vanadium redox flow batteries. *J Mater Chem A.* 2015;3(33):16913-33.
18. Li Y, Wang H, Xie L, Liang Y, Hong G, Dai H. MoS₂ Nanoparticles Grown on Graphene: An Advanced Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *J Am Chem Soc.* 18 de mayo de 2011;133(19):7296-9.
19. Yan X, Sun J, Gao L, Zheng W, Dai Y, Ruan X, et al. A novel long-side-chain sulfonated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) membrane for vanadium redox flow battery. *Int J Hydrog Energy.* enero de 2018;43(1):301-10.
20. Lin G, Chong PY, Yarlagadda V, Nguyen TV, Wycisk RJ, Pintauro PN, et al. Advanced Hydrogen-Bromine Flow Batteries with Improved Efficiency, Durability and Cost. *J Electrochem Soc.* 2016;163(1):A5049-56.
21. Klingele M, Moroni R, Vierrath S, Thiele S. Multiscale Tomography-Based Analysis of Polymer Electrolyte Fuel Cells: Towards a Fully Resolved Gas Diffusion Electrode Reconstruction. *J Electrochem Energy Convers Storage.* 19 de septiembre de 2017;15(1):014701.
22. Samad S, Loh KS, Wong WY, Lee TK, Sunarso J, Chong ST, et al. Carbon and non-carbon support materials for platinum-based catalysts in fuel cells. *Int J Hydrog Energy.* abril de 2018;43(16):7823-54.
23. Chinnappan A, Baskar C, Kim H, Ramakrishna S. Carbon nanotube hybrid nanostructures: future generation conducting materials. *J Mater Chem A.* 2016;4(24):9347-61.
24. Cai W, Luo X, Jiang Y, Liu Z, Li J, Ma L, et al. Nitrogen-doped carbon active sites boost the ultra-stable hydrogen evolution reaction on defect-rich MoS₂ nanosheets. *Int J Hydrog Energy.* enero de 2018;43(4):2026-33.
25. Peigney A, Laurent Ch, Flahaut E, Bacsa RR, Rousset A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon.* abril de 2001;39(4):507-14.
26. Song W-J, Park J, Kim DH, Bae S, Kwak M-J, Shin M, et al. Jabuticaba-Inspired Hybrid Carbon Filler/Polymer Electrode for Use in Highly Stretchable Aqueous Li-Ion Batteries. *Adv Energy Mater.* abril de 2018;8(10):1702478.
27. Muñoz-Sandoval E, Cortes-López AJ, Flores-Gómez B, Fajardo-Díaz JL, Sánchez-Salas R, López-Urías F. Carbon sponge-type nanostructures based on coaxial nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes grown by CVD using benzylamine as precursor. *Carbon.* mayo de 2017;115:409-21.
28. Soloveichik GL. Flow Batteries: Current Status and Trends. *Chem Rev.* 28 de octubre de 2015;115(20):11533-58.

29. Livshits V, Ulus A, Peled E. High-power H₂/Br₂ fuel cell. *Electrochem Commun.* agosto de 2006;8(8):1358-62.
30. Cho KT, Albertus P, Battaglia V, Kojic A, Srinivasan V, Weber AZ. Optimization and Analysis of High-Power Hydrogen/Bromine-Flow Batteries for Grid-Scale Energy Storage. *Energy Technol.* octubre de 2013;1(10):596-608.
31. Goor-Dar M, Travitsky N, Peled E. Study of hydrogen redox reactions on platinum nanoparticles in concentrated HBr solutions. *J Power Sources.* enero de 2012;197:111-5.
32. Ivanovskaya A, Singh N, Liu R-F, Kreutzer H, Baltrusaitis J, Van Nguyen T, et al. Transition Metal Sulfide Hydrogen Evolution Catalysts for Hydrobromic Acid Electrolysis. *Langmuir.* 8 de enero de 2013;29(1):480-92.
33. Nguyen TV, Kreutzer H, Yarlagadda V, McFarland E, Singh N. HER/HOR Catalysts for the H₂-Br₂ Fuel Cell System. *ECS Trans.* 3 de mayo de 2013;53(7):75-81.
34. Krishnan U, Kaur M, Singh K, Kumar M, Kumar A. A synoptic review of MoS₂: Synthesis to applications. *Superlattices Microstruct.* abril de 2019;128:274-97.
35. Das S, Kim M, Lee J, Choi W. Synthesis, Properties, and Applications of 2-D Materials: A Comprehensive Review. *Crit Rev Solid State Mater Sci.* 4 de julio de 2014;39(4):231-52.
36. Luo Y, Huang D, Li M, Xiao X, Shi W, Wang M, et al. MoS₂ nanosheet decorated with trace loads of Pt as highly active electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta.* noviembre de 2016;219:187-93.
37. Li D, Li Y, Zhang B, Lui Y, Mooni S, Chen R, et al. Insertion of Platinum Nanoparticles into MoS₂ Nanoflakes for Enhanced Hydrogen Evolution Reaction. *Materials.* 24 de agosto de 2018;11(9):1520.
38. Li J, Kang J, Cai Q, Hong W, Jian C, Liu W, et al. Boosting Hydrogen Evolution Performance of MoS₂ by Band Structure Engineering. *Adv Mater Interfaces.* agosto de 2017;4(16):1700303.
39. Theerthagiri J, Senthil RA, Senthilkumar B, Reddy Polu A, Madhavan J, Ashokkumar M. Recent advances in MoS₂ nanostructured materials for energy and environmental applications – A review. *J Solid State Chem.* agosto de 2017;252:43-71.
40. Bonnie Gersten. Solvothermal Synthesis of Nanoparticles [Internet]. [citado 10 de mayo de 2019]. Disponible en: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/chemfiles/solvothermal-synthesis.html>
41. Bae Y, Seong C-Y, Yoo S, Park S-K, Piao Y. Solvothermal Synthesis of a Molybdenum Disulfide/Reduced Porous Graphene Oxide Nanocomposite as a High-Performance Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Energy Technol.* agosto de 2017;5(8):1200-7.
42. Han X, Tong X, Liu X, Chen A, Wen X, Yang N, et al. Hydrogen Evolution Reaction on Hybrid Catalysts of Vertical MoS₂ Nanosheets and Hydrogenated Graphene. *ACS Catal.* 2 de marzo de 2018;8(3):1828-36.

43. Park S-K, Yu S-H, Woo S, Ha J, Shin J, Sung Y-E, et al. A facile and green strategy for the synthesis of MoS₂ nanospheres with excellent Li-ion storage properties. *CrystEngComm*. 2012;14(24):8323.
44. Tzitzios V, Dimos K, Alhassan SM, Mishra R, Kouloumpis A, Gournis D, et al. Facile MoS₂ Growth on Reduced Graphene-Oxide via Liquid Phase Method. *Front Mater* [Internet]. 2 de julio de 2018 [citado 1 de mayo de 2019];5. Disponible en: <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fmats.2018.00029/full>
45. Murray CB, Kagan CR, Bawendi MG. Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies. *Annu Rev Mater Sci*. agosto de 2000;30(1):545-610.
46. Liu Y, Zhong Q, Chen K, Zhou J, Yang X, Chen W. Morphologies controllable synthesis of MoS₂ by hot-injection method: from quantum dots to nanosheets. *J Mater Sci Mater Electron*. septiembre de 2017;28(18):13633-7.
47. van Embden J, Chesman ASR, Jasieniak JJ. The Heat-Up Synthesis of Colloidal Nanocrystals. *Chem Mater*. 14 de abril de 2015;27(7):2246-85.
48. Mourdikoudis S, Liz-Marzán LM. Oleylamine in Nanoparticle Synthesis. *Chem Mater*. 14 de mayo de 2013;25(9):1465-76.
49. Kwon SG, Piao Y, Park J, Angappane S, Jo Y, Hwang N-M, et al. Kinetics of Monodisperse Iron Oxide Nanocrystal Formation by “Heating-Up” Process. *J Am Chem Soc*. octubre de 2007;129(41):12571-84.
50. Sun W, Li P, Liu X, Shi J, Sun H, Tao Z, et al. Size-controlled MoS₂ nanodots supported on reduced graphene oxide for hydrogen evolution reaction and sodium-ion batteries. *Nano Res*. julio de 2017;10(7):2210-22.
51. Prabhakar Vattikuti SV, Byon C, Venkata Reddy Ch, Venkatesh B, Shim J. Synthesis and structural characterization of MoS₂ nanospheres and nanosheets using solvothermal method. *J Mater Sci*. julio de 2015;50(14):5024-38.
52. Yang L, Zhou W, Lu J, Hou D, Ke Y, Li G, et al. Hierarchical spheres constructed by defect-rich MoS₂/carbon nanosheets for efficient electrocatalytic hydrogen evolution. *Nano Energy*. abril de 2016;22:490-8.
53. Dai X, Li Z, Du K, Sun H, Yang Y, Zhang X, et al. Facile Synthesis of In-Situ Nitrogenated Graphene Decorated by Few-Layer MoS₂ for Hydrogen Evolution Reaction. *Electrochimica Acta*. julio de 2015;171:72-80.
54. Liao L, Zhu J, Bian X, Zhu L, Scanlon MD, Girault HH, et al. MoS₂ Formed on Mesoporous Graphene as a Highly Active Catalyst for Hydrogen Evolution. *Adv Funct Mater*. 13 de noviembre de 2013;23(42):5326-33.

55. Sarkar D, Xie X, Kang J, Zhang H, Liu W, Navarrete J, et al. Functionalization of Transition Metal Dichalcogenides with Metallic Nanoparticles: Implications for Doping and Gas-Sensing. *Nano Lett.* 13 de mayo de 2015;15(5):2852-62.
56. Ren W, Zhang H, Cheng C. Ultrafine Pt nanoparticles decorated MoS₂ nanosheets with significantly improved hydrogen evolution activity. *Electrochimica Acta.* julio de 2017;241:316-22.
57. Yang S-Z, Gong Y, Manchanda P, Zhang Y-Y, Ye G, Chen S, et al. Rhenium-Doped and Stabilized MoS₂ Atomic Layers with Basal-Plane Catalytic Activity. *Adv Mater.* diciembre de 2018;30(51):1803477.
58. Shi L, Ding W, Yang S, He Z, Liu S. Rationally designed MoS₂/protonated g-C₃N₄ nanosheet composites as photocatalysts with an excellent synergistic effect toward photocatalytic degradation of organic pollutants. *J Hazard Mater.* abril de 2018;347:431-41.
59. Xiong Q, Wang Y, Liu P-F, Zheng L-R, Wang G, Yang H-G, et al. Cobalt Covalent Doping in MoS₂ to Induce Bifunctionality of Overall Water Splitting. *Adv Mater.* julio de 2018;30(29):1801450.
60. Cao L, Yang S, Gao W, Liu Z, Gong Y, Ma L, et al. Direct Laser-Patterned Micro-Supercapacitors from Paintable MoS₂ Films. *Small.* 9 de septiembre de 2013;9(17):2905-10.
61. Zhou X, Xu B, Lin Z, Shu D, Ma L. Hydrothermal Synthesis of Flower-Like MoS₂ Nanospheres for Electrochemical Supercapacitors. *J Nanosci Nanotechnol.* 1 de septiembre de 2014;14(9):7250-4.
62. Hu B, Qin X, Asiri AM, Alamry KA, Al-Youbi AO, Sun X. Synthesis of porous tubular C/MoS₂ nanocomposites and their application as a novel electrode material for supercapacitors with excellent cycling stability. *Electrochimica Acta.* junio de 2013;100:24-8.
63. Xie B, Chen Y, Yu M, Sun T, Lu L, Xie T, et al. Hydrothermal synthesis of layered molybdenum sulfide/N-doped graphene hybrid with enhanced supercapacitor performance. *Carbon.* abril de 2016;99:35-42.
64. Guo X, Hou Y, Ren R, Chen J. Temperature-dependent Crystallization of MoS₂ Nanoflakes on Graphene Nanosheets for Electrocatalysis. *Nanoscale Res Lett [Internet].* diciembre de 2017 [citado 24 de noviembre de 2018];12(1). Disponible en: <http://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1186/s11671-017-2248-9>
65. Jiang B, Muddemann T, Kunz U, Silva e Silva LG, Bormann H, Niedermeiser M, et al. Graphite/MnO₂ and MoS₂ Composites Used as Catalysts in the Oxygen Reduction Cathode of Microbial Fuel Cells. *J Electrochem Soc.* 2017;164(14):E519-24.
66. Islam SE, Hang D-R, Chen C-H, Sharma KH. Facile and Cost-Efficient Synthesis of Quasi-0D/2D ZnO/MoS₂ Nanocomposites for Highly Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants and Antibiotics. *Chem - Eur J.* 2 de julio de 2018;24(37):9305-15.

67. Bissett MA, Kinloch IA, Dryfe RAW. Characterization of MoS₂-Graphene Composites for High-Performance Coin Cell Supercapacitors. *ACS Appl Mater Interfaces*. 12 de agosto de 2015;7(31):17388-98.
68. Soon JM, Loh KP. Electrochemical Double-Layer Capacitance of MoS₂ Nanowall Films. *Electrochem Solid-State Lett*. 2007;10(11):A250.
69. Savjani N, Lewis EA, Bissett MA, Brent JR, Dryfe RAW, Haigh SJ, et al. Synthesis of Lateral Size-Controlled Monolayer 1H-MoS₂@Oleylamine as Supercapacitor Electrodes. *Chem Mater*. 26 de enero de 2016;28(2):657-64.
70. Liu Y, Liu J, Li Z, Fan X, Li Y, Zhang F, et al. Exfoliated MoS₂ with porous graphene nanosheets for enhanced electrochemical hydrogen evolution. *Int J Hydrog Energy*. julio de 2018;43(30):13946-52.
71. Muñoz-Sandoval E, Fajardo-Díaz JL, Sánchez-Salas R, Cortés-López AJ, López-Urías F. Two Sprayer CVD Synthesis of Nitrogen-doped Carbon Sponge-type Nanomaterials. *Sci Rep* [Internet]. diciembre de 2018 [citado 8 de diciembre de 2018];8(1). Disponible en: <http://www.nature.com/articles/s41598-018-20079-9>
72. Altavilla C, Sarno M, Ciambelli P. A Novel Wet Chemistry Approach for the Synthesis of Hybrid 2D Free-Floating Single or Multilayer Nanosheets of MS₂@oleylamine (M=Mo, W). *Chem Mater*. 13 de septiembre de 2011;23(17):3879-85.
73. Kumar CSSR, editor. Raman spectroscopy for nanomaterials characterization ; with 11 tables. Berlin: Springer; 2012. 645 p.
74. Goldstein J, Newbury DE, Michael JR, Ritchie NWM, Scott JHJ, Joy DC. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Fourth edition. New York, NY: Springer; 2018. 550 p.
75. Egerton RF. Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM. Second edition. Cham: Springer; 2016. 196 p.
76. Bard AJ, Faulkner LR. Electrochemical methods: fundamentals and applications. 2nd ed. New York: Wiley; 2001. 833 p.
77. Sacco A. Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and application in dye-sensitized solar cells. *Renew Sustain Energy Rev*. noviembre de 2017;79:814-29.
78. Ferrero R, Wu C, Carboni A, Toscani S, De Angelis M, George-Williams H, et al. Low-Cost Battery Monitoring by Converter-Based Electrochemical Impedance Spectroscopy. En: 2017 IEEE International Workshop on Applied Measurements for Power Systems (AMPS) [Internet]. Liverpool, United Kingdom: IEEE; 2017 [citado 13 de junio de 2019]. p. 1-6. Disponible en: <http://ieeexplore.ieee.org/document/8078334/>
79. Braun A, Bärtsch M, Schnyder B, Kötz R, Haas O, Haubold H-G, et al. X-ray scattering and adsorption studies of thermally oxidized glassy carbon. *J Non-Cryst Solids*. diciembre de 1999;260(1-2):1-14.

80. Luz-Lima C, Saraiva GD, Filho AGS, Paraguassu W, Freire PTC, Mendes Filho J. Raman spectroscopy study of Na₂MoO₄·2H₂O and Na₂MoO₄ under hydrostatic pressure. *J Raman Spectrosc.* 15 de septiembre de 2009;41(5):576-81.
81. Li H, Zhang Q, Yap CCR, Tay BK, Edwin THT, Olivier A, et al. From Bulk to Monolayer MoS₂: Evolution of Raman Scattering. *Adv Funct Mater.* 10 de abril de 2012;22(7):1385-90.
82. Bertrand PA. Surface-phonon dispersion of MoS₂. *Phys Rev B.* 15 de septiembre de 1991;44(11):5745-9.
83. Guo J, Liu C, Sun Y, Sun J, Zhang W, Si T, et al. N-doped MoS₂ nanosheets with exposed edges realizing robust electrochemical hydrogen evolution. *J Solid State Chem.* julio de 2018;263:84-7.
84. Kovič A, Mrzel A, Ravnik J, Šturm S, Vilfan M. Surface decoration of MoSI nanowires and MoS₂ multi-wall nanotubes and platinum nanoparticle encapsulation. *Mater Lett.* noviembre de 2015;159:333-6.
85. Salazar N, Schmidt SB, Lauritsen JV. Adsorption of nitrogenous inhibitor molecules on MoS₂ and CoMoS hydrodesulfurization catalysts particles investigated by scanning tunneling microscopy. *J Catal.* febrero de 2019;370:232-40.
86. Doña Rodríguez JM, Herrera Melián JA, Pérez Peña J. Determination of the Real Surface Area of Pt Electrodes by Hydrogen Adsorption Using Cyclic Voltammetry. *J Chem Educ.* septiembre de 2000;77(9):1195.
87. Hou D, Zhou W, Liu X, Zhou K, Xie J, Li G, et al. Pt nanoparticles/MoS₂ nanosheets/carbon fibers as efficient catalyst for the hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta.* junio de 2015;166:26-31.
88. Afanasiev P. On the interpretation of temperature programmed reduction patterns of transition metals sulphides. *Appl Catal Gen.* abril de 2006;303(1):110-5.
89. Baubet B, Devers E, Hugon A, Leclerc E, Afanasiev P. The influence of MoS₂ slab 2D morphology and edge state on the properties of alumina-supported molybdenum sulfide catalysts. *Appl Catal Gen.* octubre de 2014;487:72-81.
90. Eswaramoorthi I, Sundaramurthy V, Das N, Dalai AK, Adjaye J. Application of multi-walled carbon nanotubes as efficient support to NiMo hydrotreating catalyst. *Appl Catal Gen.* mayo de 2008;339(2):187-95.
91. Afanasiev P. The influence of reducing and sulfiding conditions on the properties of unsupported MoS₂-based catalysts. *J Catal.* 5 de febrero de 2010;269(2):269-80.

Anexos

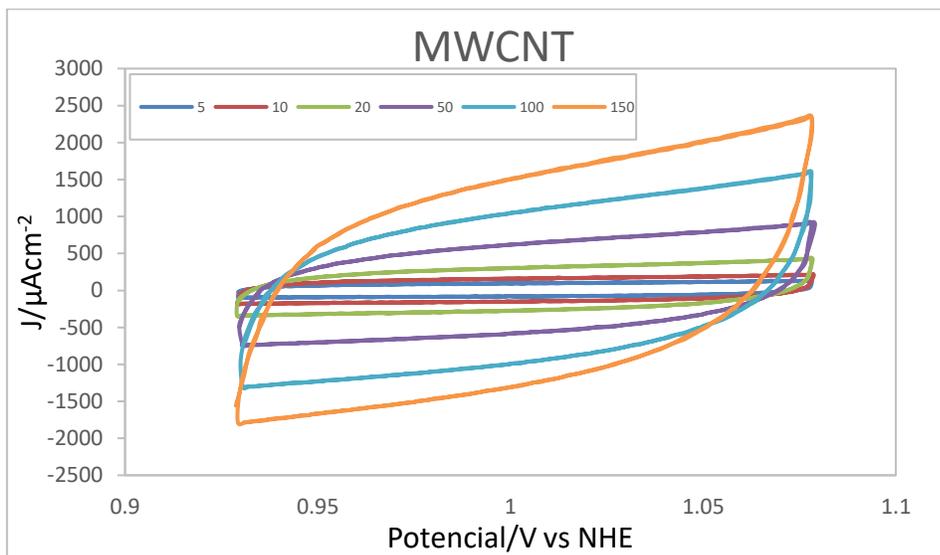


Figura 74 CVs de los nanotubos de pared múltiple de carbón a diferentes velocidades de barrido (5, 10, 20, 50, 100, 150mV/s) para la determinación de la capacitancia.

Se realizaron CVs de los nanotubos multipared de carbón, seleccionando una región no faradaica para el barrido de potencial, en este caso se eligió desde 0.25V a 0.4V vs Hg/Hg₂SO₄/ 0.5M H₂SO₄ Sat (-0.68V vs NHE) a velocidades de 5, 10, 20, 50, 100 y 150mV/s. Se puede observar un aumento proporcional de la corriente a medida que la velocidad de barrido aumenta. En este caso la corriente máxima obtenida fue de casi 2500 μAcm^{-2} .

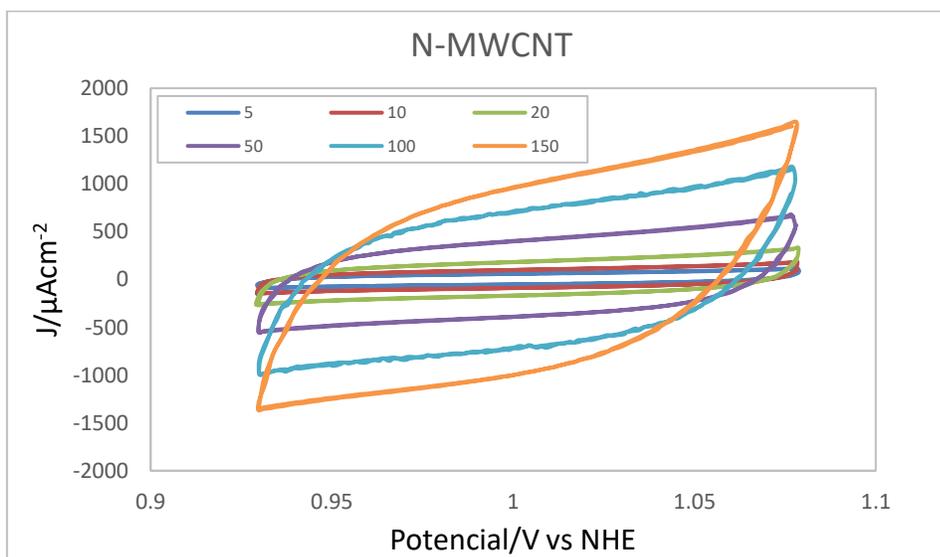


Figura 75 CVs de los nanotubos de pared múltiple de carbón dopados con nitrógeno a diferentes velocidades de barrido (5, 10, 20, 50, 100, 150mV/s) para la determinación de la capacitancia.

Se realizaron CVs de los nanotubos multipared de carbón dopados con nitrógeno, seleccionando una región no faradaica para el barrido de potencial, en este caso se eligió desde 0.25V a 0.4V vs Hg/Hg₂SO₄/ 0.5M H₂SO₄ Sat (-0.68V vs NHE) a velocidades de 5, 10, 20, 50, 100 y 150mV/s. Se puede observar un aumento proporcional de la corriente a medida que la velocidad de barrido aumenta. En este caso la corriente máxima obtenida fue de casi 1600 μ Acm⁻².

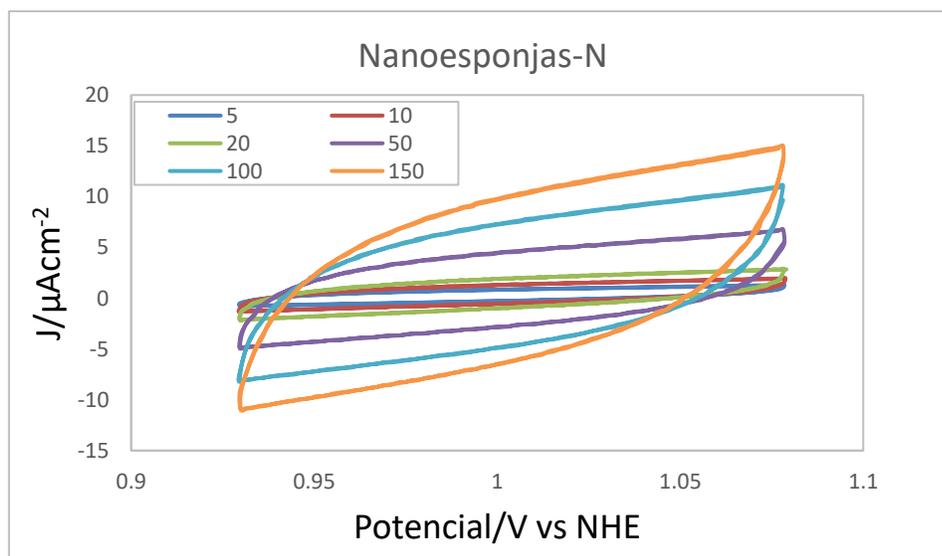


Figura 76 CVs de las nanoesponjas de carbón dopadas con nitrógeno a diferentes velocidades de barrido (5, 10, 20, 50, 100, 150mV/s) para la determinación de la capacitancia.

Se realizaron CVs de los nanoesponjas de carbón, seleccionando una región no faradaica para el barrido de potencial, en este caso se eligió desde 0.25V a 0.4V vs Hg/Hg₂SO₄/ 0.5M H₂SO₄ Sat (-0.68V vs NHE) a velocidades de 5, 10, 20, 50, 100 y 150mV/s. Se puede observar un aumento proporcional de la corriente a medida que la velocidad de barrido aumenta. En este caso la corriente máxima obtenida fue de casi 15 μ Acm⁻².

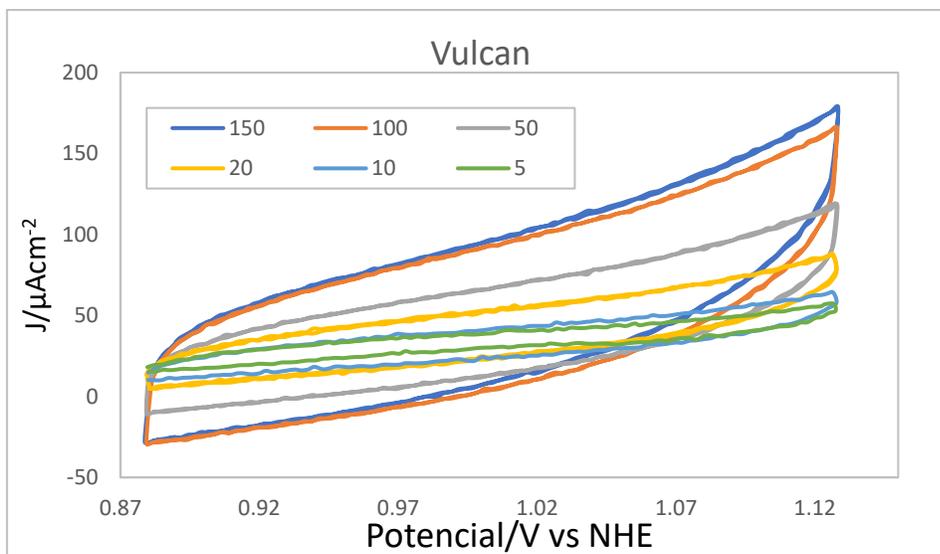


Figura 77 CVs del carbón vulcan a diferentes velocidades de barrido (5, 10, 20, 50, 100, 150mV/s) para la determinación de la capacitancia.

Se realizaron CVs de los nanotubos multipared de carbón, seleccionando una región no faradaica para el barrido de potencial, en este caso se eligió desde 0.25V a 0.4V vs Hg/Hg₂SO₄/ 0.5M H₂SO₄ Sat (-0.68V vs NHE) a velocidades de 5, 10, 20, 50, 100 y 150mV/s. Se puede observar un aumento proporcional de la corriente a medida que la velocidad de barrido aumenta. En este caso la corriente máxima obtenida fue de casi 150 μAcm^{-2} .

Producción Académica



El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, y el
Consejo Zacatecano de Ciencia, Tecnología e Innovación

otorgan el presente:

RECONOCIMIENTO

a:

**Juan Daniel Frías Hernández, Alejandra de la Rosa Gómez, Nicté
Julieta Pérez Viramontes, Sergio Miguel Durón Torres, María Luisa
García Betancourt, Ismailia Leilani Escalante García**

Por su valiosa participación en la exposición de carteles
Ciencia y Técnica en Zacatecas 2018 con el cartel:

**SÍNTESIS EN UN SOLO PASO DE NANOPARTÍCULAS DE
MoS₂ SOBRE NANOESTRUCTURAS DE CARBÓN PARA
ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA EN BATERÍAS DE FLUJO**

en el marco de la



Dr. Agustín Enciso Muñoz

Director General del
Consejo Zacatecano de Ciencia, Tecnología e Innovación.



**La Academia Nacional de Ciencias Ambientales
y la Universidad Autónoma de Zacatecas
Francisco García Salinas
a través de
la Unidad Académica de Ciencias de la Tierra
y la Licenciatura en Ciencias Ambientales**

Otorgan la presente

CONSTANCIA

A: Alejandra de la Rosa Gómez, Nicté Julieta Pérez Viramontes, Sergio Miguel Durón Torres, María Luisa García Betancourt, Ismailia Leilani Escalante García.

Por: Su participación con el Cartel: "ELECTRODOS DE HIDRÓGENO CON NANOPARTÍCULAS DE MoS₂/C PARA ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA EN BATERIAS DE FLUJO" en el marco del XVII Congreso Internacional y XXVIII Congreso Nacional de Ciencias

Zacatecas, Zac, 15 de junio de 2018

Dr. Alberto Pereira Corona
Presidente ANCA

Dr. Santiago Valle Rodríguez
Secretario ANCA
Coordinador General Congreso 2018





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
ZACATECAS
"Francisco García Salinas"



LA UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS QUÍMICAS

FOLIO: 4152



**OTORGA LA PRESENTE
CONSTANCIA**

*1^{er} Encuentro
Nacional*
DE INVESTIGACIÓN EN
CIENCIAS QUÍMICAS

A:

ALEJANDRA DE LA ROSA GÓMEZ, ISMAILIA LEILANI ESCALANTE GARCÍA, NICTÉ JULIETA PÉREZ VIRAMONTES, SERGIO MIGUEL DURÓN TORRES Y MARÍA LUISA GARCÍA BETANCOURT



Por su participación en la presentación del trabajo en la modalidad Oral:

"SÍNTESIS EN UN SOLO PASO DE NANOPARTÍCULAS DE MOS_2 SOBRE NANOESTRUCTURAS DE CARBÓN PARA ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA EN BATERÍAS DE FLUJO"

en las "XI Jornadas y 1er Encuentro Nacional de Investigación en
Ciencias Químicas", del 29 al 31 de Agosto del 2018
con un Valor Curricular de 10 horas

Zacatecas, Zac., 29 de Agosto de 2018

Jorge Luis Ayala Liján
Dh. Jorge Luis Ayala Liján
Director UACQ



"APLICANDO
LAS CIENCIAS QUÍMICAS
EN ZACATECAS"