

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO VERDE MEDIANTE EL
DESARROLLO DE ELECTROCATALIZADORES DE CARBURO DE
TUNGSTENO (c-WC) POR MAGNETRON SPUTTERING
MODIFICADO”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN
CIENCIAS EN QUÍMICA

ELABORADA POR:

OFELIA MARILÚ ARIAS PINEDO

ASESORA:

DRA. ANGÉLICA MARÍA BAENA MONCADA

CO-ASESOR:

DR. ELVIS OSWALDO LÓPEZ MEZA

LIMA – PERÚ

2024

Dedicatoria
A Manuel Andrés

Agradecimientos

Quiero expresar mi profundo agradecimiento a todas aquellas personas que han sido fundamentales en mi camino hasta este momento. En primer lugar, agradezco a Dios por darme la fortaleza necesaria para superar los obstáculos que se han presentado en mi trayectoria.

Agradezco especialmente a Andrés, quien ha sido un pilar fundamental en mi vida, así como a mis amigos y familiares, quienes siempre me han brindado su aliento y apoyo incondicional a lo largo de mi carrera.

No puedo dejar de mencionar el invaluable respaldo que he recibido de mis compañeros del GIEA y el CBPF. Su constante apoyo y colaboración han sido determinantes en el desarrollo de este trabajo.

Agradezco sinceramente a todos los profesores que han compartido su conocimiento conmigo desde el inicio de mi formación hasta el día de hoy: Dr. Adolfo La Rosa Toro, Dra. Ivonne Monje, Dr. Gabriel Planes. También deseo expresar mi gratitud a los colaboradores que me han brindado su apoyo durante mi pasantía al Dr. Alexandre Mello, Dra. Raquel Checca y mi Co-asesor Dr. Elvis López del Centro Brasileño de Investigaciones Físicas (CBPF).

Un agradecimiento especial va dirigido a mi asesora Angélica Baena, quien no solo me ha brindado su confianza, apoyo y conocimiento, sino también su paciencia y esfuerzo. Su guía ha sido fundamental para sacar adelante este trabajo.

Por último, pero no menos importante, quiero reconocer el sacrificio y el amor incondicional de mis amados padres, Juan y Belmira. Gracias por su incansable esfuerzo para brindarme educación y por inculcarme siempre el valor de seguir adelante a pesar de las adversidades.

Resumen

La creciente amenaza del cambio climático, derivado principalmente de la combustión de combustibles fósiles, ha intensificado la búsqueda de fuentes energéticas carbono-cero. El hidrógeno (H_2) verde ha surgido como una alternativa prometedora, capaz de evitar la emisión anual de 830 millones de toneladas de CO_2 , según la Agencia Internacional de Energía (AIE). A pesar de sus beneficios, la producción de hidrógeno verde se ve obstaculizada por el elevado costo y escasez de platino, un catalizador esencial. En ese contexto, se busca nuevos electrodos para la producción de hidrógeno. Los carburos de tungsteno (WCs) se destacan como catalizadores no nobles rentables y eficientes en la reacción de evolución de hidrógeno (HER). Sin embargo, su método de obtención tradicional resulta en materiales con baja cristalinidad. El uso de la técnica magnetron sputtering modificado ofrece una solución al proporcionar materiales cristalinos de alta pureza a bajas temperaturas.

En este estudio, se desarrollaron nuevos catalizadores en forma de películas planas nanoestructuradas y cristalinas de carburo de tungsteno cúbico (c-WC) para la reacción de evolución de hidrógeno (HER), empleando un sistema modificado de *magnetron sputtering* (MS). Esta metodología de síntesis permitió obtener materiales de alta pureza con una nanocristalinidad superior al 94% a temperatura ambiente, caracterizados por una densidad elevada de fallas de apilamiento y defectos gemelos. Se llevó a cabo una exhaustiva caracterización mediante técnicas fisicoquímicas, morfológicas. Además, se evaluó sus propiedades electroquímicas, las cuales indican que el filme c-WC muestra una pendiente de Tafel de 85 mV dec^{-1} , también exhibe una elevada área superficial electroquímica que se incrementa en un factor de 80 en comparación con la geométrica y un potencial de inicio entre -50 y -90 mV respecto a RHE, así como una significativa cantidad de sitios activos, atribuibles a las fallas de apilamiento y defectos gemelos en su estructura.

Palabras clave: *Magnetron Sputtering*, carburo de tungsteno, catalizadores, reacción de evolución de hidrógeno.

Abstract

The growing threat of climate change, mainly derived from the combustion of fossil fuels, has intensified the search for carbon-zero energy sources. Green hydrogen (H_2) has emerged as a promising alternative capable of avoiding the annual emission of 830 million tons of CO_2 , according to the International Energy Agency (IEA). Despite its benefits, the production of green hydrogen is hindered by the high cost and scarcity of platinum, an essential catalyst. In this context, new electrodes for hydrogen production are sought. Tungsten carbides (WCs) stand out as cost-effective and efficient non-noble catalysts in the hydrogen evolution reaction (HER). However, their traditional synthesis method results in materials with low crystallinity. The use of modified magnetron sputtering technique offers a solution by providing highly pure crystalline materials at low temperatures.

In this study, new catalysts in the form of nanostructured and crystalline cubic tungsten carbide (c-WC) flat films for the HER were developed using a modified magnetron sputtering system. This synthesis methodology allowed obtaining high-purity materials with a nanocrystallinity exceeding 94% at room temperature, characterized by a high density of stacking faults and twin defects. Comprehensive characterization was carried out using physicochemical and morphological techniques. Additionally, their electrochemical properties were evaluated, indicating that the c-WC film shows a Tafel slope of 85 mV dec⁻¹, also exhibiting a high electrochemical surface area increased by a factor of 80 compared to the geometric area and an onset potential between -50 and -90 mV vs RHE, as well as a significant number of active sites, attributable to stacking faults and twin defects in its structure.

Keywords: Magnetron Sputtering, tungsten carbide, catalysts, hydrogen evolution reaction.

Índice de contenido	Página
Agradecimientos	iii
Resumen	iv
Abstract	v
Capítulo I. Introducción	1
1.1. Descripción del problema	1
1.2. Justificación	2
1.3. Objetivo general	3
1.3.1. Objetivos específicos	3
1.3.2. Objetivos específicos	3
1.4. Estado del arte	4
Capítulo II. Marco teórico	12
2.1. Hidrógeno como combustible	12
2.2. Métodos de producción de H ₂	12
2.3. H ₂ verde	14
2.4. Catalizadores para la HER	17
2.5. Carburos	19
2.6. Carburos de Tungsteno	19
2.7. Magnetron Sputtering (MS)	21
2.7.1. Sistemas de RAMS (Radio Frequency Right Angle Magnetron Sputtering)	22
Capítulo III. Parte Experimental	24
3.1. Materiales	24
3.1.1. Equipos	24
3.1.2. Materiales y Reactivos	24
3.2. Desarrollo experimental	25
3.2.1. Montaje del equipo de MS para producir las películas delgadas de WC.	25
3.2.2. Recubrimiento de los materiales	29
3.2.3. Caracterizaciones fisicoquímicas de los materiales de WC sobre diferentes targets.	30
3.2.4. Caracterizaciones electroquímicas de los materiales.	31
Capítulo IV. Resultados y discusiones de resultados	34
4.1. Características de las películas delgadas de WC	34

4.2. Características del WC sobre otros sustratos	45
4.3. Estudios electroquímicos de los materiales de WC sobre Cu	46
4.3.1. Evaluación electroquímica para el electrodo de WC/Cu en forma de placas.	46
4.3.2. Estudio electroquímico materiales de WC en Cu en forma de disco	50
Conclusiones	60
Recomendaciones	61
Referencias	62

Índice de figuras

	Pagina
Figura 1: Métodos de producción de hidrógeno a) a partir de combustibles fósiles y b) de recursos renovables	13
Figura 2: Generación de H ₂ verde	15
Figura 3: Esquema de un electrolizador y una pila de combustible	16
Figura 4: Gráfico de Volcano representando la densidad de corriente de intercambio frente a la energía del enlace M – H para cada superficie metálica a) en medio ácido y b) en medio básico.	18
Figura 5: a) muestra de carburo de tungsteno y b) estructura del WC (tipo NaCl)	20
Figura 6: Equipo de <i>Magnetron Sputtering</i> (der) y esquema de funcionamiento (izq)	22
Figura 7: Esquema del sistema RAMS	23
Figura 8: Imágenes de a) Target de WC, b) WC acoplado al cañón y c) cañón del MS	26
Figura 9: <i>Magnetron Sputtering</i> a) Sistema de RAMS del CBPF y b) imagen de la deposición de WC sobre el sustrato	28
Figura 10: Se muestra a) celda electroquímica, b) electrodo de trabajo y c) electrodos de trabajo utilizados Cu, WC/Cu cuadrado y circular	33
Figura 11: Se muestra a) WC-depositado sobre Si (100), b) Refinamiento previo del padrón de DRX de la película depositada, c) target comercial de WC y d) patrón de DRX para el target de WC	35
Figura 12: Patrón de GIXRD de las películas de WCx depositados sobre Si(100). Todas las películas mostraron la formación de la fase preferencial de WC cúbica	37
Figura 13: Patrón GIXRD y refinamiento Rietveld de película de WC depositada a temperatura ambiente, con un 94 % de c-WC (grupo espacial Fm3m) y un 6% de ε-W ₂ C (grupo espacial P31m)	39
Figura 14: Morfología superficial de la película de WCx: a) Imagen superior mediante electrones secundarios con equipo de haz dual, b)	40

	Morfología revelada por AFM, mostrando granos cristalinos en crecimiento, c) Imagen SEM, d) Sección transversal mediante FIB, e) Representación de la correlación entre superficie escaneada y área superficial en diversas regiones	
Figura 15:	Espectros de XPS de alta-resolución de energía de las películas de WC mostrando los niveles de a) C 1s y b) W 4f	41
Figura 16:	Sección transversal TEM de película de WC: a) Crecimiento columnar y ramificado de la estructura cristalina nanoestructurada, b) Microdefectos como fallos de apilamiento y <i>twins</i> , c) Difracción de electrones en Área 1 y d) Área 2, e) Media rotacional a través de SAED en regiones sin microdefectos	43
Figura 17:	HRTEM mostrando las zonas de organización atómica en la película de WCx y crecimiento orientado de WCx	44
Figura 18:	Película de WC sobre a) Si (100) y b) Cu. GIXRD de la película delgada de WCx depositado sobre diferentes sustratos c) Cu, acero y d) GC, SiO ₂	46
Figura 19:	Comparación de las VC de WC y Cu en H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ .	47
Figura 20:	Se muestra las gráficas de a) LSV para electrodos WC/Cu, Cu y Pt a 5 mV s ⁻¹ y b) pendientes de Tafel para WC/Cu y Cu	48
Figura 21:	Cronopotenciometría para los electrodos de WC/Cu y Cu	49
Figura 22:	Electrodo de Cu, preparado para el estudio de c-WC, a) recubierto con teflón y b) interior del electrodo	50
Figura 23:	CV en la región no-faradaica (OCP ± 20 mV) para medir la capacitancia de doble capa (C _{dl}) y el área superficial electroquímica (ECSA) de a, b) disco de Pt, c, d) placa de Cu, y e, f) muestras de Cu/c-WC en 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄	52
Figura 24:	Perfiles a) VC, b) Nyquist <i>plots</i> , c) LSVs, y D) pendientes Tafel para Pt, Cu, c-WC/Cu en 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	55
Figura 25:	Análisis de Espectros EIS de Electrodos Pt, Cu y Cu/c-WC se registran en OCP vs. RHE de 10 ⁵ a 10 ⁻² Hz medio ácido a) gráficos Nyquist y b) gráficos Bode de fase/módulo	57

Figura 26:	Cronopotenciometría para Cu y c-WC/Cu a -10 mA cm^{-2} por 3 h en $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$	58
Figura 27:	Se investigaron procesos electroquímicos a -10 mA cm^{-2} en $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ para ambos a) el electrodo Cu/c-WC y b) el electrodo Cu	58

Índice de Tablas

Tabla 1:	Catálisis del WC para la HER.	10
Tabla 2:	Materiales de WC obtenidos por MS	11
Tabla 3:	Equipos para utilizar en la síntesis y caracterización de WC	24
Tabla 4:	Condiciones de síntesis para recubrimientos de WC sobre Si (100).	29
Tabla 5:	Condiciones de deposición sobre diferentes sustratos	30
Tabla 6:	Resultados del análisis por XPS en los filmes de WCx	42
Tabla 7:	Resultados de los parámetros de Tafel	49
Tabla 8:	Resumen de la (Cs), (Cdl), (ECSA) (CVs) y e (EIS), factor de rugosidad obtenido por EIS, área geométrica (GA) y área superficial (SA), realizadas en este estudio y comparadas con trabajos previamente reportados.	53
Tabla 9:	Actividad HER de los catalizadores Cu y Cu/c-WC, en contraste con otros materiales nobles y calcogenuros.	59

Abreviaturas

Abreviaciones	Significados
AFM:	Microscopía de fuerza atómica
DC:	Corriente continua
DRX:	Difracción de rayos X
EEDF:	Función de distribución de energía de los electrones
EM:	Resonancia electromagnética
ER:	Energía renovable
GPa:	Gigapascal
MHz:	Mega hertz
MS:	Magnetron sputtering
OCP:	Potencial de circuito abierto
PBI:	Producto interno bruto
pH:	Potencial de hidrógeno
RF:	Radiofrecuencias
SEM:	Microscopía electrónica de barrido
TT:	Tratamiento térmico
WC:	Carburo de tungsteno
XPS:	Espectroscopía de fotoelectrones excitados por rayos X

Capítulo I: Introducción

En este trabajo se tiene como objetivo principal producir catalizadores cristalinos de carburo de tungsteno (WC_x) depositados en diferentes sustratos como cobre, acero inoxidable 304L y carbón mediante el uso de la técnica de *Magnetron Sputtering*. Esta técnica ofrece una deposición nanométrica controlada, con fases cristalinas orientadas, alta pureza y uniformidad de deposición. Con esto, los mejores materiales evaluados para la evolución de Hidrógeno podrían ser usadas para la producción de H_2 verde en un futuro.

1.1. Descripción del problema

Actualmente, se busca obtener fuentes de energía limpias y más amigable con el ambiente, una alternativa es el hidrógeno (H_2) como combustible. Su producción a gran escala más eficiente es mediante procesos catalíticos. El catalizador por excelencia es el Pt, teniendo la desventaja de ser escaso y muy costoso (Yu et al., 2020). Para resolver este problema, se busca diseñar nuevos materiales para el uso como electrodos en la producción de H_2 como es el caso de electrocatalizadores en base a otros metales no nobles, que sean rentables y altamente eficientes (Ang et al., 2019). Los materiales basados en metales no nobles como Carburo de Tungsteno (WC_x), los cuales presentan una excelente resistencia frente a la corrosión, es estable a altas temperaturas, presenta buena conductividad eléctrica y también buenas propiedades mecánicas como dureza, resistencia al desgaste, etc. (Weidman et al., 2012), además muestran propiedades prometedoras para la reacción de evolución de hidrógeno (HER) y son de más bajo costo (Chanda et al., 2024). Por otro lado, dependiendo de la síntesis del WC varia su cristalinidad reduciendo su actividad catalítica, por ende, hay que controlar este método de obtención. En ese sentido, técnicas de síntesis utilizando equipos como el *Magnetron Sputtering* modificado permite obtener recubrimientos cristalinos de materiales complejos a temperatura ambiente (López et al.,

2015; Poladi et al., 2019) y de alta pureza, pero para la síntesis de WC cristalino por esta técnica aún no han sido muy explorados en la literatura. Por lo tanto, se plantea la siguiente interrogante: ¿En qué medida la variación de los parámetros de deposición por la técnica de magnetron sputtering (potencia de radio frecuencia, presión, temperatura del sustrato) influyen en la formación estructural de las películas delgadas de carburos de tungsteno (WC) para su aplicación en producción de hidrógeno verde?

1.2. Justificación

La enorme dependencia de los combustibles fósiles como principal fuente de energía no solo ha causado la contaminación del aire, sino también, ha intensificado el proceso de calentamiento global. Es así como surge la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías que usen combustibles alternativos, que sean renovables y ecoamigables. Entre los diferentes tipos de combustibles que podrían sustituir a los combustibles fósiles, el hidrógeno se considera una de las mejores alternativas, pero a la fecha hay dos limitaciones para masificarlo. El primero, es el almacenamiento y transporte, y el segundo, la producción de hidrógeno (Sapountzi et al., 2017). Actualmente existen tres rutas para la producción industrial de hidrógeno, la reforma de metano, la gasificación de carbón y la electrólisis del agua (Shiva Kumar & Himabindu, 2019). De los tres procesos para la producción de hidrógeno, tanto el proceso de reforma como el de gasificación de carbono no resuelven el problema del calentamiento global, sin embargo, el proceso de electrólisis del agua se muestra como un proceso sostenible para producir hidrógeno. Los electrocatalizadores a base de platino han sido la mejor opción para las reacciones de evolución de hidrógeno debido a su alta actividad catalítica, sin embargo, su alto costo dificulta su uso a gran escala forzando así la búsqueda de nuevos materiales catalíticos de bajo costo y de un rendimiento comparable (Yu et al., 2020).

El desarrollo de nuevos electrocatalizadores basados en metales no-nobles y su estudio electrocatalítico sobre la reacción de evolución de hidrógeno (HER) forman parte del contexto que promueve mejorar las tecnologías a base de H_2 . En el presente trabajo se estudian las propiedades electrocatalíticas del WC obtenidas por MS en la reacción de evolución de hidrógeno.

1.3.Objetivos

1.3.1 Objetivo General

- ✓ Sintetizar y caracterizar materiales basados en carburo de tungsteno de fase cúbica por la técnica de *Magnetron Sputtering* modificado y evaluar su aplicación como electrodo para la producción de hidrógeno.

1.3.2 Objetivos Específicos

- ✓ Optimizar los parámetros como potencia de radio frecuencia, presión del Ar y temperatura del sustrato en la deposición del Carburo de Tungsteno por magnetron sputtering sobre Si (100).
- ✓ Sintetizar catalizadores catódicos basados en carburo de tungsteno sobre diferentes sustratos por la técnica Magnetron Sputtering.
- ✓ Caracterizar fisicoquímica y morfológicamente los catalizadores desarrollados por técnicas como difracción de rayos-X (XRD), espectroscopía de fotoelectrones excitados por rayos-X (XPS), microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS), microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- ✓ Caracterizar electroquímicamente los catalizadores mediante voltamperometría cíclica (VC), voltamperometría de barrido lineal (LSV), espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y cronopotenciometría.

1.4.Estado del arte

Actualmente ocurren desastres naturales debido al cambio climático siendo una carrera contra el tiempo tratar de mitigarlo, gran parte de este problema es potenciado por la quema de combustibles fósiles que emiten gases de efecto invernadero (CO_2 , CO , CH_4 , etc.), además de que son fuentes no renovables (Ta et al., 2022; Usman et al., 2022). Por esto, en la COP 28 realizada en los Emiratos Árabes se invocó a los países a dejar de utilizar combustibles fósiles y lograr llegar al 2050 con cero emisiones de gases de efecto invernadero (El Peruano, 2023). Combustibles como el H_2 , se han puesto en la mira para mitigar la contaminación por combustibles fósiles debido a que no generan gases de efecto invernadero y como productos de reacción se obtiene agua (Germescheidt et al., 2021).

La obtención de H_2 , actualmente en su mayoría es a partir de combustibles fósiles lo cual aún sigue siendo un problema de emisión de CO_2 , por lo tanto, se busca obtener este combustible de manera más limpia y libre de carbono (Hosseini & Wahid, 2016). El H_2 verde, es la manera de obtener este combustible sin emisiones contaminantes y de manera sostenible. El H_2 puede ser producido mediante la electrólisis del agua, que involucra la Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER). Además, esta electrólisis puede ser impulsada por otras fuentes de energías renovables como la energía solar, eólica, entre otras. Por lo tanto, el proceso electrocatalítico es el más eficiente para una producción a gran escala y es respetuoso con el ambiente (Alcalde, 2023; Smink, 2021). No obstante, presenta varias barreras por superar como el almacenamiento y el coste elevado de producción de este combustible, además de poseer limitaciones catódicas para su uso extensivo. Además, el catalizador más usado y eficiente para estos procesos es el Pt, un metal noble escaso y costoso (Kimmel et al., 2012). Por lo tanto, es necesario explorar el diseño de nuevos

materiales que sean abundantes y de bajo costo para ser utilizados como catalizadores para la HER (Martínez Huerta, 2020).

Los compuestos que se basan en metales no nobles y en óxidos de metales de transición (Fe, Co, Ni, Mo, W, etc.) presentan respuestas catalíticas prometedoras para la HER. Por ejemplo, catalizadores a base de disulfuro y carburos de molibdeno (MoS_2 , MoC) son estudiados ampliamente; sin embargo, como materiales masivos (*bulk*), son deficientes para la HER, ya que no poseen una cantidad adecuada de sitios activos y presentan baja conductividad entre capas. Estas desventajas se pueden superar mejorando la morfología y cristalinidad (Chanda et al., 2024). A pesar de esto, el principal desafío radica en sus propiedades semiconductoras, que conllevan a una baja conductividad eléctrica y un elevado sobrepotencial que necesitan ser mejorados para obtener una buena respuesta electroquímica (Yuan et al., 2020).

Así mismo, se ha demostrado que el carburo de tungsteno (WC_x) es un material más abundante y menos costoso en comparación con los metales nobles (Pt, Pd). Además, es altamente resistente a la oxidación y corrosión, es estable a altas temperaturas, presenta buena conductividad eléctrica y también buenas propiedades mecánicas (dureza, resistencia al desgaste, etc.) y tiene diversas fases cristalinas. Estas propiedades del WC permite que se pueda usar como catalizador (Kimmel et al., 2012). Estudios muestran, que electrocatalizadores de $\text{WC}/\text{W}_2\text{C}@C$ tipo nanocables muestra sobrepotenciales bajos de 69 mV y 56 mV a la densidad de corriente catódica de 10 mA cm^{-2} y pequeñas pendientes de Tafel de 52 y 59 mV dec^{-1} en $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ y $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$, respectivamente, los cuales muestran buen desempeño para la HER (L. N. Zhang et al., 2018). Por otro lado, se muestran nanopartículas de WC incrustadas en nanotubos de carbono dopadas con nitrógeno y modificados con cobalto ($\text{WC}/\text{Co}@\text{NCNTs}$), con un sobrepotencial para la HER de de ~ 18

mV y una pendiente de Tafel de 52 mV dec^{-1} en electrolito ácido, $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, siendo muy eficiente (R. Ma et al., 2017). Incluso, han desarrollado electrocatalizadores de WC dopados con nitrógeno soportados en grafeno ($\text{N-W}_2\text{C/WC}$) con sobrepotenciales de 166 mV y 125 mV para lograr una densidad de corriente de 10 mA cm^{-2} y pendientes de Tafel de 60,97 y $62,66 \text{ mV dec}^{-1}$ en $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ y $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$, respectivamente (Deng et al., 2022). Mientras que catalizadores con una heteroestructura tipo $\text{W}_2\text{N/WC}$ exhiben un rendimiento electrocatalítico eficiente y estable hacia la HER a 10 mA cm^{-2} con un sobrepotencial de 148,5 mV en $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ y una pendiente Tafel de $47,4 \text{ mV dec}^{-1}$ (Diao et al., 2020), mientras que el Ni/WC@NC presenta sobrepotenciales de hasta 53 mV a 10 mA cm^{-2} en $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (Y. Y. Ma et al., 2018) y de WC sobre espumas de Cu, denominados Cu@WC , con sobrepotenciales de 92 mV a 10 mA cm^{-2} en $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (Yao et al., 2021). Otros autores reportan, estructuras huecas de WC (h-WC), con sobrepotenciales de 160 mV a -10 mA g^{-1} y pendiente de Tafel de 102 mV dec^{-1} , otro catalizador estudiado fue WC_x dopado con N ($\text{WC}_x/\text{NG-10}$) logra un sobrepotencial de solo 77,82 mV a 10 mA cm^{-2} y una pendiente de Tafel de $45,95 \text{ mV dec}^{-1}$, compuestos de WC_x/C muestran -264 mV de sobrepotencial y una pendiente Tafel de 85 mV dec^{-1} . Adicionalmente, nanopartículas de WC presentan una pendiente de Tafel 84 con un sobrepotencial de -120 mV, todos estos en electrolito de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (Chen et al., 2016; Garcia-Esparza et al., 2013; J. Wang et al., 2017; Y. Wang et al., 2019). Un resumen de estos estudios se muestra en la Tabla 1.

Los materiales de WC pueden ser obtenidos por diferentes métodos de síntesis, esto permite que estos materiales tengan variaciones en su estructura, actividad catalítica y aplicación. Dentro de los métodos comúnmente utilizados se tiene la síntesis hidrotermal (Diao et al., 2020; Y. Y. Ma et al., 2018), reducción a temperatura programada (Meyer et al.,

2015)), síntesis química con temperaturas de hasta 1000 °C (Yang et al., 2019; L. Zhang et al., 2022), electrodeposición (Elkhoshkhany et al., 2017), entre otros. También, mediante técnicas físicas se pueden obtener materiales de WC en formas de películas, el tipo de técnica o método de deposición influye mucho en las propiedades y características del WC_x (He et al., 2021; Soltanahmadi et al., 2019). Por ejemplo, con el método de deposición asistida por polímero modificado consigue sintetizar WC_x como soporte de catalizadores resistentes a la corrosión en celdas de combustibles (Lori et al., 2021). Otros autores también han mostrado que recubrimientos de WC_x y los carburos de bronce/WC entre 85-135 μm de espesor, pueden también ser preparados por la técnica de láser pulsado (Efremenko et al., 2021; Sun et al., 2021). Mediante fusión selectiva por láser (SLM, 220 W, 850 mm s⁻¹) se fabrican materiales de WC_x, con bajos porcentajes de porosidad (0,46%). Esta baja porosidad puede contribuir al soporte de carga, microdureza, resistencia a la tracción y resistencia a altas temperaturas (Nguyen et al., 2018).

Por otra parte, el uso de MS (también llamado de deposición catódica) permite producir películas delgadas de materiales compuestos como, por ejemplo, carburos, nitruros, etc., con propiedades fisicoquímicas y mecánicas especiales en comparación con otras técnicas (López et al., 2015). En el caso de la síntesis de películas delgadas de WC_x por MS, la composición, estructura, morfología y propiedades mecánicas son influenciadas por el material de partida (carbono) (Glechner et al., 2021). Por lo tanto, hay diversas posibilidades para generar películas de WC_x, por ejemplo, un alto exceso de carbono en la capa del material duro puede influenciar el mecanismo de desgaste y sus propiedades tribológicas (Haus et al., 2022) o también si se obtiene recubrimientos WC_x a partir de polvos de WC/Co pueden mostrar una superficie compacta y extremadamente estable mecánicamente (Köhn et al., 2021). Adicionalmente, hay mucha influencia en la relación de carbono-metal con las

propiedades del revestimiento, por lo que es necesario buscar un equilibrio según el uso que se requiera (Mandal, 2021). Algunos autores usan hidrógeno para mejorar la calidad de la adhesión de los WC, esto tiene gran influencia en la mejora de las propiedades de fricción lo cual puede ser usado para recubrir aceros duros y aleaciones de titanio (Makowka et al., 2016). Para Gu y colaboradores, las propiedades de los carburos cementados WC-Co se ven influenciados con el aumento del contenido del carbono en el tamaño medio de los granos y la morfología característica del tipo trigonal truncado (Gu et al., 2014).

Sin embargo, las condiciones de presión de gas Ar, potencia de radiofrecuencia (Rf), temperatura del sustrato y distancia de deposición pueden influir en la estructura cristalina al formar películas mediante MS. Por ejemplo, la obtención de películas delgadas de WC depositadas por MS dual forma W_2C hexagonal, utilizando un sustrato de Si (100) a temperaturas entre 600-800 °C con 3,75 mtorr de Ar y a una distancia de trabajo de 50 mm. La síntesis de WC nanocristalino (β -WC $_{1-x}$, C:42 %) sobre Si (100) se obtuvo variando la presión de Ar entre 2,25-3, con una RF de 1000 W, manteniendo la temperatura del sustrato a 150 °C y una distancia de deposición de 80 mm (Aihaiti et al., 2021; Czyzniewski, 2003a). Asimismo, la síntesis de W_2C hexagonal y β -WC $_{1-x}$ cúbico sobre sustratos de molibdeno y carburo cementado fue realizado a una presión de Ar de 4,5 mtorr, variando la RF entre 150-250 W, la temperatura del sustrato (150-200 °C) y la distancia a 60 mm (Abad et al., 2010). Utilizando RF a 300 W y una distancia del sustrato de 50 mm se obtienen las fases α -WC y β -WC (C> 30%) con una presión de 15 mtorr de Ar entre 100-200 °C de temperatura del sustrato. La variación de la presión a 6,4 mtorr con Rf de 1,1-3,15 W cm⁻² permite obtener la fase cúbica β -WC $_{1-x}$, mientras que con 6 mtorr de Ar y variando el Rf de 300-470 W a una distancia del sustrato de 60 mm se logra una combinación de estructuras α -WC + β -WC (Fuchs et al., 1987; Gouy-Pailler & Pauleau, 1993; Gubisch et al., 2005a; Rincón et al.,

2003). Estudios adicionales indican que el WC tipo core-shell sobre espumas de Cu se obtiene con una distancia de trabajo del sustrato de 150 mm (Yao et al., 2021). De manera simplificada se puede visualizar en la Tabla 2.

Los estudios revisados muestran recubrimientos de WCx amorfos a bajas temperaturas de deposición (temperatura del sustrato < 500 °C), siendo necesario realizar tratamientos térmicos in-situ o ex-situ a elevadas temperaturas (en media de $T \sim 800$ °C) para cristalizar las películas. Pero hacer uso de elevadas temperaturas produce dilataciones diferenciadas entre revestimiento-sustrato, las cuales lleva a desprender el revestimiento del sustrato y quebrar el revestimiento. Para evitar esos problemas, es necesario otras técnicas o accesorios para poder obtener el recubrimiento ideal, lo cual genera complicaciones y encarece su producción. No obstante, este material puede presentar estructuras cristalinas hexagonales (h-WC: WC_x), cúbicas (c-WC: WC_{1-x}), y ortorrómbicas (o-WC: W₂C) (Exner, 1979). Pero, de todos esos trabajos, la fase α -WC es la más producida después de los tratamientos térmicos, seguido de la producción de W₂C, pero la fase pura de β -WC aún no ha sido producida usando estas técnicas de deposición y mucho menos sin uso de tratamientos térmicos en los sustratos (Aihaiti et al., 2021; Czyzniewski, 2003; Glechner et al., 2021; Nematí et al., 2017a). De esta forma, el uso de un instrumento y/o proceso que produzca un recubrimiento fino, bien adherido al sustrato, cristalino del tipo β -WC, pero depositado a temperatura ambiente, resultará en una gran innovación, y al mismo tiempo, una gran oportunidad para reducir los precios de producción para sus diversas aplicaciones. En este trabajo se realiza la síntesis de electrocatalizadores a base de WC eficientes para la HER.

Tabla 1*Catálisis del WC para la HER.*

Material	Electrolito	Sobrepotencial a 10 m A cm ⁻² (mV)	Pendiente Tafel (mV dec ⁻¹)	Referencia
WC/W ₂ C@C	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	69	52	(L. N. Zhang et al., 2018)
	1 mol L ⁻¹ KOH	56	59	
WC/Co@NCNTs	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	~18	52	(R. Ma et al., 2017)
N-W ₂ C/WC	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	166	60,97	(Deng et al., 2022)
	1 mol L ⁻¹ KOH	125	62,66	
W ₂ N/WC	0,1 mol L ⁻¹ KOH	148,5	47,4	(Diao et al., 2020)
Ni/WC@NC	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	53	43,5	(Y. Y. Ma et al., 2018)
Cu@WC	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	92	50,5	(Yao et al., 2021)
h-WC	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	160	102	(Y. Wang et al., 2019)
WxC/NG-10	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	77,82	45,95	(J. Wang et al., 2017)
WCx/C	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	264	85	(L. Ma et al., 2016).
nanopartícula de WC	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	120	84	(Garcia-Esparza et al., 2013).

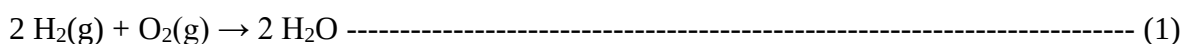
Tabla 2*Materiales de WC obtenidos por MS*

Material	Presión de gas Ar (mtorr)	Rf (W)	T sustrato (°C) insitu	Distancia de trabajo (mm)	Fase cristalina por DRX	Referencia
Películas delgadas W-C sobre Si (100)	3,75	-	600-800	50	hexagonal W ₂ C	(Aihaiti et al., 2021)
WC nanocristalino sobre Si (100)	2,25-3	1000	150	80	β-WC _{1-x} , C:42 %	(Czyzniewski, 2003b)
Nanoestructurados WC/C sobre Si (100)	4,5	150-250	150- 200	100	hexagonal W ₂ C y cúbica β-WC _{1-x}	(Abad et al., 2010)
WC sobre sustratos de molibdeno y carburo cementado	6	300- 470	100-200	60	α-WC+ β-WC	(Fuchs et al., 1987)
Películas delgadas de W y WC sobre carbón vítreo	15	300	-	50	BCC α-WC y β-WC (C> 30%)	(Gouy-Pailler & Pauleau, 1993)
WC capas únicas y multicapas sobre Acero M2 y Si (100)	6	300	320	50	Cúbica WC _{1-x}	(Rincón et al., 2003)
Recubrimientos WC/C multicapa a nanoescala sobre SiO ₂	6,4	1,1-3,15 W cm ⁻²	100-200	50	cúbica β-WC _{1-x}	(Gubisch et al., 2005b)
WC sobre espumas de Cu (CF)	-	-	-	150	Core-shell	(Yao et al., 2021)

Capítulo II: Marco teórico

2.1. Hidrógeno como combustible

El hidrógeno (H) como elemento es el más abundante de la tierra, según la IUPAC este tiene número atómico 1 y configuración electrónica $1s^1$, pero es estable al formar una molécula diatómica H_2 . Este se encuentra en forma de gas normalmente, es incoloro, inodoro e insípido, sin embargo, una de sus propiedades más importantes es que es altamente reactivo (Jolly, 2024). Este gas es altamente inflamable al combinarse con oxígeno, esto da lugar a la siguiente reacción:



El hidrógeno (H_2) tiene la capacidad de unirse al oxígeno para generar calor, ya sea mediante la combustión convencional a través de una llama o mediante la combustión a baja temperatura en calentadores catalíticos. Su principal ventaja radica en su baja masa por unidad de energía producida y en las reducidas cantidades de gases contaminantes que se generan durante su combustión (Baird, 2004).

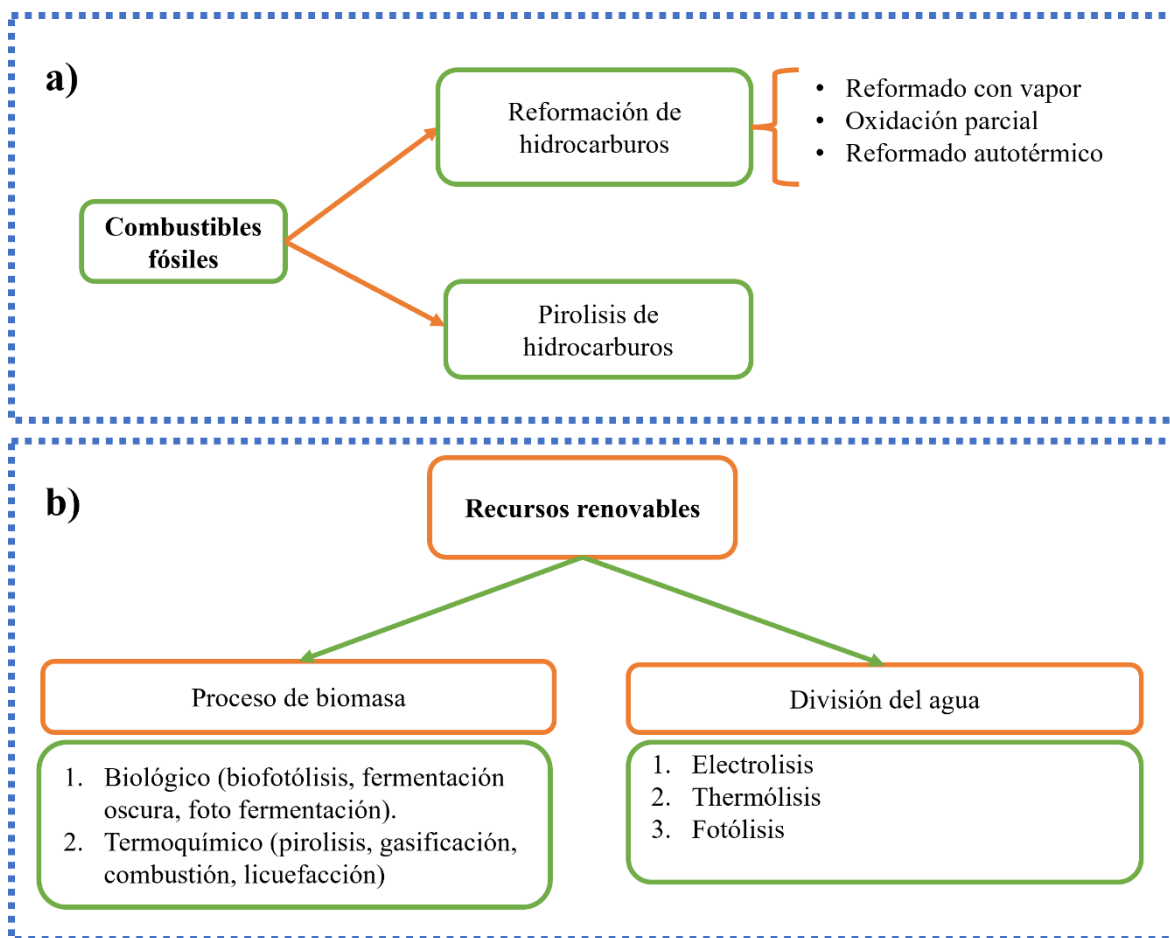
2.2. Métodos de producción de H_2

Durante un largo período, la humanidad ha utilizado el hidrógeno como materia prima en la industria química, metalurgia y como combustible. A pesar de ser uno de los elementos más abundantes en la Tierra, su obtención presenta desafíos, ya que no se encuentra en estado puro en la naturaleza. Por lo tanto, es necesario "fabricarlo", en la búsqueda de esto se han desarrollado distintas rutas de procesos de obtención (Rodríguez Bachiller, 2019), estas se muestran en la Figura 1. La clave para que el hidrógeno sea un combustible limpio y sostenible radica en el método de obtención utilizado. La forma óptima de producirlo sería mediante la electrólisis del agua, aprovechando su presencia en el 70% del planeta. Sin embargo, este proceso suele ser costoso y requiere una gran cantidad de

energía eléctrica, a menudo no proveniente de fuentes renovables, para alimentar los electrolizadores (Iberdrola, 2024; Smink, 2021).

Figura 1

Métodos de producción de hidrógeno a) a partir de combustibles fósiles y b) de recursos renovables.



Nota:1 Diagrama adaptado de (Rodríguez Bachiller, A., 2019)

También, de acuerdo con los métodos de obtención se han clasificado con colores al H₂, esto con el fin de saber su procedencia. Estos son:

- a. Hidrógeno negro:** La gasificación industrial de carbón o biomasa para la producción de hidrógeno implica la reacción de una fuente de carbono con agua u oxígeno en una atmósfera controlada. Este proceso descompone la materia prima en gas de síntesis (H₂, CO) sin generar combustión total.

- b. **Hidrógeno gris:** El hidrógeno se obtiene a través del reformado de gas natural, donde el hidrocarburo se expone a vapor de agua a alta temperatura para producir hidrógeno, aunque con la desventaja de emitir dióxido de carbono (CO_2). Actualmente esta es la forma más utilizada de producción.
- c. **Hidrógeno azul:** La obtención del hidrógeno azul sigue el mismo proceso que el hidrógeno gris, pero se añade la captura posterior del CO_2 emitido, reduciendo así su liberación al medio ambiente. Aunque este método aún no forma parte de las prácticas de producción comunes.
- d. **Hidrógeno verde:** El hidrógeno se obtiene mediante electrólisis, donde el agua (H_2O) se descompone en hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2) mediante electricidad. Si la electricidad proviene de fuentes renovables como energía eólica, solar, geotérmica o hidráulica, se denomina hidrógeno verde. Este tipo es respetuoso con el medio ambiente al no generar emisiones de gases de efecto invernadero.

También hay otros colores, como H_2 marrón producido a partir de lignito, turquesa de la reformación de metano (CH_4), o amarillo de la electrolisis del agua, pero con energía nuclear (Alcalde, 2023; Brooks, 2020; Misión Cavendish, 2024).

2.3. H_2 verde

Como se describió anteriormente para la obtención del H_2 verde, se utilizan energías renovables para realizar la electrolisis del agua. Este proceso se lleva a cabo de manera controlada dentro de un dispositivo llamado electrocatalizador, que consta de dos terminales metálicos, ánodo y cátodo. El ánodo, conectado al terminal positivo de la fuente de poder en corriente continua, y el cátodo, al terminal negativo, realizan la electrólisis al sumergirse en una solución o electrólito bajo una tensión de corriente continua, ver Figura 2. Esta acción produce una reacción electroquímica en la superficie de los electrodos, generando hidrógeno

en el cátodo y oxígeno en el ánodo, de acuerdo con la siguiente reacción general (Givovich et al., 2022; Iberdrola, 2024).

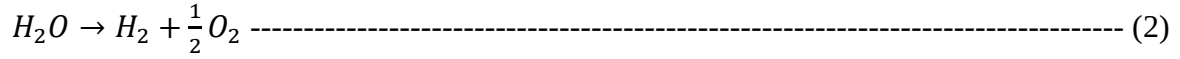
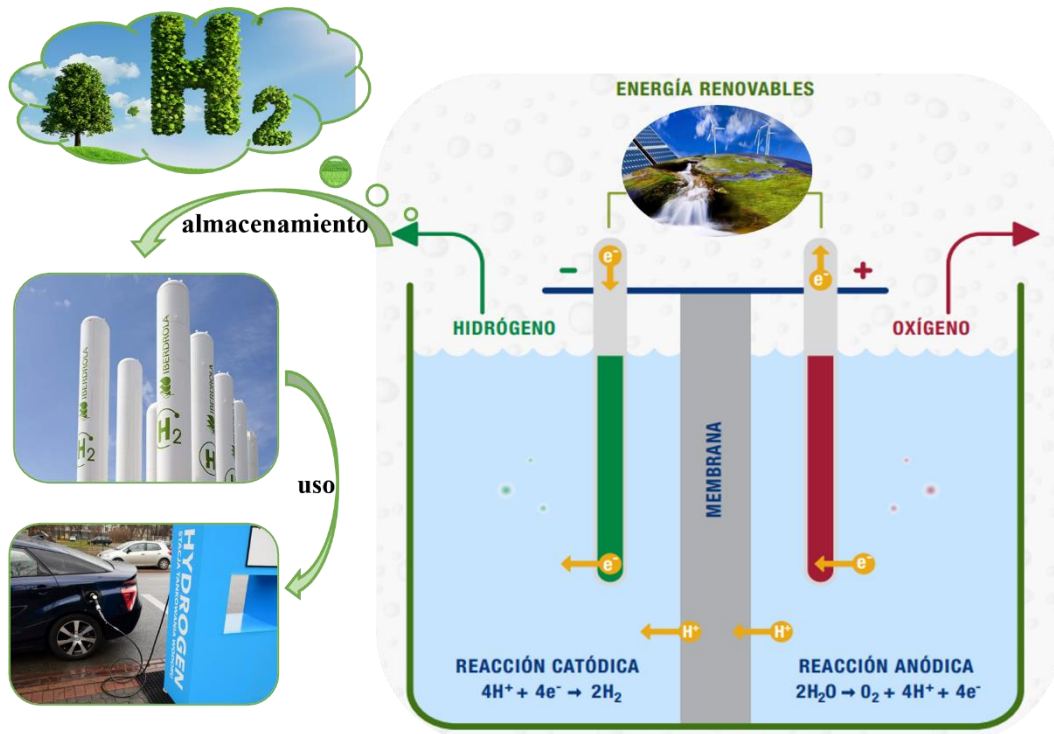


Figura 2

Generación de H_2 verde



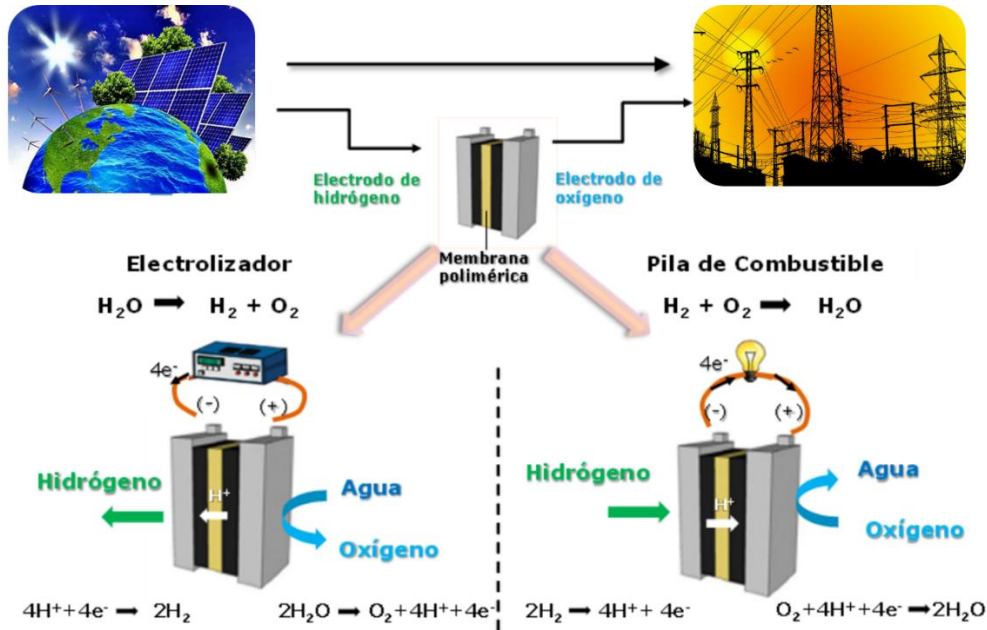
Nota: La figura fue adaptada de (Iberdrola, 2024; Alcalde, 2024)

También, la clave en la producción de H_2 en la electrolisis, está en los materiales utilizados en los electrolizadores, estos deben ser capaces de separar el agua en moléculas de hidrógeno y oxígeno. Estos se componen por electrodos conductores separados por membranas (Iberdrola, 2024). Estos electrodos deben poseer buenas propiedades catalíticas integral y estructural, resistencia a la corrosión, buena conductividad eléctrica, mientras que las membranas deben de tener alta conductividad iónica (Isgró, 2015). No obstante, se debe diferenciar de las pilas de combustibles las cuales usan el H_2 y O_2 para generar agua como se muestra en la reacción (1). Sin embargo, estos pueden estar estrechamente relacionado ya que poseen estructuras similares: electrodos separados por membranas (Martínez Huerta,

2020; Y. Wang et al., 2022). Las representaciones esquemáticas de estos dispositivos se muestran en la Figura 3.

Figura 3

Esquema de un electrolizador y una pila de combustible



Nota: Imagen tomada de (Martínez Huerta, 2020)

Por otro lado, existen diferentes procesos de la electrólisis del agua: electrólisis del agua alcalina (por sus siglas en inglés AWE), electrólisis del agua con membrana de intercambio de protones (PEM), electrólisis del agua con óxidos sólidos (SOE) y Celdas de electrólisis microbiana (MEC), entre otras. Los electrocatalizadores más avanzados para la electrólisis PEM utilizan metales nobles de alta actividad, como Pt/Pd para la reacción de evolución de hidrógeno (HER) en el cátodo e IrO_2/RuO_2 para la reacción de evolución de oxígeno (REA) en el ánodo. Sin embargo, esto eleva el costo de la electrólisis alcalina del agua. Reducir los costos de producción y mantener una alta eficiencia se convierten en desafíos cruciales. Por ende, se han emprendido investigaciones significativas para mejorar los componentes de la electrólisis PEM, y como resultado, esta tecnología está cada vez más

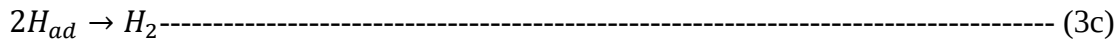
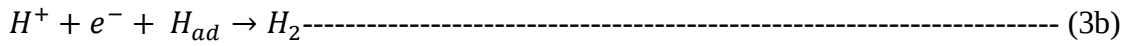
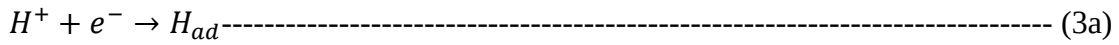
cerca de ingresar a los mercados comerciales (Chi & Yu, 2018; Shiva Kumar & Himabindu, 2019).

En este trabajo nos centraremos en los catalizadores para la HER.

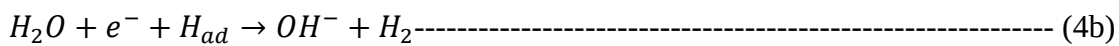
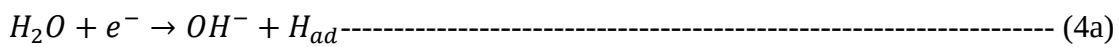
2.4. Catalizadores para la HER

Como se sabe las HER, se produce en el cátodo para producir hidrógeno, sin embargo, en la reacción para transferencia de los $2e^-$, existen diferentes pasos posibles según el medio ácido o básico en el que se desarrolle. Estos son los siguientes:

En el marco del proceso HER, la fase inicial se denomina paso Volmer (3a), caracterizado por la producción de hidrógeno adsorbido en la interfaz del electrodo. Posteriormente, la dinámica de la reacción puede seguir dos sendas: a través del paso Heyrovsky (3b) o del paso Tafel (3c), o ambas, conduciendo a la formación de moléculas de H_2 .



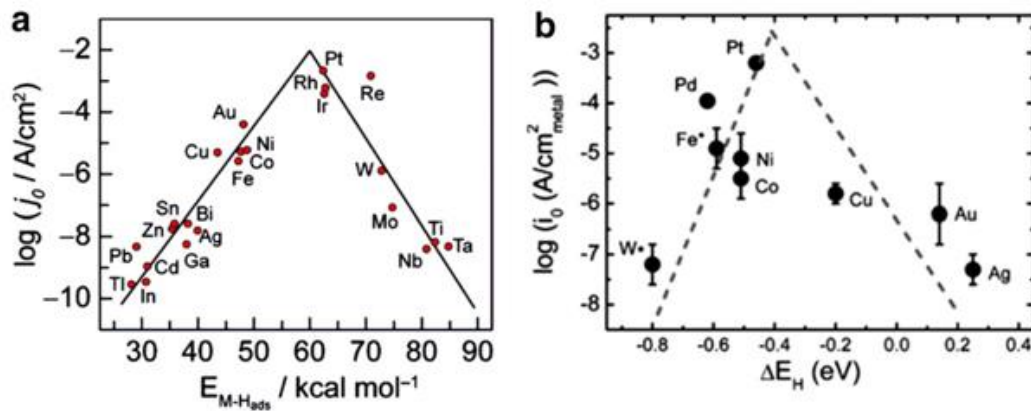
En cambio, en entornos alcalinos, se identifican dos posibles etapas: el paso Volmer (4a) y el paso Heyrovsky (4b). Estas formulaciones adicionales, representadas por las ecuaciones correspondientes, detallan la mecánica subyacente en el proceso bajo condiciones alcalinas, contribuyendo a una comprensión más precisa del mecanismo en juego durante la generación de hidrógeno en dicho contexto (Lasia, 2003; S. Wang et al., 2021).



Las simulaciones teóricas indican que la actividad de desprendimiento de hidrógeno (HER) está vinculada a la adsorción de hidrógeno (H_{ad}). Se acepta que la energía libre de adsorción de hidrógeno (ΔG_H) es crucial como descriptor del material para HER. La curva del volcán, en la Figura 4, compara la actividad de diferentes metales en medios ácidos y alcalinos, mostrando que el Pt destaca como el mejor catalizador para HER en ambos entornos debido a su óptima energía de adsorción de hidrógeno y mayor densidad de corriente de intercambio. Sin embargo, la actividad de HER en medios alcalinos generalmente es inferior a la de medios ácidos (S. Wang et al., 2021).

Figura 4

Gráfico de Volcano representando la densidad de corriente de intercambio frente a la energía del enlace $M-H$ para cada superficie metálica a) en medio ácido y b) en medio básico.



Nota: Esta imagen fue tomada de (S. Wang et al., 2021).

Por otro lado, los electrocatalizadores estándar de platino (Pt) en la electrólisis PEM para la producción de hidrógeno enfrentan desafíos económicos debido a su alto costo. La investigación se centra en disminuir los costos mediante el aumento del rendimiento y la durabilidad de los catalizadores basados en carbono, pero aún persiste la necesidad de reducir la carga de Pt para mejorar la viabilidad económica. Sin embargo, también se ha puesto en la mira a metales no nobles como el molibdeno (Mo) y el tungsteno (W) que exhiben una alta actividad catalítica hacia HER (S. Wang et al., 2021). Estudios destacaron

el MoS₂ nanocristalino, y combinaciones con otros metales, con propiedades sobresalientes, mostrando alta eficiencia en la producción de hidrógeno (Hinnemann et al., 2005; Shiva Kumar & Himabindu, 2019).

De esto, podemos conocer que metales no nobles como el W, pueden ser utilizados como catalizadores para las HER, sin embargo, estos se encuentran formando diversos compuestos: óxidos, nitruros, carburos entre otros. Debido a sus propiedades los carburos son muy interesantes para explorar.

2.5. Carburos

Los carburos son compuestos que se forman a partir de la unión entre el carbono y otro elemento. Estos pueden ser iónicos, covalentes y metálicos (generalmente metales de transición). Mayormente se producen en la forma de recubrimientos para diversas aplicaciones tecnológicas e industriales. El contenido de carburos aumenta notablemente la dureza y disminución de la tenacidad (energía total que absorbe un material antes de alcanzar la ruptura). En la metalurgia, la formación de carburos (especialmente de la fase cristalina hexagonal WC, por ser cerámico) produce regiones que fragilizan la fundición. Si se presentan carburos, la pieza es frágil y al mecanizar se presentan problemas por excesiva dureza y en consecuencia roturas de herramienta de corte (G. & R., 2015).

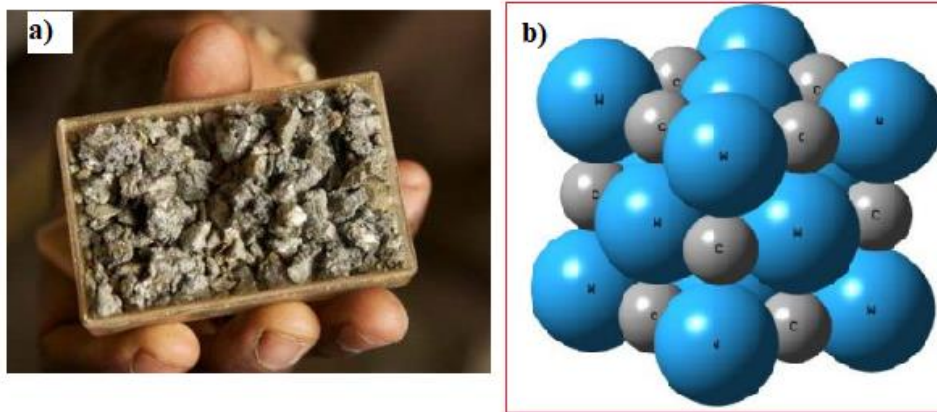
2.6. Carburos de Tungsteno

El carburo de tungsteno (WC_x) es un compuesto químico inorgánico donde la concentración del carbono puede variar entre $0.5 < x < 1.0$ (Fig. 5). En su forma básica es un polvo gris fino, que mayormente se prensa para ser usado en joyería, maquinaria industrial, herramientas y abrasivos. El WC_x es uno de los materiales más utilizados de los llamados “metales duros” (Hester et al., 1960) esto debido a que presenta un módulo de Young de 550 GPa, siendo tres veces más rígido que el acero o el titanio, y tiene una escala de dureza de Mohs de 9 extremadamente versátil, casi tan duro como el diamante (escala de Mohs de 10),

además posee alto punto de fusión y ebullición. Además, es un material muy versátil ya que tiene diferentes formas de estructuras cristalinas que le permite brindar propiedades muy variables según su método de obtención, y también es resistente a la corrosión (Fang et al., 2009; Human & Exner, 1996; H. C. Lee & Gurland, 1978; Tungco, n.d.).

Figura 5

a) Muestra de carburo de tungsteno y b) estructura cristalina del WC (tipo NaCl).



Nota: Estas imágenes fueron adaptadas de (Agudelo Morimitsu, 2011)

El carburo de tungsteno obtenido en grandes cantidades, mayormente son a partir de los polvos de WC que se producen mediante carburación directa de polvo de tungsteno. El material de partida para la producción de polvo de metal W, es trióxido de tungsteno muy puro, ácido tungstico (trióxido hidratado) o para tungstato de amonio (APT). No obstante, este WC comercial obtenido es muy amorfo las partículas son del tamaño micrométrico. Por lo que es necesario, reestructurarlo utilizando otros métodos de síntesis, como el *magnetron sputtering*. Normalmente, el sistema W-C comprende dos estequiometrias do tipo W_2C y WC. Cada una de estas fases presenta varias modificaciones estructurales, las cuales mantienen su estabilidad dentro de rangos particulares de temperatura y concentración (Koc & Kodambaka, 2000; Shen et al., 2010).

2.7. *Magnetron Sputtering (MS)*

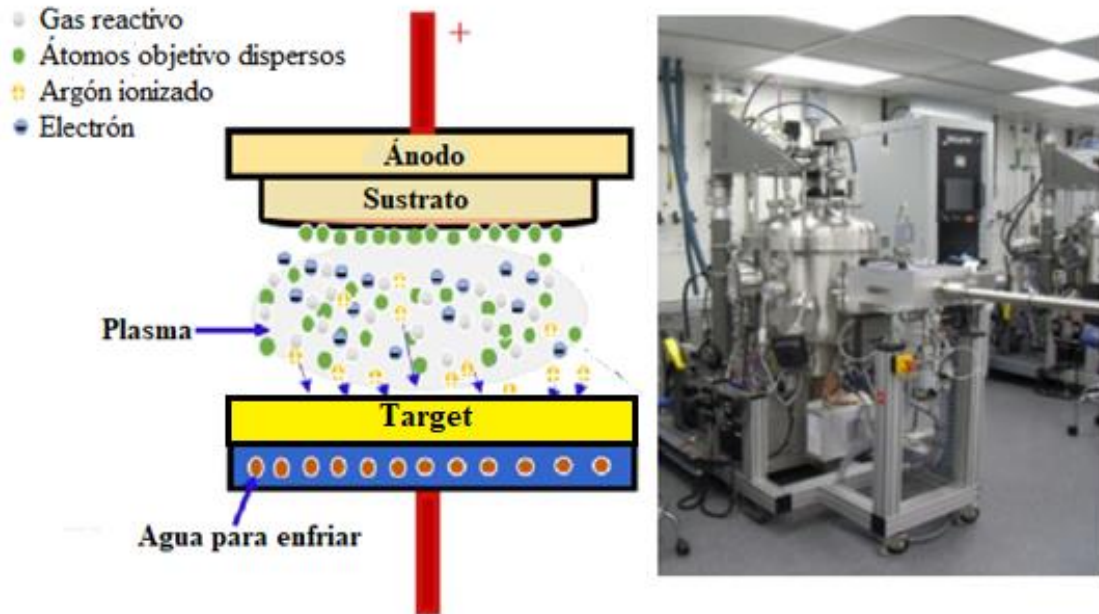
Desde la introducción del magnetrón plano por JS Chapin en 1974, el MS se ha convertido en la tecnología más importante para la deposición de películas delgadas. Hoy ha conquistado todas las ramas industriales que necesitan recubrimientos de alta calidad para la realización de nuevos productos o la mejora de los existentes. El MS combina las ventajas de la deposición económica incluso en áreas grandes y la capacidad de recubrir sustratos plásticos muy sensibles a la temperatura. Los ejemplos incluyen revestimientos duros resistentes al desgaste, revestimientos de baja fricción, revestimientos resistentes a la corrosión, revestimientos decorativos y revestimientos con propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas específicas (Bräuer et al., 2010; Fang et al., 2009).

El *magnetron sputtering* (o sistema de pulverización catódica), Figura 6, es una tecnología de deposición que implica la formación de un plasma de gas inerte (comúnmente se usa Argón) que es confinado por campos magnéticos próximos a la región donde es colocado el material que se va a pulverizar/evaporar (blanco o "*target*").

El *target* es localizado en contacto con un cátodo. Usando fuentes DC (corriente continua), RF (radio frecuencias), u otras fuentes pulsadas y acoplados al cátodo, el target será polarizado nominalmente como negativo con relación a las paredes aterradas de la cámara del sistema de *sputtering*. De esta forma, abra una descarga del gas ionizado de Argón con las paredes del *target*. Esa descarga produce la evaporación de los átomos que conforman el *target*, esos átomos evaporados luego serán depositados sobre un sustrato formando así una película delgada.

Figura 6

Equipo de magnetron Sputtering (der) y esquema de funcionamiento (izq). (Verma, 2020)



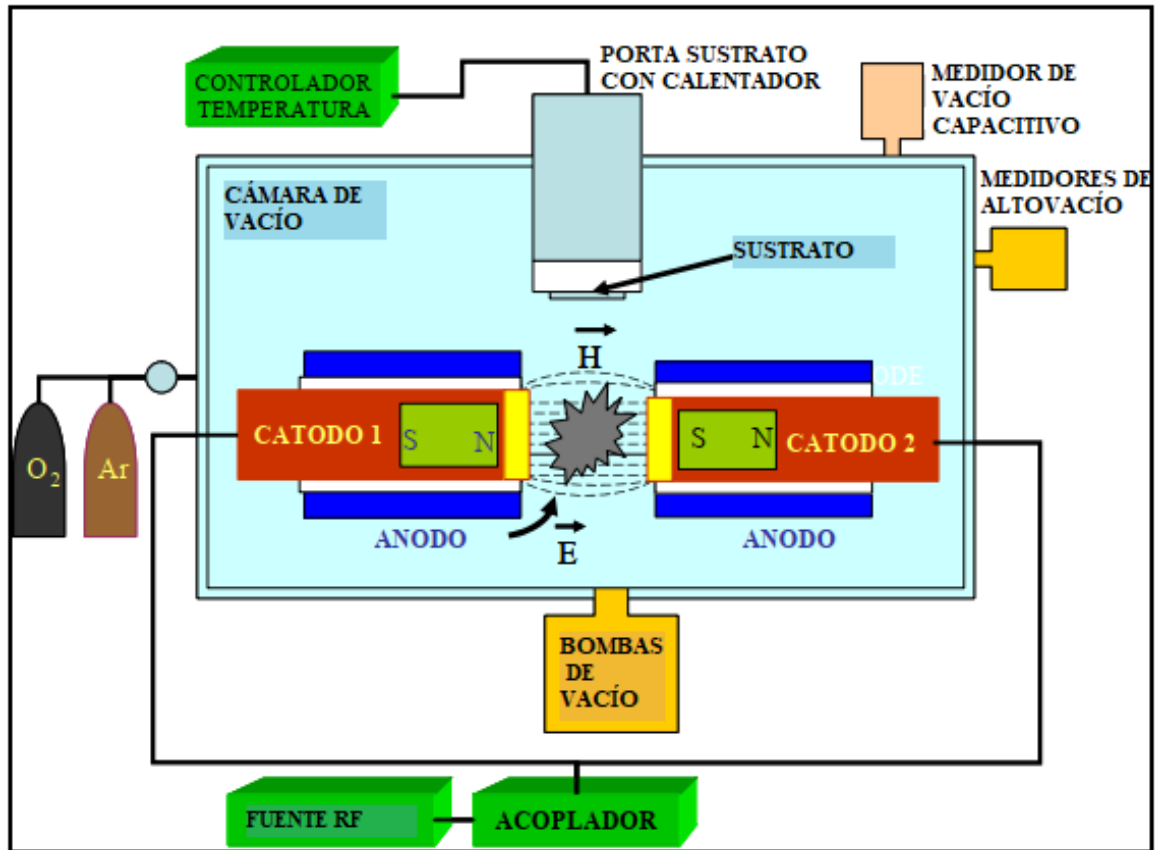
Nota: Imagen adaptada de (Verma et al., 2020)

2.7.1. Sistema de RAMS (Radio Frequency Right Angle Magnetron Sputtering)

El sistema RAMS es un modelo de dos magnetrones gemelos que se enfrentan cara a cara en ángulo recto Figura 7, donde el campo magnético está alineado con el eje del magnetron lo cual permite el aumento de confinamiento de los electrones y del plasma. Este sistema pequeño fue diseñado para realizar investigaciones básicas sobre los procesos de producción de filmes finos de materiales compuestos, siendo fácil de operar y de bajo costo (Mello de Paula Silva, 2007).

Figura 7

Esquema del sistema RAMS.



Nota:2 Esquema tomado de Filmes finos cristalinos de hidroxiapatita: uma abordagem original como magnetron sputtering de alvos apostos (Mello de Paula Silva, 2007).

Capítulo III: Parte Experimental

3.1. Materiales

3.1.1. Equipos

Tabla 3

Equipos para utilizar en la síntesis y caracterización de WC.

Equipo	Marca	Lugar
Balanza analítica de 5 decimales	Discovery OHAUS	Laboratorio GIEA/ Facultad Ciencias (FC) / UNI
Sistema de purificación de agua	Simplicity de MERCK	Laboratorio GIEA/ FC / UNI
Potenciostato / galvanostato	Autolab PGSTAT30	Laboratorio GIEA/ FC / UNI
SEM-EDS	Tescan Lyra3 FIB-SEM	CBPF/Brasil
DRX	Panalytical X-pert Pro	CBPF/Brasil
Microscopio AFM	Bruker- NanoScope V	CBPF/Brasil
Magnetron <i>Sputtering</i>	Home-Built (RAMS)	CBPF/Brasil
	Sistema Confocal	CBPF/Brasil
XPS	SPECS PHOIBOS 100/150	CBPF/Brasil
TEM (STEM-HRTEM)	JEOL 2100F	CBPF/Brasil

3.1.2. Materiales y Reactivos

En la preparación de películas de WC se utilizaron *targets* comerciales de carburo de tungsteno de la empresa AJA International con una proporción demandada de W:C = 50:50. Se emplearon diversos sustratos, como Si (100), vidrio de sílice fundido, Cu 99,9%, Al, entre otros. Mientras que para el estudio electroquímico se utilizó el electrodo reversible de hidrógeno (RHE) y un electrodo de carbono vítreo como contraelectrodo. Mientras que la

solución electrolítica se preparó en base a H_2SO_4 96% de Sigma-Aldrich, esto se desoxigenó mediante un flujo de argón (Lindley, pureza > 99.998%).

3.2. Desarrollo experimental

En este trabajo se sintetizó películas delgadas de carburo de tungsteno ($< 1 \mu\text{m}$) depositados sobre diferentes materiales (cobre, aluminio, acero inoxidable, carbón vítreo, etc.), mediante la técnica de MS. Estas fueron caracterizadas por diferentes técnicas fisicoquímicas para conocer su estructura, morfología y composición. Las condiciones más optimas del recubrimiento fueron evaluadas para la reacción de evolución de H_2 mediante técnica electroquímicas de voltamperometría cíclica, voltamperometría lineal, espectroscopía de impedancia electroquímica y espectroscopía de masa diferencial electroquímica.

3.2.1. Montaje del equipo de MS para producir las películas delgadas de WC.

El equipo utilizado fue un MS de cañones enfrentados, los cuales fueron diseñados y ensamblados por el Dr. Alexander Mello (Mello de Paula Silva, 2007) y optimizados por el Dr. Elvis López en el *Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas*. Se utilizó el *target* de WC_x comercial (99,9 % con $D = 1$ pulgada) Figura 8a, las cuales fueron montadas en los magnetrones. Estos targets fueron colocados al cátodo del cañón *magnetron* usando un epoxi conductor de plata (Figura 8b,c), con lo cual se configurará ánodo y cátodo del sistema RAMS dentro de los cuales va los imanes de NdFeB (grado N48SH) con campo remanente superior a 0.25 T. Estos se refrigeraron con agua a una temperatura de 20 °C. El confinamiento de los electrones induce el aumento de la tasa de ionización del Ar, provocando la remoción de los átomos del target, aumentando la densidad y la temperatura del plasma (López et al., 2013; Mello de Paula Silva, 2007). Este sistema de pulverización tiene la capacidad de ionizar elementos como CII (24,4 eV) y WIII (26,0 eV). Esto implica

que el plasma confinado, generado por la interacción de ondas de radiofrecuencia y campos magnéticos entre dos magnetrones, elevará significativamente la temperatura de los iones CII y WIII. Este aumento de temperatura desencadenará una difusión intensa de iones energéticos alrededor de la película en crecimiento. Como resultado, se formarán nanoestructuras, como fallas de apilamiento, y se inducirá la creación de sistemas cristalinos complejos o metaestables de mayor energía de activación requerida. En resumen, el sistema de pulverización no solo ioniza los elementos del target, sino que también genera condiciones propicias para la formación de nanoestructuras y la creación de sistemas cristalinos específicos. En el RAMS, se puede variar las condiciones para optimizar el material, como potencia de radio frecuencia, presión del Ar, tiempo de deposición, distancia entre magnetrons, altura o distancia de deposición, temperatura y *bias* en el sustrato. En este trabajo para la deposición del Carburo de Tungsteno por magnetron sputtering, fue variado la potencia de RF, presión del gas de Ar, tiempo de deposición y temperatura del sustrato.

Figura 8

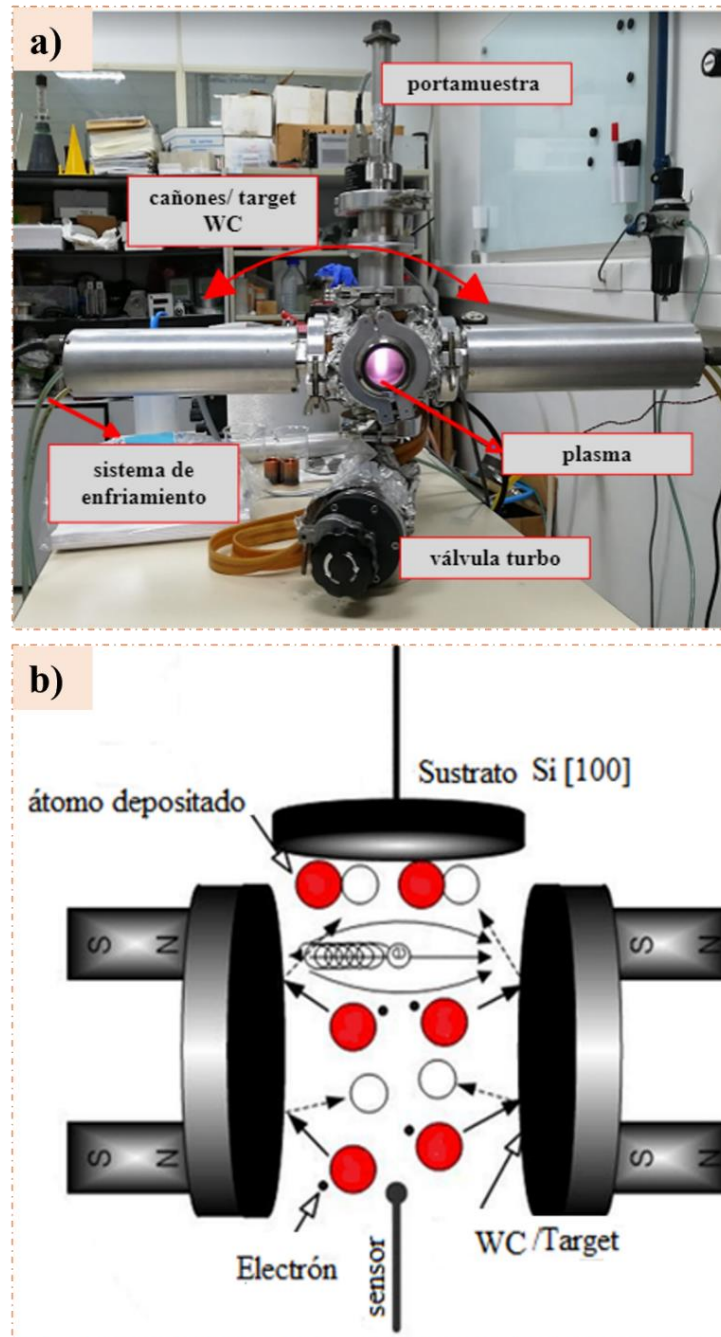
Imágenes de a) Target de WC, b) WC acoplado al cañón y c) cañón del MS.



Después los cañones *magnetrons* fueron instalados en el sistema RAMS, de tal manera que estos son posicionados cara a cara, o en ángulo recto con el sustrato (Figura 9). El RAMS está acoplado a un sistema de vacío, utilizando una bomba turbo molecular acoplada a una bomba scroll, la presión de trabajo fue entre $1,3-3 \times 10^{-5}$ mTorr (presión de vacío esperado para iniciar la deposición). Posteriormente, cuando se llega al vacío necesario se ajusta la válvula turbo a 1/3 de su abertura total, después se introduce el gas Ar. La presión del gas dentro de la cámara es controlada por sensor de vacío tipo capacitivo (Baratron). Una vez ajustado la presión del gas en la cámara, se subministra la tensión/corriente a los cátodos a través de una fuente de RF ajustando las potencias desde 30 W (potencia inicial para formación del plasma). Luego, se cierra totalmente la válvula turbo hasta observar la formación de un plasma de Ar confinado entre los dos *magnetrones* (Figura 9a). Una vez formado el plasma, se abre brevemente la válvula turbo para la distancia de 1/3. Una vez formado el plasma se sube la potencia de RF hasta la potencia de trabajo requerida, siempre manteniendo en cero la potencia reflectiva. Después de 10 min de formado el plasma en la potencia de trabajo, se abre el *shutter* (obturador del porta muestras) para iniciar la deposición de los átomos de W y C sobre los sustratos, así mismo es controlado el tiempo de deposición (Figura 9b). Una vez que cumple el tiempo de depósito, se cierra el *shutter*, se baja la potencia de RF hasta 0 y se apaga el gas de Ar, luego se cierra la válvula turbo, se apaga las bombas y se abre el portamuestra para retirar el sustrato con la muestra de WC depositada.

Figura 9

Magnetron Sputtering a) Sistema de RAMS del CBPF y b) imagen de la deposición de WC sobre el sustrato.



Nota: La figura b) fue adaptado de (Lee, 2008)

3.2.2. Recubrimiento de los materiales

a). Recubrimiento sobre Si (100)

Se realizó un estudio previo de las condiciones de la deposición del WC sobre sustrato de Si(100), variando: la temperatura inicial del sustrato antes de iniciar la deposición (T_s), potencia RF (W), presión del gas de Ar dentro de la cámara de *sputtering* (mTorr) y tiempo de deposición (min) como se muestra en la Tabla 3, para visualizar la forma del crecimiento de las películas de WC.

Tabla 4

Condiciones de síntesis para recubrimientos de WC sobre Si (100).

Código	T_s (°C)	Potencia RF (W)	Presión (mTorr)	Tiempo deposito (min)
WC1	~80	100	5	15
WC2	100	50	5	15
WC3	300	50	5	45
WC4	100	100	1	90
WC5	100	120	1	90
WC6	300	120	1	90
WC7	300	50	5	90
WC8	300	50	2	90

b). Recubrimiento sobre diferentes materiales

Las condiciones más favorables de deposición del WC obtenidas sobre Si (100), se utilizaron para poder recubrir en forma de películas delgadas diferentes sustratos de Cu (Figura 10b), láminas de grafito (G), carbón vítreo (GC), acero inoxidable (AISI304). Las condiciones de deposición mostradas en la Tabla 4, es de manera que se pueda mantener el grosor de la película a aproximadamente 600 nm:

Tabla 5

Condiciones de deposición sobre diferentes sustratos.

Ts (°C)	Potencia RF (W)	Presión (mTorr)	Tiempo deposito (min)
60	50	2	122
60	80	2	75

3.2.3. Caracterizaciones fisicoquímicas de los materiales de WC sobre diferentes targets.

Para ajustar las condiciones de deposición es necesario realizar diversas caracterizaciones microestructurales a los recubrimientos depositados. De esta forma, fueron usadas las siguientes técnicas de caracterización: difracción de rayos-X a incidencia rasante (GIXRD), espectroscopía de fotoelectrones excitados por rayos-X (XPS), espectroscopia Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). A partir de los datos de GIXRD se consigue determinar las fases cristalinas de los posibles carburos de tungsteno formados (α -WC, β -WC o W₂C). También se utilizó la técnica de reflectividad por rayos-X (XRR) en bajos ángulos para determinar el espesor de los recubrimientos depositados. El instrumento de la PANalytical modelo X-pert Pro equipado con espejo de Gobel fue usado para realizar las medidas. Se barrió el detector desde $25^\circ < 2\theta < 80^\circ$, manteniendo un paso de $0,03^\circ$ por un tiempo de 35 s por paso, dando cada medida un tiempo de 17 h.

Por XPS se determinaron los estados de oxidación y composiciones químicas formados en la superficie de los recubrimientos depositados. También se determinó la cantidad elemental y el ajuste de la estequiometría. Para ello, fue usado el instrumento de la SPECS PHOIBOS 100/150, equipado con cañón de electrones para disminuir el cargamiento de las muestras, así como una fuente de iones de Ar para realizar las limpiezas sobre la

superficie de los recubrimientos. Fue usado una fuente de rayos-X policromática proveniente del Al K α . Las medidas de alta resolución de energía fueron hechos considerando pasos de 0,02 eV manteniendo la resolución de 0,84 eV.

Con el SEM se observó la panorámicamente la morfología de los recubrimientos. Para esto fue usado el microscopio de dos cañones TESCAN LYRA3 FIB-SEM, operado a 25 kV y distancia de trabajo entre 8 – 10 mm. A partir de este mismo equipo se preparó una muestra para realizar medidas por TEM. Para ello, fue utilizado el cañón de iones de Ga y Pt para preparar una fina lámina de aproximadamente 50 nm de espesura, cortando de forma perpendicular (técnica FIB).

A partir del TEM se observó a nanoescala la morfología del recubrimiento crecido, así como la identificación des nanodominios cristalinos compuestos a lo largo de la película delgada y a través del EDS del TEM se observó localmente su composición química aproximado en el bulk de la región analizada. El equipo usado para estas medidas fue el JEOL 2100F operado a 200 kV, medidas en alta resolución fueron hechos a partir de un *spot size* de 1,0 nm con abertura de 5 mm.

3.2.4. Caracterizaciones electroquímicas de los materiales.

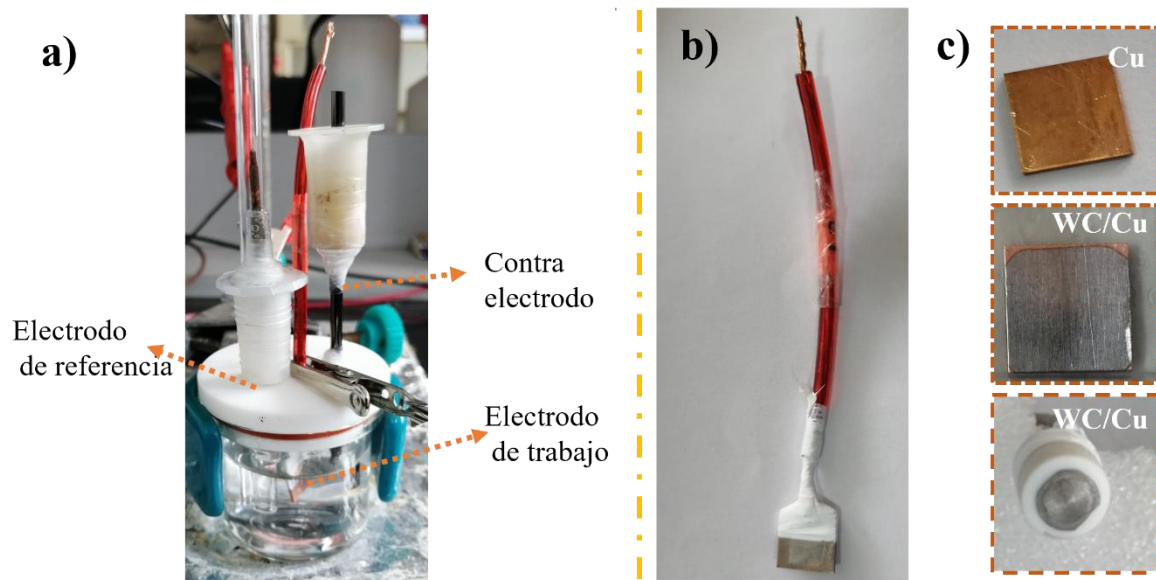
Las medidas electroquímicas se realizaron en el GIEA de la Universidad Nacional de Ingeniería en una celda de vidrio de 50 mL bajo atmósfera inerte de N₂, usando como electrolito H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Para las mediciones se utilizó como electrodo de trabajo el recubrimiento de WC/Cu 0,4 cm² de área, como contra electrodo una barra de carbón grafito, y como electrodo de referencia el electrodo de hidrógeno (RHE) como se muestra en la Figura 10. También se utilizaron electrodos de trabajo de Cu y Pt de 2 mm de diámetro para hacer una comparación con el material WC, además este electrodo se pulió mecánicamente con polvos de alúmina de 1,0, 0,3 y 0,05 μ m de diámetro para luego enjuagarse con agua

ultrapura varias veces y también se le realizó una limpieza electroquímica aplicando una prueba rápida de voltamperometría cíclica (CV) entre 0,0 y 1,45 V a 200 mV s^{-1} durante 200 ciclos.

Por su parte, las medidas electroquímicas se realizaron con un potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT30 con su software NOVA 2.1.6. Se emplearon diversas técnicas electroquímicas para caracterizar los materiales objeto de estudio. Inicialmente, mediante la voltamperometría cíclica (CV), se identificaron los procesos redox predominantes en la superficie de los materiales y se determinó el área electroactiva. Los barridos se llevaron a cabo a distintas velocidades, variando entre $1,0$ y 200 mV s^{-1} en una ventana de potencial de $\text{OCP} \pm 40 \text{ mV}$. La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) se utilizó para evaluar el comportamiento de la interfaz electroquímica a un potencial eléctrico predefinido, como el OCP. Esta técnica abarcó un rango de frecuencias de $0,01$ a 10^5 Hz , con una amplitud constante de 5 mV , permitiendo la evaluación de resistencias al transporte electródico, electrolítico, la difusión de especies y el transporte de masa desde el bulk de la solución hasta la interfaz electrocatalítica. En referencia a la voltametría de barrido lineal (LSV), se examinó el comportamiento electrocatalítico de los catalizadores en la región de evolución y descarga de H_2 . Las mediciones se realizaron en una ventana de potencial específica para cada material y a velocidades de barrido inferiores de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$, garantizando un registro detallado de las características cinéticas de los procesos faradaicos durante la generación de H_2 . Finalmente, se aplicó la cronopotenciometría para registrar la variación del potencial electroquímico en función del tiempo, utilizando una densidad de corriente fija de 10 mA cm^{-2} . Los electrodos se sometieron a un estrés eléctrico con el objetivo de evaluar su estabilidad en la reducción del hidrógeno y su resistencia a la corrosión durante extensos períodos de análisis, que abarcaron desde 1 hasta 10 h.

Figura 10

Se muestra a) celda electroquímica, b) electrodo de trabajo y c) electrodos de trabajo utilizados Cu, WC/Cu cuadrado y circular.



Capítulo IV: Resultados y discusiones de resultados

Antes de colocar los targets a los cañones del MS, se tomaron imágenes, como se muestra en la Figura 11a, se visualizó que este material no tenía brillo metálico y tenía un color grisáceo. Al realizar las películas delgadas, primero se depositó sobre Si (100) variando la temperatura del sustrato (T_s), potencia de radio frecuencia (RF) y presión del gas (P_{Ar}), al visualizarlos estos mostraron un brillo metálico Figura 11c, estos se observaron sin importar las condiciones de depósito. Estos resultados son muy diferentes a la imagen obtenida de los targets. A continuación, se tiene los resultados al caracterizar los materiales.

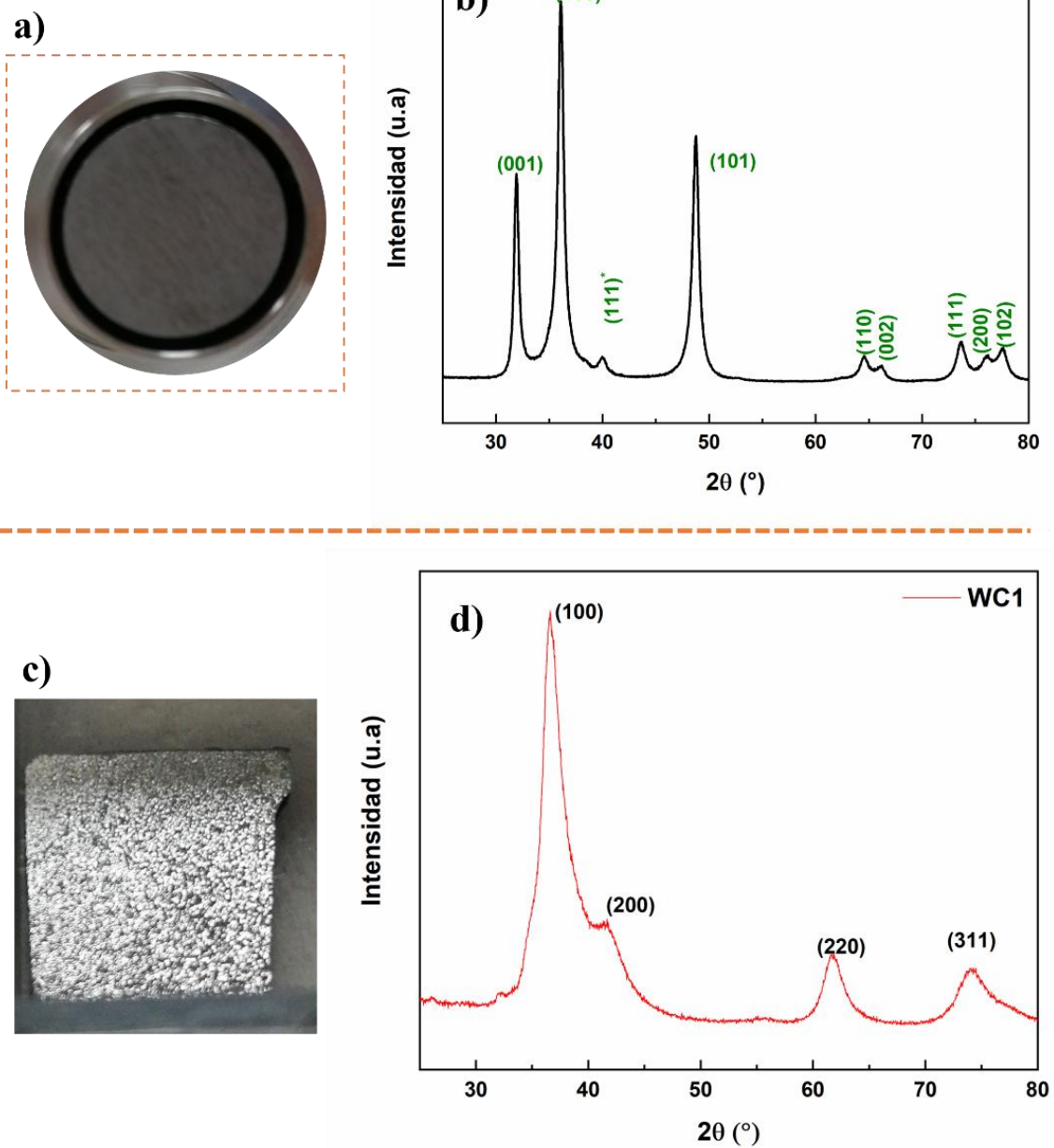
4.1. Características de las películas delgadas de WC

Se realizó medidas de difracción de rayos-X (DRX), para el *target* antes de colocarlo en los cañones (Figura 11b), con lo cual se puede visualizar las diferentes fases cristalinas del material. El XRD del *target* comercial de WC reveló la presencia predominante de una fase cristalina específica, WC hexagonal (h-WC), que pertenece a un sistema hexagonal con el grupo espacial $P6_m2$ (Yate et al., 2008). Este hallazgo se basa en un análisis de refinamiento de Rietveld, una técnica matemática empleada para mejorar la concordancia entre los patrones de difracción observados y calculados (Rietveld & IUCr, 1969). La composición de las fases cristalinas indicó que aproximadamente el 80 % del material está compuesto por WC hexagonal (h-WC), mientras que el restante 20 % corresponde a WC de estructura trigonal (ϵ -W₂C) con grupo espacial $P3_1m$ (Gusev & Kurlov, 2007; Kurlov et al., 2011). El término "concentración total cercana C/W" se refiere a la proporción de carbono (C) respecto al tungsteno (W) en la muestra. La fórmula $C/W \approx 0.8 (1) + 0.2 (0.5) \approx 0.9$ indica que, en términos porcentuales, el carbono representa aproximadamente el 90% de la composición total. Este resultado sugiere una deficiencia determinada de carbono en el material. En resumen, el análisis detallado mediante DRX proporciona información crucial

sobre la composición y la estructura cristalina *target* de WC, destacando la presencia predominante de h-WC y revelando detalles sobre la posible deficiencia de carbono en el material.

Figura 11

Se muestra a) WC-depositado sobre Si (100), b) Refinamiento previo del padrón de DRX de la película depositada, c) target comercial de WC y d) patrón de DRX para el target de WC.



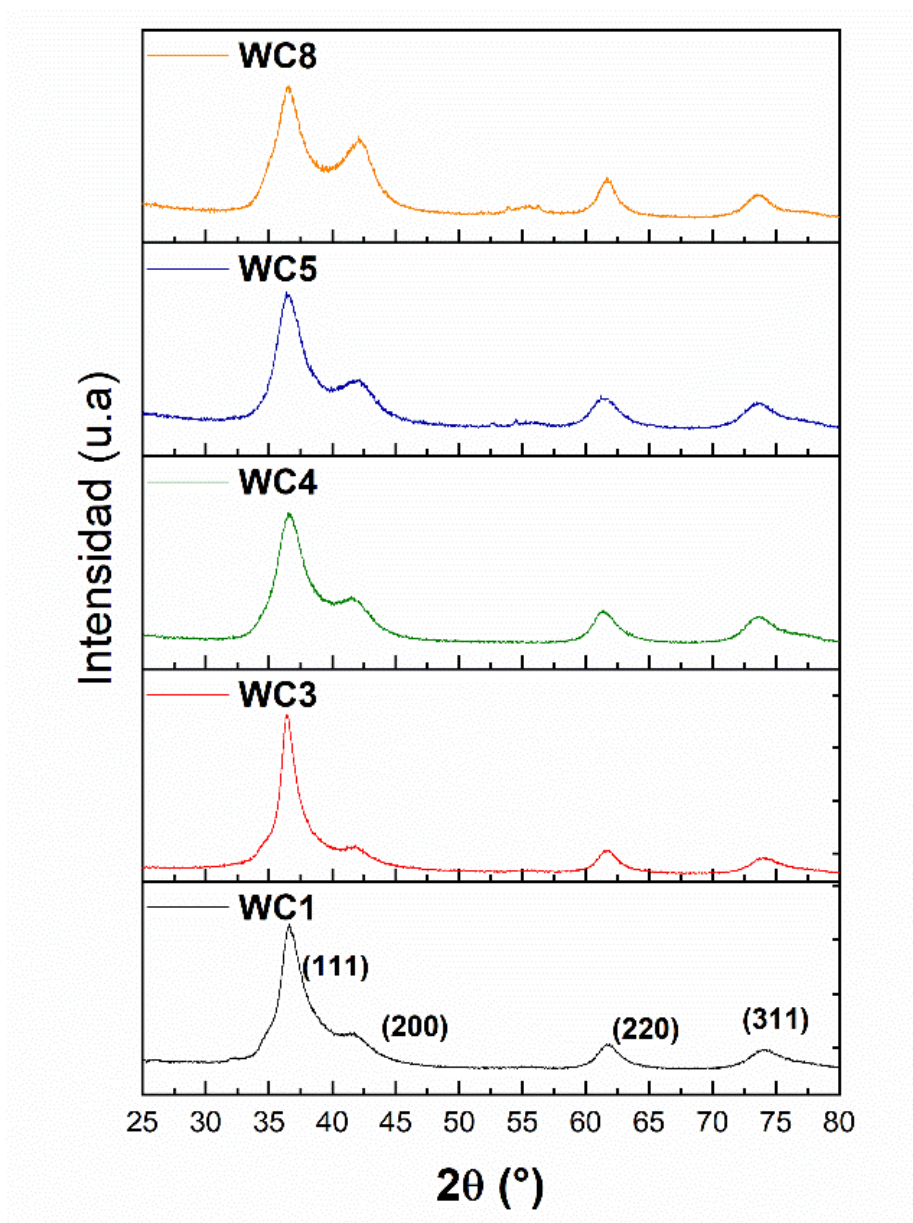
Sin embargo, al realizar DRX al primer recubrimiento sintetizado a $T_s = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $RF = 100\text{ W}$, $P_{Ar} = 5$ y tiempo de depósito 5 min, se obtuvo un recubrimiento con una fase cristalina WC cúbica (c-WC), ver Figura 11 d. No obstante, se realizó variaciones en las condiciones de depósito como se especificó en la Tabla 4, para tener en cuenta la influencia de estos parámetros indicados en la formación del recubrimiento de WC estos todos fueron realizados sobre Si (100).

Para el WC sobre Si (100), los recubrimientos muestran un patrón similar de DRX a pesar de las diferentes condiciones de depósito, como se muestra en la Figura 12. Estos recubrimientos muestran también una preferencia de formación a la estructura cúbica de WC (c-WC) (Abdelkareem et al., 2021). Además, se pueden deducir la formación de nanoestructuras y que hay contribución de otra fase cristalina como la W_2C trigonal que al parecer se formó en pequeñas concentraciones, esto debido a que hay ensanchamiento en los planos. En conclusión, no hay cambios significativos al varias las condiciones de T_s , RF y P_{Ar} .

Además, se pudo determinar la tasa de crecimiento al realizar el depósito de la película a medida que pasa el tiempo y controlar el grosor de película de WC de $\sim 600\text{ nm}$ sobre los diferentes materiales. La tasa de depósito sobre el sustrato de Si (100) fue de $2,1\text{ nm min}^{-1}$ a 30 W , 2 mTorr , mientras que, sobre Cu, a 50 W , 2 mTorr la película crece a una velocidad de $4,9\text{ nm min}^{-1}$ y para 80 W , 2 mTorr esta crece a $8,1\text{ nm min}^{-1}$. La velocidad de crecimiento de la película delgada no varía a lo largo de tiempos mayores de deposición y no depende de la temperatura del sustrato (López et al., 2015). Por lo tanto, se considerará el tiempo necesario para obtener una película de $\sim 600\text{ nm}$.

Figura 12

Patrón de GIXRD de las películas de WC_x depositados sobre Si(100). Todas las películas mostraron la formación de la fase preferencial de WC cúbica.



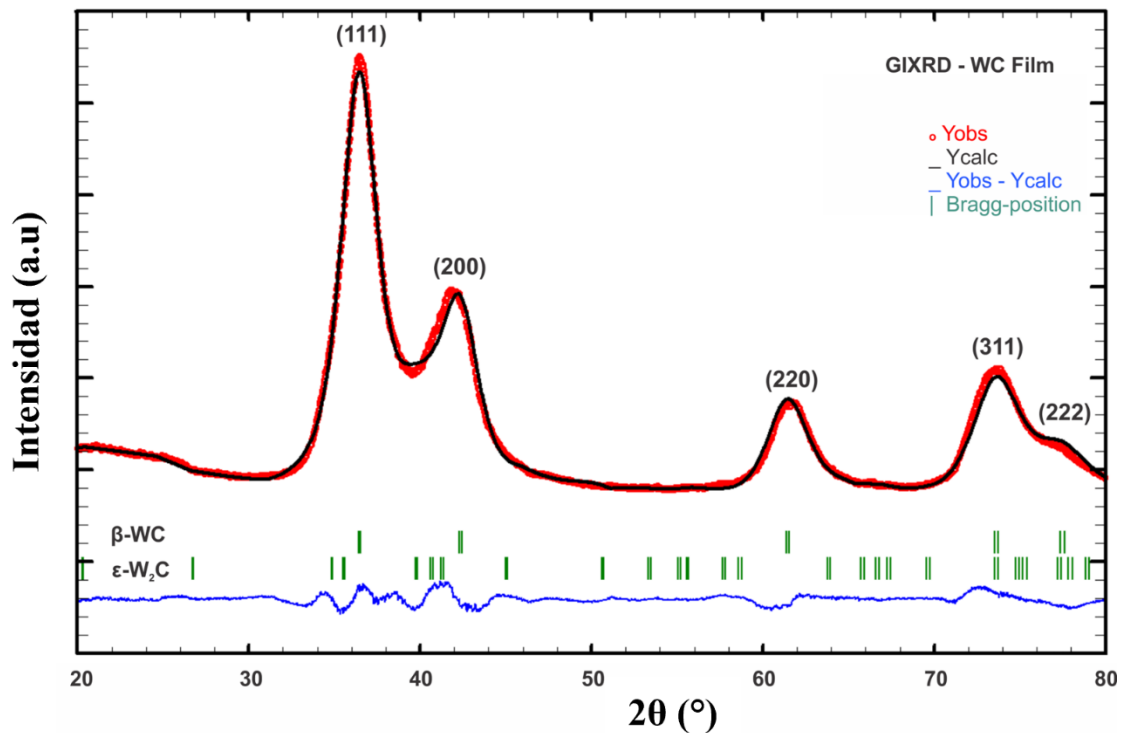
Tomando en consideración la tasa de depósito y como los resultados no varía mucho con las condiciones de depósito de 50W, 2 mTorr a una velocidad de $4,9 \text{ nm min}^{-1}$, por 125 min sobre un sustrato de SiO_2 , para evitar cualquier interferencia y tener la evaluación del WC formado. Para esto, se evaluó mediante el refinamiento de Rietveld de patrones de DRX

con Incidencia Rasante (GIXRD) de la película formada de WC (Figura 13), ha revelado la presencia de dos fases cristalinas distintas: WC-Cúbica (c-WC) con grupo espacial $Fm\bar{3}m$ y constituyendo aproximadamente el 94% de la formación total, y ϵ -W₂C de sistema trigonal (grupo espacial $P\bar{3}1m$) con alrededor del 6%. No se identificaron otras fases cristalinas adicionales en las películas de WC. Al comparar estos resultados con los *targets* de WC utilizados en el sistema RAMS, donde más del 82% corresponde al sistema hexagonal α -WC, se evidencia una composición de fases diferente. El parámetro de celda unitaria de la fase cristalina cúbica se informa como $a = 0,4269$ nm, mostrando una variación asociada con la concentración de carbono según el trabajo de Kurlov (Kurlov & Gusev, 2006). En este caso, el aumento observado del parámetro de $a = 0,4240$ nm a $a = 0,4266$ nm se alinea con un aumento en la concentración de carbono de WC_{0.71-0.72} a WC_{1.0}, respectivamente. Esto respalda la afirmación de que la fase cristalina cúbica en las películas se aproxima estrechamente a la estequiometría de WC_{1.0} en un orden de largo alcance. Además, el tamaño cristalino medio del sistema cúbico es de 5,6 nm, confirmando la producción de películas nanoestructuradas de c-WC_{1.0} y proporcionando información valiosa sobre la estructura y composición de las películas de WC analizadas.

Mientras, que la morfología superficial de la película se examinó mediante HR-SEM y AFM. La superficie de la película se compone de granos de aproximadamente 5 μm de tamaño, formados por el crecimiento y la aglomeración de otros granos pequeños de 120 nm en orden (ver Figuras 14a y 14b). En la película de WC, se observó una rugosidad cuadrática media en áreas de 25, 100, 400, 900 y 10000 μm^2 , dando como resultado 265 ± 45 nm. Además, mediante AFM, se estableció una relación entre la superficie y el área escaneada (o área geométrica), como se muestra en la Figura 14d.

Figura 13

Patrón GIXRD y refinamiento Rietveld de película de WC depositada a temperatura ambiente, con un 94% de c-WC (grupo espacial $Fm\bar{3}m$) y un 6% de ϵ -W₂C (grupo espacial $P\bar{3}1m$).

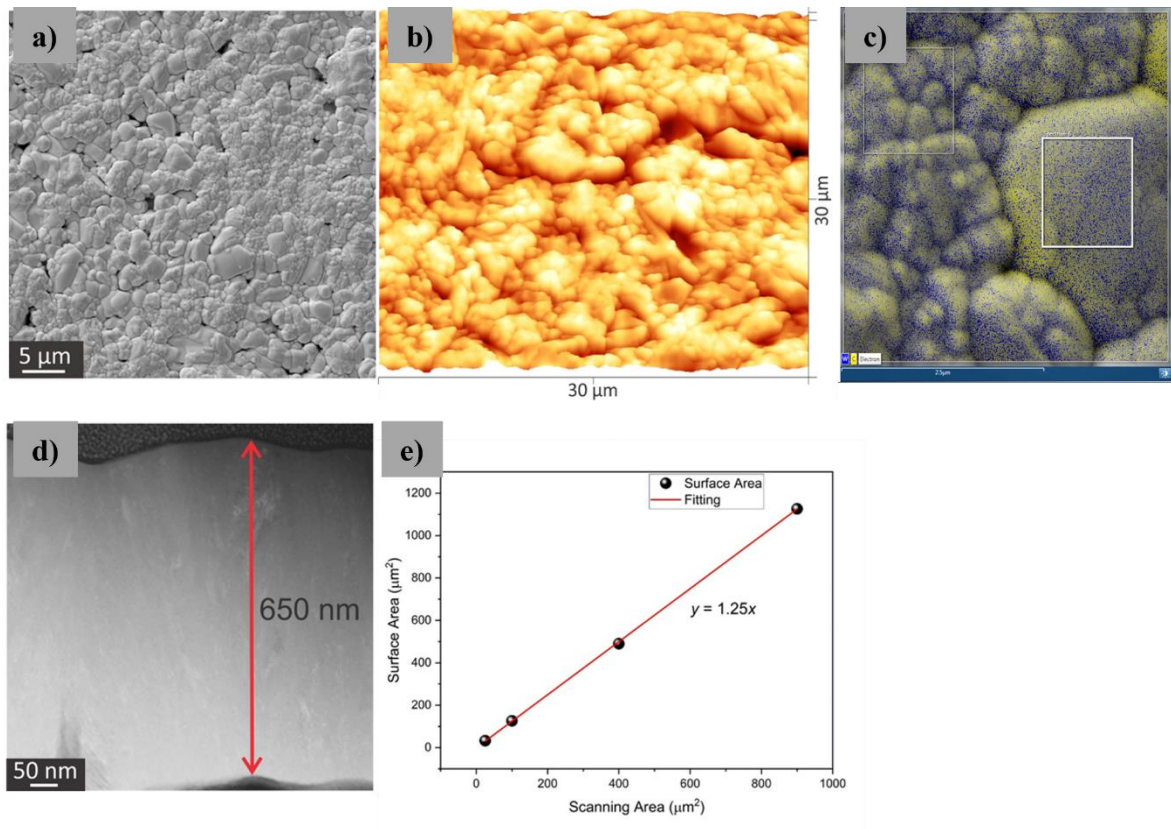


La Figura 14c presenta las zonas tomadas para evaluar la composición elemental mediante EDS para la película de 650 nm de grosor (Figura 14 d), dando como resultado una relación C/W $\approx 1,03 \pm 0,1$ (% W $\approx 51,7$ y % C $\approx 48,9$). En este contexto, la relación C/W representa la proporción entre C y W en la película. Se determina con este análisis que hay dos tipos de morfologías, una compuesta por pequeños granos de orden de 500 nm con estequiometría W/C = 0,91, y la otra morfología formada por la nucleación de granos pequeños de orden máximo de 2,5 μm con estequiometría W/C = 1,03, sugiere una ligera sobreabundancia de carbono en comparación con un equilibrio estequiométrico ideal. Este resultado puede influir en las propiedades y comportamientos de la película en términos de

sus propiedades mecánicas, eléctricas u otras características. En ambos casos, no se observó oxígeno en las medidas de EDS, indicando que en la película no hay óxidos formados.

Figura 14

Morfología superficial de la película de WCx: a) Imagen superior mediante electrones secundarios con equipo de haz dual, b) Morfología revelada por AFM, mostrando granos cristalinos en crecimiento, c) Imagen SEM, d) Sección transversal mediante FIB, e) Representación de la correlación entre superficie escaneada y área superficial en diversas regiones.



Por otro lado, se realizó medidas de XPS para la película de WC estos valores se muestran en la Figura 15, resultando en una relación C/W de 0,9 (W = 43,64 at.% y C = 39,27 at.%), muy cercana al valor informado por la refinación de Rietveld. La baja relación C/W en comparación con el valor ideal podría deberse a los defectos e impurezas que puede

presentar cualquier superficie rugosa (Figura 14 a,b,c). De este resultado de XPS, se puede determinar la estequiometría de superficie como se muestra en la Tabla 6. Al hacer la deconvolución de los niveles de C 1s y W 4f_{7/2}, se identifica energías de enlace del C 1s entre 282,9 – 283,5 eV (283,0 eV) de las cuales son energías típicas de carburos (C-Metal) (Chastain, 1992; Krasovskii et al., 2015), también se observa la formación de C-C (carbón grafito o carbón amorfo) en 284,6 eV (Chastain, 1992). Así mismo, se observa la formación del WCx con energía de ligación entre 31,1 – 31,7 eV, la BE de 31,2 eV para W 4f_{7/2} también se acerca a la del tungsteno metálico (Chastain, 1992; Krasovskii et al., 2015). Esto se puede explicar por la orientación preferencial de los cristales en las superficies (111), como se observa por GIXRD, Figura 13. En la estructura cúbica del WC, la superficie (111) es rica en tungsteno, mientras que la superficie (100) es una mezcla 50:50 de W:C. Esto también explica por qué la relación C/W en la superficie estaba por debajo del valor ideal. Sin embargo, también existe formación de óxido de tungsteno (WOx) con energía entre 32,1 – 32,8 eV (Krasovskii et al., 2015), esto puede ser debido al oxígeno presente en el ambiente.

Figura 15

Espectros de XPS de alta-resolución de energía de las películas de WC mostrando los niveles de a) C 1s y b) W 4f.

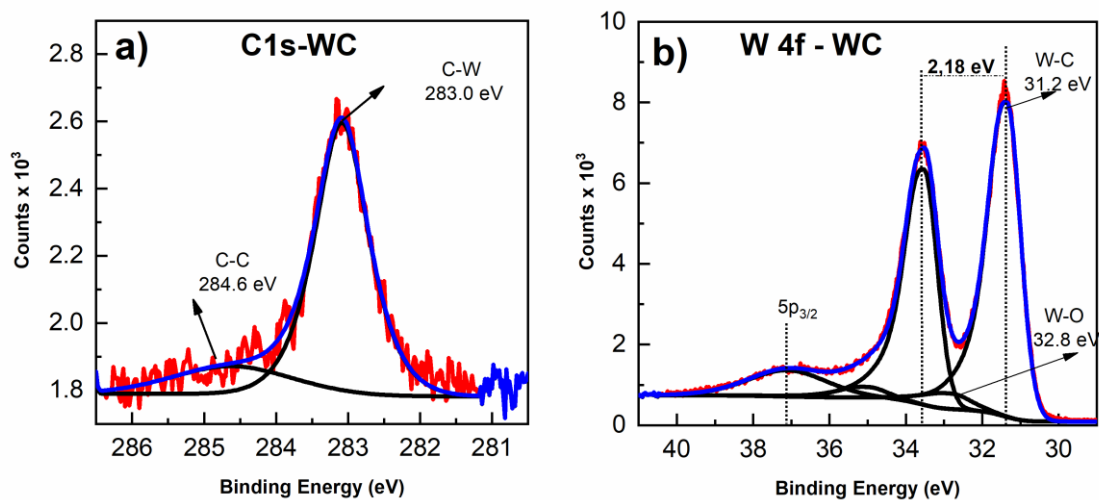


Tabla 6

Resultados del análisis por XPS en las películas de WC depositados sobre el sustrato de Si(100).

Muestra	Nível	BE (eV)	at. %	Tipo de enlace	C/W
WC	C 1s	283,0	28,8	C-W	0,9
	C 1s	284,6	6,1	C-C	
	W 4f7/2	31,2	60,8	W-C	
	W 4f7/2	32,8	4,3	W-O	

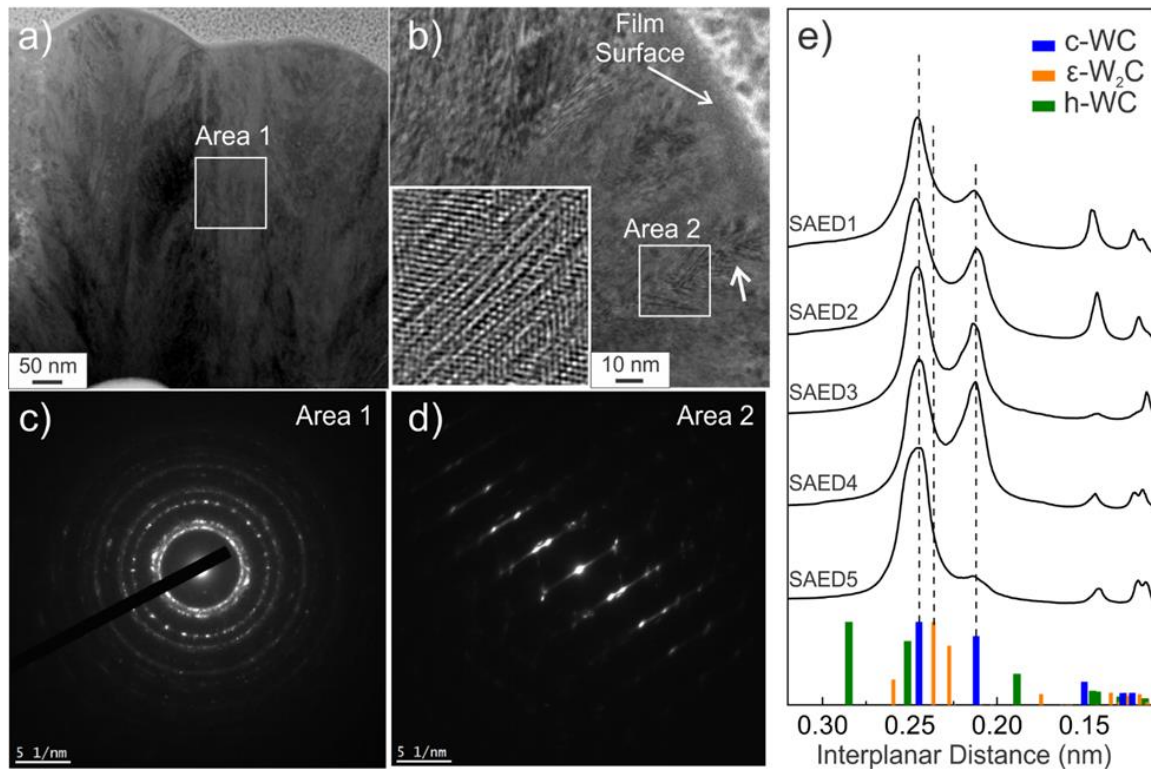
Por otro lado, al emplear TEM para obtener imágenes de alta resolución a lo largo del espesor de la película, se confirma la existencia de una elevada densidad de nanodominios cristalinos (Figura 16a), así como la presencia de defectos de apilamiento y *twins* (Figura 15b), zonas cristalinas compactas con crecimiento columnar desde la interfaz del sustrato. Estas estructuras columnares presentan una alta densidad de microdefectos, como fallas de apilamiento y *twins*, que se extienden hasta la superficie. Donde se observa la morfología interna de la película de WCx crecido a lo largo del tiempo de 125 min. Se observa que el recubrimiento presenta un espesor local de 650 nm, aproximadamente. Este valor no está tan lejos del valor calculado usando la técnica de reflectividad por rayos-X (XRR), de la cual se previó un espesor en toda la película de 612 nm. Así mismo, el TEM también muestra zonas cristalinas con una fuerte orientación preferencial, crecidos a lo largo del espesor de la película. Investigaciones anteriores, como el trabajo de Zhang (Y. Zhang et al., 2019), han demostrado que las partículas nanoestructuradas de h-WC con microdefectos como fallas de apilamiento presentan una mayor dureza que el mismo material sin la presencia de defectos. Del mismo modo, es posible que estas películas

exhiban propiedades ultra duras, abriendo así nuevas líneas de investigación aún por confirmar.

En la región libre de defectos, se realizaron diversas mediciones mediante HRTEM y su posterior análisis mediante la transformada rápida de Fourier (FFT), corroborando la formación de c-WC (Figura 13).

Figura 16

Sección transversal TEM de película de WC: a) Crecimiento columnar y ramificado de la estructura cristalina nanoestructurada, b) Microdefectos como fallos de apilamiento y twins, c) Difracción de electrones en Área 1 y d) Área 2, e) Media rotacional a través de SAED en regiones sin microdefectos.

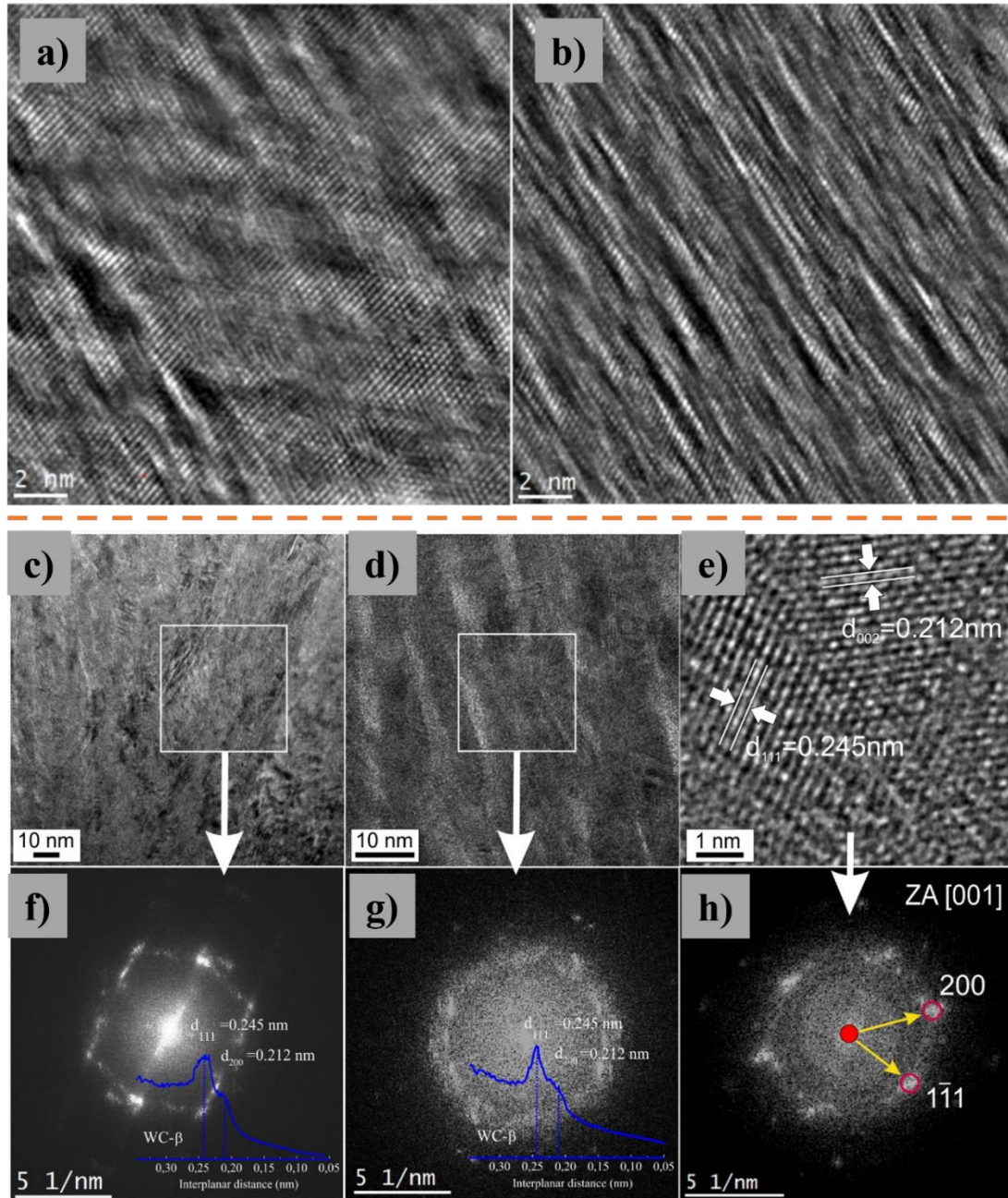


La difracción de electrones confirma estos hallazgos (Figura 15d). Se observan regiones libres de defectos, como el Área 1 de la Figura 17a, que muestra una naturaleza

policristalina mediante. Los patrones de difracción de electrones se obtuvieron utilizando una abertura de área seleccionada (SAED, por sus siglas en inglés) ver Figura 15c.

Figura 17

HRTEM mostrando las zonas de organización atómica en la película de WCx y crecimiento orientado de WCx



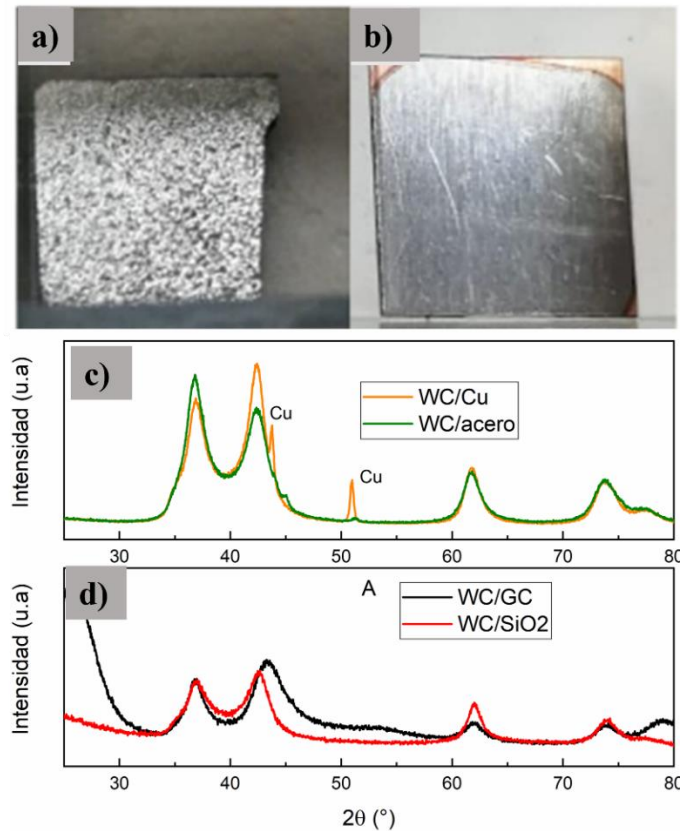
El análisis de HRTEM verifica que la película es predominantemente cristalina, con pequeñas desorganizaciones atómicas en la interfaz de los cristales (Figuras 17a,b y 17c-h). La indexación de las distancias interplanares en (111) y (200) del c-WC confirma la predominancia de esta fase, siendo la estequiometría cercana a WC1.0 en el sistema cúbico. Estos resultados respaldan el refinamiento de Rietveld de los datos de GIXRD y sugieren propiedades potenciales de dureza mejorada debido a la presencia de microdefectos. Las medidas por TEM por alta resolución (HRTEM), evidencian la formación de nano dominios cristalinos, como también la organización atómica preferencial crecida a lo largo del espesor de la película. A partir de estas medidas de HRTEM se realizaron FFT para observar los planos con respecto a un eje zona local y a partir de esa FFT se calculó la estructura cristalina local del recubrimiento.

4.2.Características del WC sobre otros sustratos.

Utilizando los parámetros de la Tabla 5, se hicieron diferentes recubrimientos sobre Grafito (G), carbono vítreo (GC), Cobre (Cu), Acero 304L (SS304), se observa el brillo metálico presente sustratos diferentes a Si(100), como se muestra en la Figura 18a,b. Además, se realizó análisis de GIDRX para estas muestras como se ve en la Figura 18c,b, de esto se observa también que la producción de películas delgadas de WC por la técnica de MS del sistema RAMS, no depende del tipo de sustrato usado. Es a partir del refinamiento usando el método Rietveld que se revela la concentración a gran escala de las fases cristalinas presentes en las películas de WCx depositados a esas condiciones, las cuales fueron de 68% de fase cubica de WC y 32% de fase trigonal de W_2C . La película depositada sobre SiO_2 , se comparó con el patrón estándar de un c-WC, coincidiendo los picos característicos como se muestra en la Figura 13. De esta manera, se puede evidenciar la fase preferencial del material nanocristalino obtenido.

Figura 18

Película de WC sobre a) Si (100) y b) Cu. GIXRD de la película delgada de WCx depositado sobre diferentes sustratos c) Cu, acero y d) GC, SiO₂.



4.3. Estudio electroquímico materiales de WC sobre Cu

Las medidas electroquímicas, se evaluaron frente a la reacción de evolución de Hidrógeno, para ello se utilizó solamente los recubrimientos de WC sobre cobre en forma de placas. Sin embargo, para poder evaluar solamente la fase preferencial c-WC se evaluó en forma de disco también ya que en el centro del recubrimiento se tienen un film más homogéneo.

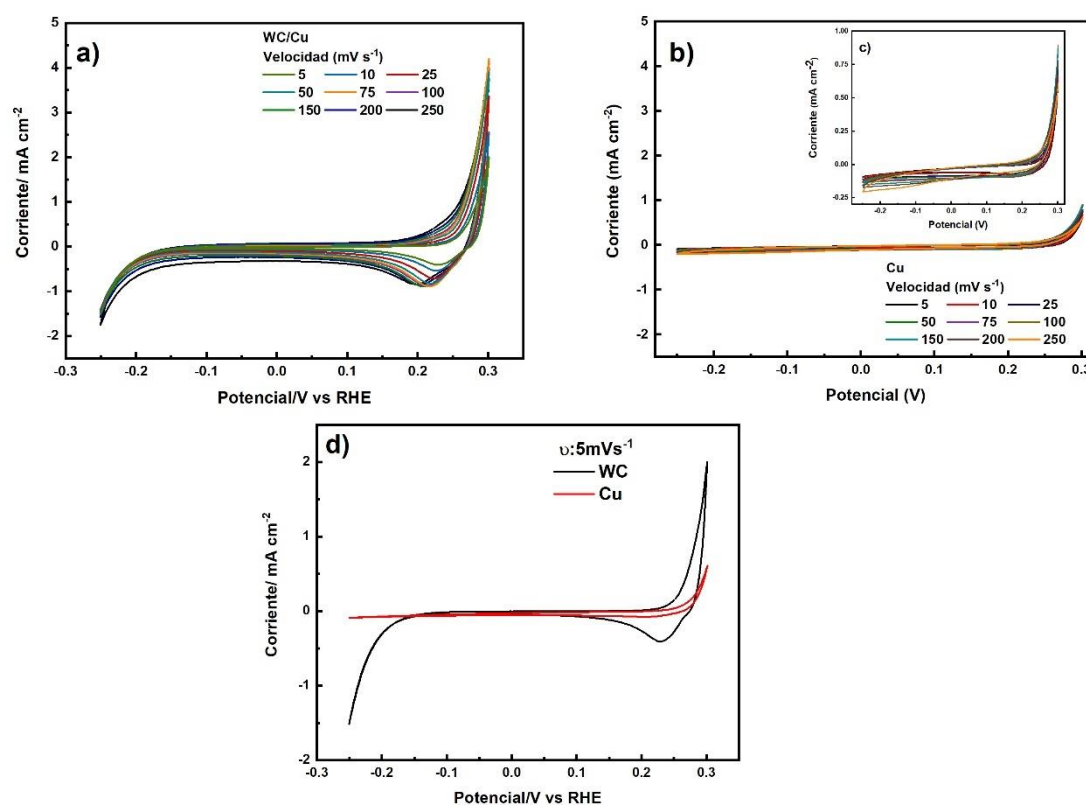
4.3.1. Evaluación electroquímica para el electrodo de WC/Cu en forma de placas.

Se realizaron evaluaciones electroquímicas de los materiales de WC para su aplicación en la HER. Solamente fueron evaluados los materiales de WC que se depositaron

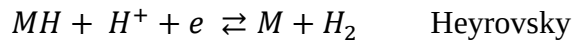
sobre el sustrato de Cu por VC y LSV en H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , utilizando un sistema de tres electrodos (Sun et al., 2023). Las medidas fueron realizadas con el potenciostato Autolab PGSTAT302N, en primer lugar, se registró el potencial de circuito abierto (OCP), luego se realizó medidas de VC a diferentes velocidades de barrido entre 5-250 mV s^{-1} . La espectroscopía de impedancia desde 10^5 hasta 10^{-2} Hz a $\text{OCP} \pm 5$ mV y 50 puntos por década, y las pruebas de voltamperometría de barrido lineal (LSV) se realizaron a 5,0 mV s^{-1} . En la Figura 19a,b se muestra las VC de las películas de WC/Cu y el material sin recubrir de Cu a diferentes velocidades de barrido en H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . Se realizó la comparación a con el blanco de Cu, en el cual se puede evidenciar que la evolución de H_2 es más favorable para el WC, Figura 19c .

Figura 19

Comparación de las VC de WC y Cu en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} .



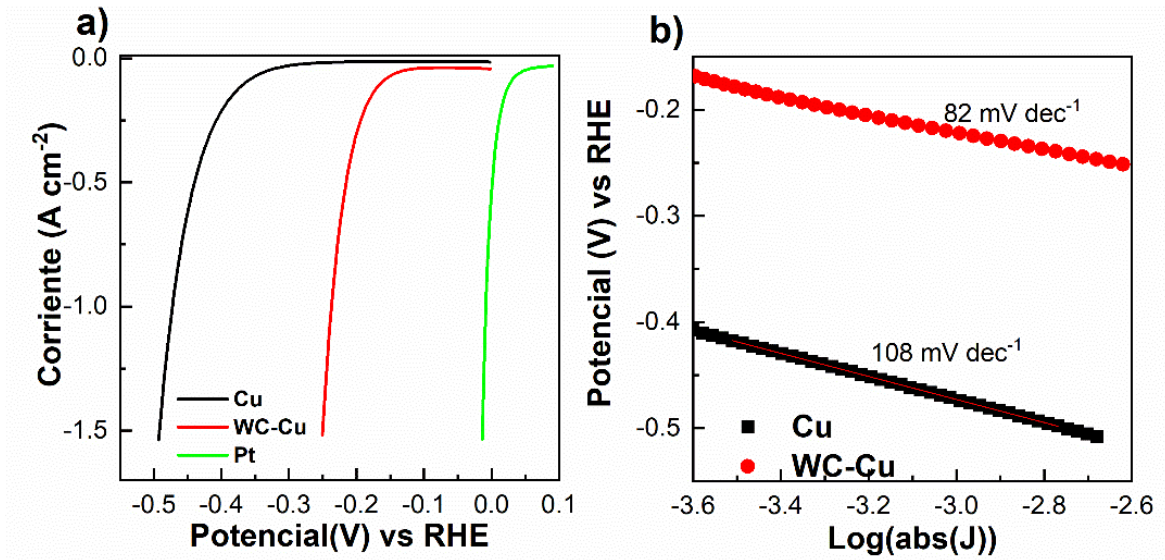
Las curvas LSV obtenidas se muestran en la Figura 20a, las LSV muestran la tendencia de la actividad respecto al Pt (Nicolas Dubouis & Alexis Grimaud, 2019), teniendo $Pt_{metal} > WC-Cu > Cu$. La HER para el Pt_{metal} tiene lugar desde 0,02 V, para WC-Cu en -0,18 V y para el Cu en -0,38 V a una densidad de corriente de $-0,17 \text{ mA cm}^{-2}$. Al comparar la película filme de WC con el blanco de Cu se obtuvo sobrepotenciales de 108 y 82 mV dec^{-1} (Figura 20 b). La HER, según los resultados obtenidos se ajustaría a los mecanismos de Volmer-Heyrovsky para WC y Volmer para Cu (Lasia, 2003), el tipo de adsorción de H_2 sería entonces:



Estos resultados don favorables, aun requieren ser analizadas a mayor profundidad, para ello también se realizará una prueba de estabilidad, para poder observar su comportamiento con el tiempo.

Figura 20

Se muestra las gráficas de a) LSV para electrodos WC/Cu, Cu y Pt a 5 mV s^{-1} y b) pendientes de Tafel para WC/Cu y Cu.

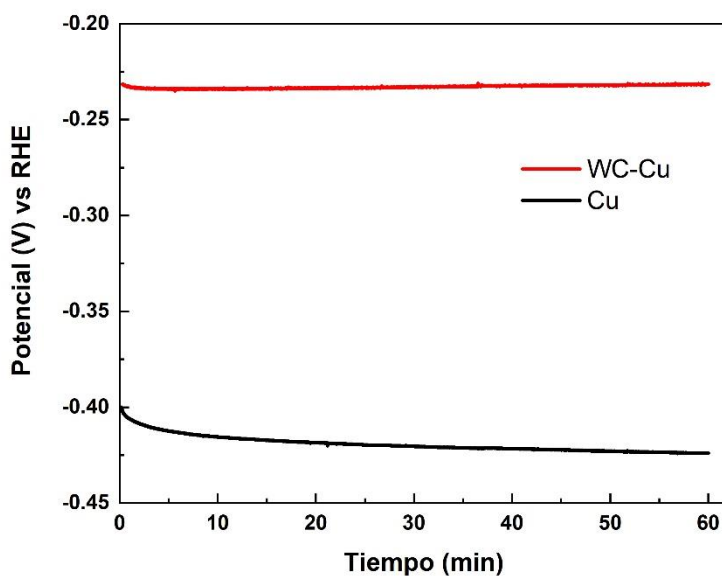


Se calculó los parámetros de Tafel, como se muestra en la Tabla 7, Se considera $b' = 2,303$
b, $T = 298K$

Tabla 7*Resultados de los parámetros de Tafel*

	Cu	WC-Cu
Intercepto	-0.8	-0.47
Pendiente (mV dec⁻¹)	-108	-82
Jo (mA cm⁻²)	0.732783487	0.669114555
β (n=2)	-0.036937197	-0.062871824

La estabilidad se evaluó por cronopotenciometría a $-0,5 \text{ A cm}^{-2}$ (Figura 22), esto muestra una gran estabilidad para la película formada. Con esto se puede verificar que los WC obtenidos son buenas alternativas para ser utilizados como electrocatalizadores para las HER.

Figura 21*Cronopotenciometría para los electrodos de WC/Cu y Cu.*

Sin embargo, al evaluar sobre las placas se está analizando todo el recubrimiento pudiendo así tener otro tipo de estructuras en los bordes del electrodo. Para asegurarnos que

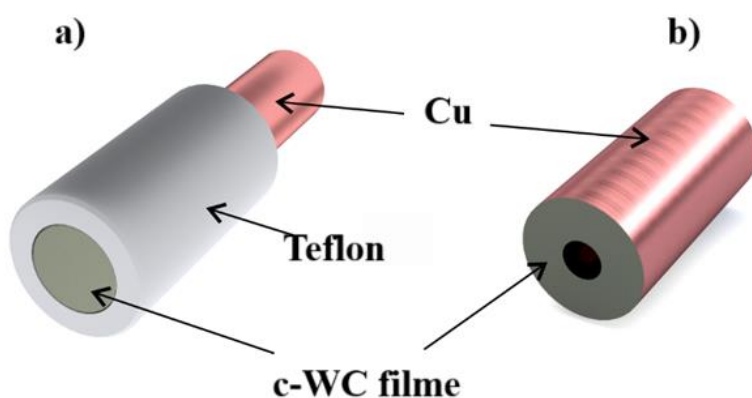
se evalúa el c-WC, se fabricó otros electrodos en forma de disco, de tal manera que al realizar el recubrimiento en esa área se obtendrá c-WC en su mayoría y uniforme en la superficie.

4.3.2. Estudio electroquímico materiales de WC en Cu en forma de disco

Con el fin de evaluar la eficiencia frente a la HER de la película de c-WC al 94%, se prepararon electrodos en disco de cobre de alta pureza (99,99%) con un diámetro de 0,5 mm a estos electrodos se les denominó Cu/c-WC, asegurando así la predominancia de la fase c-WC. Estos discos fueron aislados con Teflón sólido, exponiendo únicamente la superficie de la película de 650 nm al electrolito, como se puede apreciar en la Figura 23. Para llevar a cabo mediciones in situ de la HER, se crearon cilindros huecos de cobre con una altura de 10 mm y diámetros externo e interno (agujero) de 5 mm y 1.6 mm, respectivamente, recubriendo solo una parte de la base del cilindro con c-WC al 94%, según se muestra en la Figura 22.

Figura 22

Electrodo de Cu, preparado para el estudio de c-WC, a) recubierto con teflón y b) interior del electrodo.



Se evaluó la doble capa eléctrica para los materiales de Cu/c-WC, Cu y Pt cualitativamente. Se aprecia un aumento en la capacitancia eléctrica atribuida a la doble capa eléctrica (C_{dl}) con el depósito de la película de c-WC en el soporte de Cu (Figura 23). Los valores de C_{dl} se calcularon mediante pruebas de VC para estimar el área superficial electroquímica (ECSA), como se muestra en la Figura 23a. Se observa una relación lineal entre el gradiente de corriente anódica-catódica y la velocidad de barrido, permitiendo la estimación precisa de los valores de C_{dl} y ECSA. En este sentido, se notó que C_{dl} del disco de Pt < C_{dl} de la placa de Cu < C_{dl} del electrodo Cu/c-WC. Mientras que el disco de Pt presenta de 0,03 cm² de ECSA, ligeramente superior a su área geométrica (Figuras 23b). Las superficies de Cu y Cu/c-WC ($\varnothing = 5.0$ mm) muestran una superficie electroactiva de 22 (Figuras 23c,d) y 282 (Figuras 23e,f) veces mayor que el catalizador noble, respectivamente. Este último valor implica que la película de c-WC tiene una densidad de sitios activos excepcional en comparación con la superficie de Pt (Tabla 7).

Figura 23

CV en la región no-faradaica ($OCP \pm 20$ mV) para medir la capacitancia de doble capa (C_{dl}) y el área superficial electroquímica (ECSA) de a, b) disco de Pt, c, d) placa de Cu, y e, f) muestras de Cu/c-WC en $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 .

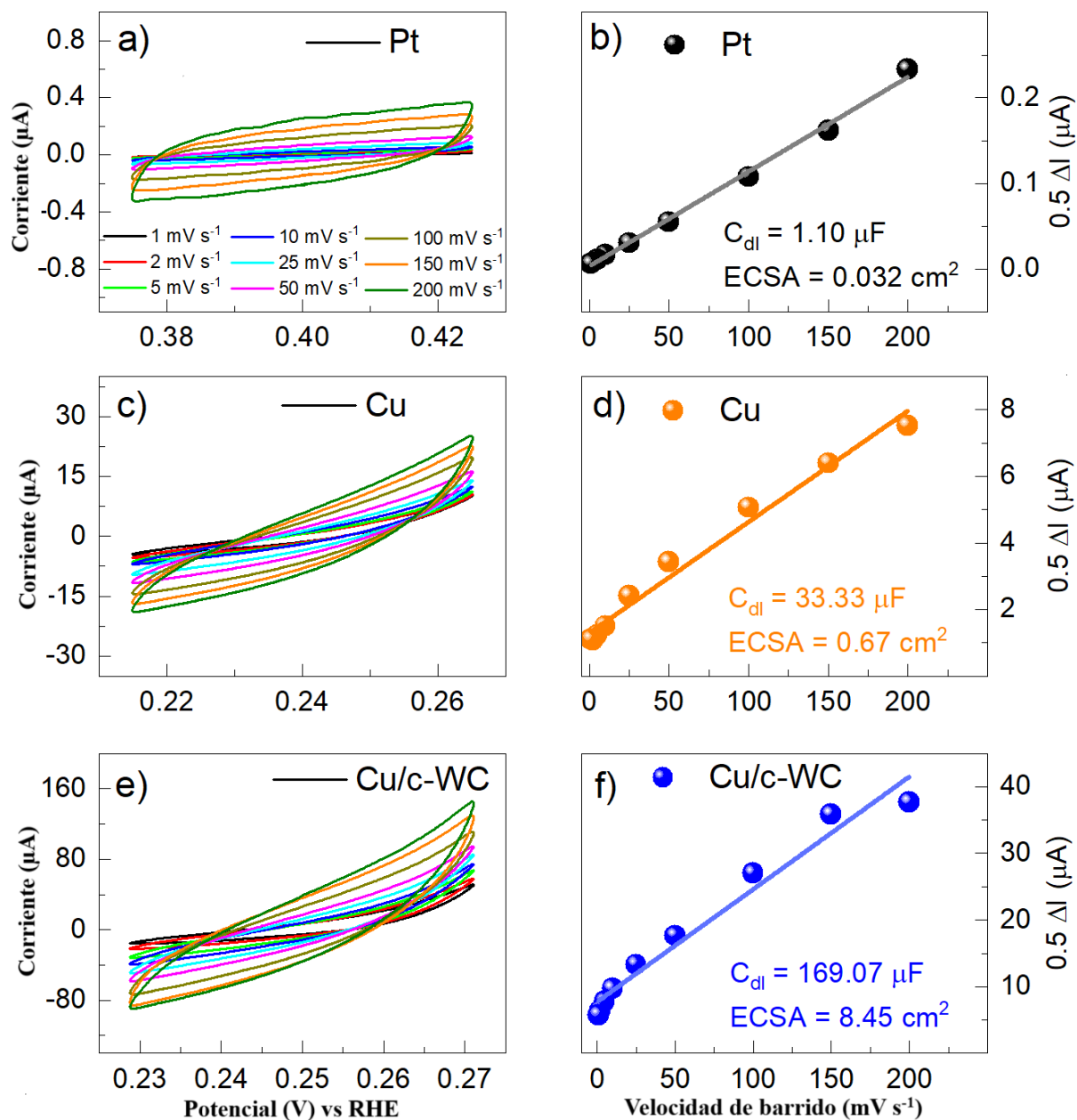


Tabla 8

Resumen de la (Cs), (Cdl), (ECSA) (CVs) y e (EIS), factor de rugosidad obtenido por EIS, área geométrica (GA) y área superficial (SA), realizadas en este estudio y comparadas con trabajos previamente reportados.

Muestra	Cs ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	C_{dl} (mF)	ECSA (cm^2)	RF	GA (cm^2)	SA ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Ref.
Disco Pt	35	0.001	0.03	1.01	0.031	—	*
Placa de Cu	50	0.033	0.67	5.31	0.196	—	*
Films c-WC	20	0.169	8.6 - 15.6	79.6	0.196	—	*
Disco Pt	15	0.074	2.10	6	—	—	[69]
Placa de Cu	25 - 50	0.32	6.40		12	—	[72,74]
h-WC nanoesferas	20	0.134	6.70	—	0.238	20.5	[71]
h-WC esferas huecas	20	0.323	16.15	—	0.238	51.4	[71]
h-WC NPs	20	—	0.015	—	0.071	248	[16]
h-WC <i>nanowall</i>	20	0.367	18.35	18.4	1.0	—	[77]
WC-W ₂ C NPs en HCDs	38.5	4.626	124	—	0.196	197.5	[75]
WC NPs en HCDs	38.5	1.607	43		0.196	141.2	[79]

*Este trabajo.

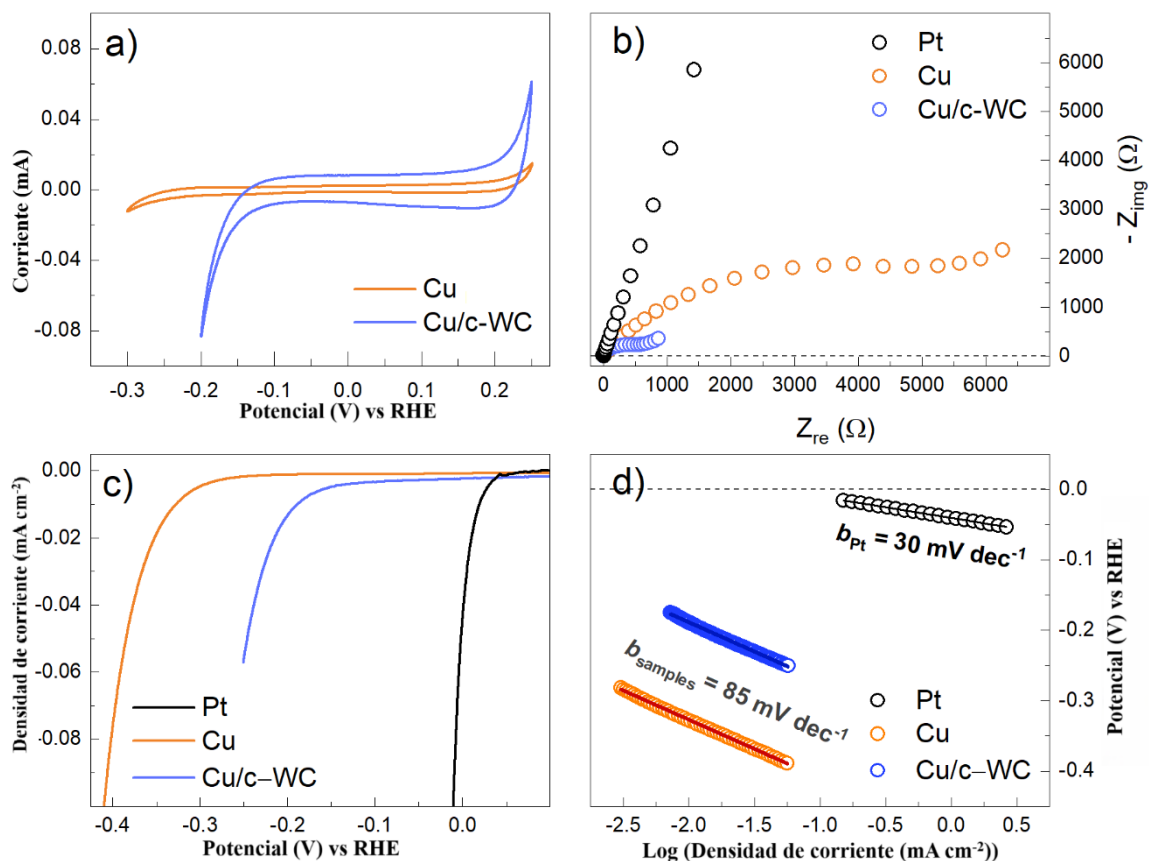
La Figura 24 describe la interfaz electroquímica de cada muestra en un medio ácido. A primera vista, se observa que el perfil capacitivo de la superficie Cu/c-WC es superior al de la placa de Cu (Figura 24a). Los sistemas electroactivos basados en WC muestran un comportamiento análogo al Pt debido a su configuración electrónica en torno al nivel de Fermi. Aunque la mayoría de los estudios se centran en sistemas de h-WC, W₂C o fases duales, este informe destaca la electroactividad de películas delgadas de c-WC producidas

mediante el sistema RAMS. Estas películas exhiben un área superficial electroquímica superior a informes anteriores relacionados con compuestos de WC, así como superficies sólidas de Pt y Cu (Tabla 9). Se llevó a cabo un análisis exhaustivo de la interfaz electroquímica utilizando EIS. En la Figura 24b se presenta el gráfico de Nyquist, que revela una drástica reducción de los componentes capacitivos (CCs) tras el depósito de la película delgada de c-WC sobre el sustrato de Cu. Estos CCs pueden vincularse con una elevada rugosidad, especies de óxido en la superficie, porosidad superficial, defectos atómicos y propiedades eléctricas intrínsecas del material. El ECSA obtenido por EIS en la película de c-WC alcanzó los 15,6 cm² por cada 0,196 cm² área geométrica, mostrando un factor de rugosidad de aproximadamente. Estos valores superan las superficies planas de Cu y Pt, incluso superando a los catalizadores formados por nanopartículas de h-WC y W₂C (Tabla 9). La asociación del ECSA con el área superficial activa del catalizador resalta la necesidad de catalizadores porosos hechos de nanopartículas para aplicaciones específicas. En este estudio, las películas de c-WC son uniformes y densas, sin presentar poros a lo largo de su espesor.

La prueba LSV mostró una reducción significativa en el potencial de inicio para la HER desde -0.25 hasta -0.09 V para los electrodos de Cu y c-WC/Cu, respectivamente (Figura 24c). El comportamiento electrocinético de los electrodos de Cu y c-WC/Cu se caracteriza por una pendiente de Tafel de 85 mV dec⁻¹. Esto sugiere que la reacción en múltiples pasos de la HER puede describirse mediante el mecanismo de Volmer-Heyrovsky, donde el paso determinante de la velocidad es la reacción de electro-desorción (o paso de Heyrovsky), Figura 24d.

Figura 24

Perfiles a) VC, b) Nyquist plots, c) LSVs, y D) pendientes Tafel para Pt, Cu, c-WC/Cu en 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄.



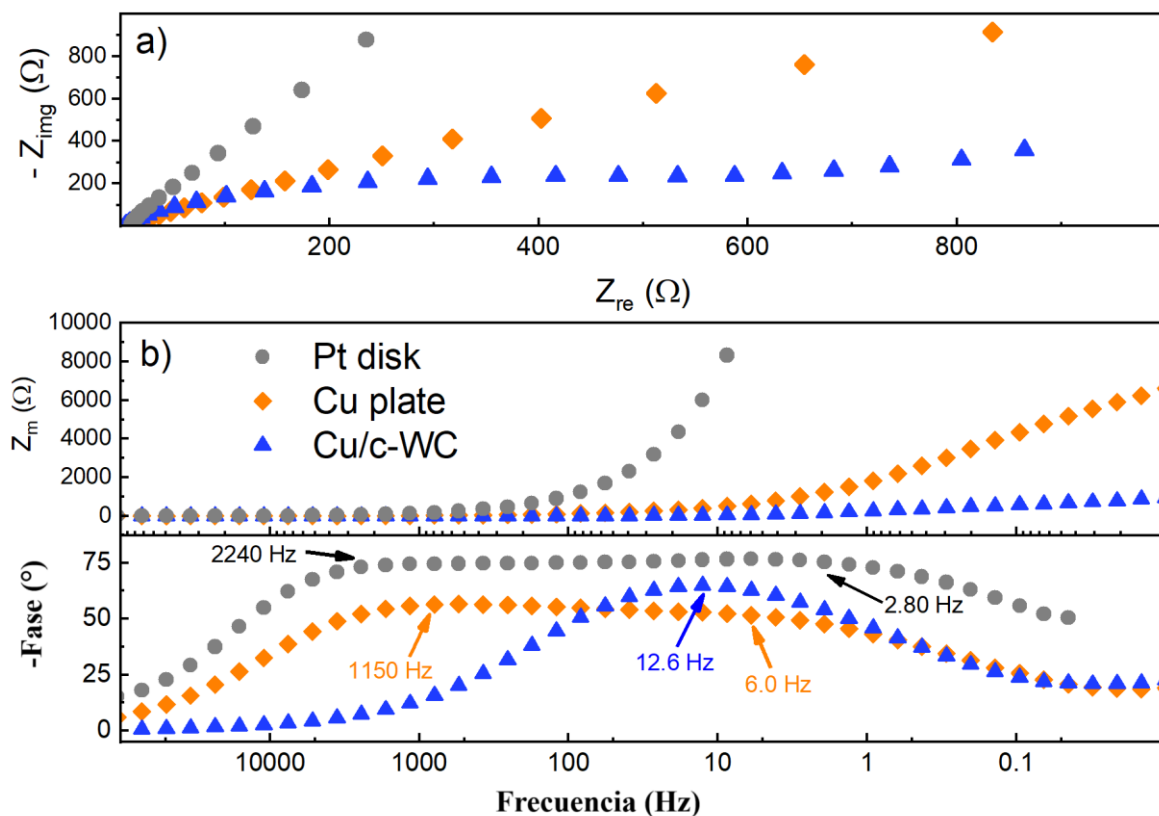
Se ofrece una descripción detallada de los espectros EIS en la Figura 25, donde se observa una impedancia no compensada de aproximadamente 5.0 Ω (105 Hz) atribuida a la resistencia del electrolito a altas frecuencias (Figura 25a). En frecuencias medias (región C_{dl}), se detecta un aumento de la reactancia (Z_{img}) en las superficies de Pt y Cu, pero no en Cu/c-WC, mientras que a bajas frecuencias (f_p), se observa una mayor impedancia de transporte de iones en el disco de Pt en comparación con electrodos no nobles (Figura 25 b). Se identifican frecuencias de pico asociadas con procesos capacitivos en las diferentes superficies. El gráfico de fase de Bode (Figura S12b) muestra que las frecuencias de pico

(f_p) asociadas con procesos capacitivos en la superficie de Pt son $f_{(p1,Pt)} = 2240$ y $f_{(p2,Pt)} = 2.80$ Hz. La placa de Cu y los electrodos de Cu/c-WC muestran valores de $f_{(p1,Cu)} = 1150$ y $f_{(p2,Cu)} = 6,0$ Hz, y $f_{(p1,Cu/c-WC)} = 12,6$ Hz, respectivamente. Sus valores más altos de f_p permitieron la reevaluación de la capacitancia de doble capa (C_{dl}) y el área superficial electroquímica (ECSA) ver Tabla 7, usando la siguiente expresión: $Z_{img} = -1/(\omega C_{dl})$, donde $\omega(2\pi f_p)$ es la frecuencia angular (Lazanas et al.). El análisis EIS confirma que Cu/c-WC > Cu > Pt para el área superficial electroquímica (ECSA), respaldando la tendencia observada en el factor de rugosidad (RF). Además, la deposición de una película delgada de c-WC sobre la superficie de Cu aumenta significativamente el RF del soporte electroactivo.

En cuanto a la actividad catalítica hacia la reacción de evolución de hidrógeno (HER), se observa un incremento después de la deposición de c-WC en el electrodo de Cu. A una densidad de corriente de -10 mA cm^{-2} , se necesita un potencial externo de aproximadamente -500 mV para la liberación de gas H_2 en el caso del cobre (Cu), mientras que para el cobre recubierto con carburo de tungsteno (Cu/c-WC) es de -320 mV (Figura 26). En contraste con investigaciones anteriores, la película de c-WC demuestra un rendimiento termodinámico superior en comparación con el h-WC no recubierto. Además, se evaluó la actividad catalítica de los electrodos de Cu y Cu/c-WC mediante gráficos de Tafel (Figura 24d) y una prueba de crono-potenciometría registrada a -10 mA cm^{-2} (Figura 26). Como resultado, la densidad de corriente de intercambio (j_0) del Cu/c-WC es 50 veces mayor que la de la placa de Cu (Tabla 9).

Figura 25

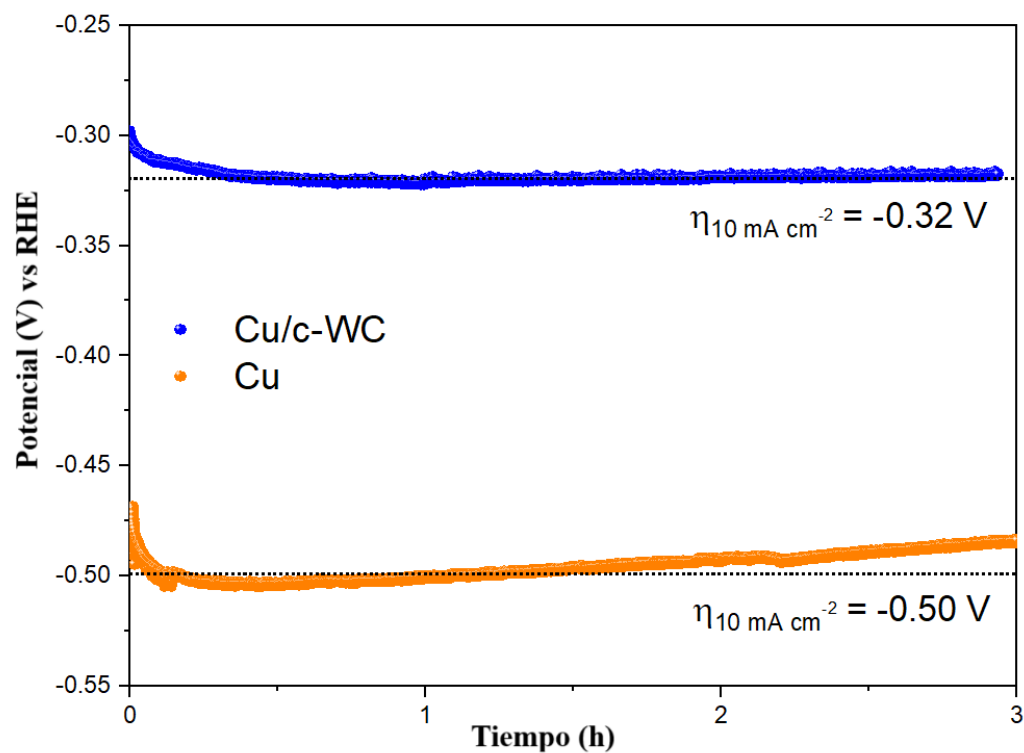
Análisis de Espectros EIS de Electrodo Pt, Cu y Cu/c-WC se registran en OCP vs. RHE de 10^5 a 10^{-2} Hz medio ácido a) gráficos Nyquist y b) gráficos Bode de fase/módulo.



Aplicando una densidad de corriente de -10 mA cm^{-2} en la pendiente de Tafel, el sobrepotencial estimado para los electrodos de Cu y Cu/c-WC es de -0.58 y -0.44 V , respectivamente. Ambos valores muestran grandes porcentajes de error en comparación con los datos experimentales. De hecho, la prueba de cronopotenciometría se considera la técnica más precisa para determinar los sobrepotenciales de la electrorreducción del agua (HER). Por lo tanto, se determina que $\eta = -0.50$ y -0.32 V (a -10 mA cm^{-2}) para los electrodos de Cu y Cu/c-WC, respectivamente. Además, se observa una mayor estabilidad electroquímica para Cu/c-WC que para su soporte electroactivo (Figura 26).

Figura 26

Cronopotenciometría para Cu y c-WC/Cu a -10 mA cm^{-2} por 3 h en $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.



Al momento de la evaluación se pudo apreciar la formación de burbujas en el electrodo, las cuales son atribuidas a la formación de gas H_2 , esto se muestra en la Figura 27.

Figura 27

Se investigaron procesos electroquímicos a -10 mA cm^{-2} en $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ para ambos a) el electrodo Cu/c-WC y b) el electrodo Cu.

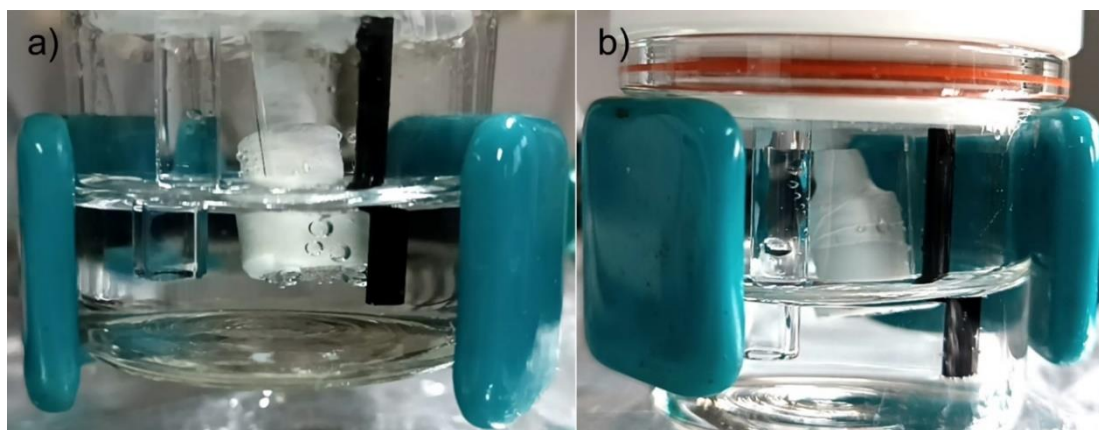


Tabla 9

Actividad HER de los catalizadores Cu y Cu/c-WC, en contraste con otros materiales nobles y calcogenuros.

Muestra	potencial onset (mV vs RHE)	j_0 ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	η at -10 mA cm^{-2} (mV vs RHE)	Pendiente Tafel (mV dec ⁻¹)	Ref.
Cu/c-WC Film (d = 0.5 cm)	-50 to -90	0.053	-320	60 to 85	*
Cu placa (d = 0.5 cm)	-250	0.001	-495	85	*
Pt disco (d = 0.2 cm)	-10	45.27	-70	30	*
Cu placa	-500	7.4	-600	185	[80]
h-WC <i>bare</i>	-200	118	-320	139	[77]
h-WC esfera hueca	-1.0	189	-160	102	[77]
h-WC NPs	-100	350	-120	84	[16]
h-W2C NPs	-100	280	-150	102	[16]
h-WC filme nanocristalino	-102	—	-248	86	[83]
WC <i>bulk</i>	—	—	-291	132.5	[81]
Pt	-10	1000	-40	31 - 34	[16,77,83]

*Este trabajo

Conclusiones

El sistema RAMS tiene una geometría adecuada que permite el ajuste de resonancias en los iones objetivo. Fue a través de la afinación de los magnetrones en el sistema RAMS que se indujeron resonancias híbridas inferiores en los iones de carbono y tungsteno para producir películas delgadas de materiales compuestos que requieren temperaturas extremas para su formación, como es el caso del WC cúbico (c-WC). En este trabajo, logramos producir películas nanoestructuradas de c-WC_{0.95} a temperatura ambiente con más del 94% de formación. Las películas de c-WC depositadas en electrodos de cobre se probaron por primera vez para verificar la capacidad catalítica en la reacción de evolución de hidrógeno (HER) en 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄. La deposición de iones de C y W también favoreció la formación de defectos de apilamiento y gemelos. Estos defectos indujeron a que la superficie plana de la película c-WC presentara una alta área superficial electroquímica (ECSA) en un factor de 80 en relación con su área geométrica.

Por lo tanto, se concluye que la producción de películas planas de c-WC metaestable y nanoestructuradas con una alta densidad de defectos de apilamiento y gemelos puede superar la eficiencia en la producción de H₂ en comparación con catalizadores sólidos planos de platino y otros catalizadores de nanopartículas de h-WC y W₂C.

Recomendaciones

Los materiales sintetizados muestran características únicas debido al método de obtención por magnetrón *Sputtering* modificado, además de haber encontrado que la fase preferencial obtenida no se ha logrado obtener por otros métodos de síntesis a temperatura ambiente.

Los estudios faltantes de este trabajo son estudios de espectrometría de masas diferencial electroquímica. Estos resultados también, ha sido aceptado para su publicación.

En perspectiva, se busca llevar a cabo la evaluación de los materiales en diferentes sustratos, así como explorar la posibilidad de su aplicación en otros materiales como carbón poroso o realizar recubrimientos sobre mallas de níquel. Además, se considera relevante llevar a cabo estudios de caracterización fisicoquímica posterior a los análisis electroquímicos. También, realizar las evaluaciones frente a la corrosión del material WC.

Referencias

- Abad, M. D., Muñoz-Márquez, M. A., El Mrabet, S., Justo, A., & Sánchez-López, J. C. (2010). Tailored synthesis of nanostructured WC/a-C coatings by dual magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 204(21–22), 3490–3500. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2010.04.019>
- Abdelkareem, M. A., Lootah, M. A., Sayed, E. T., Wilberforce, T., Alawadhi, H., Yousef, B. A. A., & Olabi, A. G. (2021). Fuel cells for carbon capture applications. *Science of the Total Environment*, 769, 144243. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144243>
- Agudelo Morimitsu, L. C. (2011). *Síntesis y estudio del comportamiento de bicapas de tungsteno, carburo de tungsteno (W/WC) obtenidas por la técnica sputtering DC = Synthesis and study of the behavior of tungsten, tungsten carbide (W/WC) bilayers obtained by dc sputtering technique*. <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/9107>
- Aihaiti, L., Tuokedaerhan, K., Sadeh, B., Zhang, M., Shen, X. Q., & Mijiti, A. (2021). Electrical and Structural Properties of Non-Reactive Dual Magnetron Sputter Deposited W–C Thin Films for MOSFET Gates. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 95(5), 1003–1008. <https://doi.org/10.1134/S0036024421050198>
- Alcalde, S. (2023). *Ventajas e inconvenientes del hidrógeno como combustible alternativo*. National Geographic España. https://www.nationalgeographic.com.es/ciencia/ventajas-e-inconvenientes-hidrogeno-como-combustible-alternativo_14897
- Ang, E. H., Dinh, K. N., Sun, X., Huang, Y., Yang, J., Dong, Z., Dong, X., Huang, W., Wang, Z., Zhang, H., & Yan, Q. (2019). Highly Efficient and Stable Hydrogen Production in All pH Range by Two-Dimensional Structured Metal-Doped Tungsten Semicarbides. *Research*, 2019. <https://doi.org/10.34133/2019/4029516>

- Baird, C. (2004). *Química ambiental*. editorial Reverté.
https://www.google.com.pe/books/edition/Química_ambiental/bgUaHUqGPYIC?hl=es&gbpv=1&dq=hidrogeno+como+combustible&pg=PA274&printsec=frontcover
- Brooks, D. (2020, agosto 26). Energías renovables: qué son los hidrógenos verde, azul y negro (y por qué se invierten miles de millones en 2 de ellos). *BBC News Mundo, Cono Sur*. <https://www.bbc.com/mundo/noticias-53925884>
- Chanda, K., Bairi, P., Maiti, S., Tripathi, A., Thapa, R., Ghosh, S., Panigrahi, K., Roy, D., Sarkar, R., & Chattopadhyay, K. K. (2024). Crystallinity and interfacial Mo–N–C bond engineered MoS₂ embedded graphitic nitrogen doped carbon hollow sphere for enhanced HER activity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 56, 570–581.
<https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2023.12.159>
- Chastain, J. (1992). *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy* (Vol. 40). Perkin-Elmer Corporation. [https://www.hic.ch.ntu.edu.tw/PES/file/參考資料/XPS handbook.pdf](https://www.hic.ch.ntu.edu.tw/PES/file/參考資料/XPS%20handbook.pdf)
- Chen, Z., Qin, M., Chen, P., Jia, B., He, Q., & Qu, X. (2016). Tungsten carbide/carbon composite synthesized by combustion-carbothermal reduction method as electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(30), 13005–13013. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2016.06.063>
- Chi, J., & Yu, H. (2018). Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production. *Chinese Journal of Catalysis*, 39(3), 390–394.
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62949-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62949-8)
- Czyzniewski, A. (2003a). Deposition and some properties of nanocrystalline WC and nanocomposite WC/a-C:H coatings. *Thin Solid Films*, 433(1-2 SPEC.), 180–185.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00324-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00324-9)
- Czyzniewski, A. (2003b). Deposition and some properties of nanocrystalline WC and

- nanocomposite WCya-C:H coatings. En *Thin Solid Films* (Vol. 433).
- Deng, X. C., Chang, H. Q., & Zhang, G. H. (2022). N-doped graphene supported W₂C/WC as efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(2), 902–916. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.054>
- Diao, J., Qiu, Y., Liu, S., Wang, W., Chen, K., Li, H., Yuan, W., Qu, Y., & Guo, X. (2020). Interfacial Engineering of W₂N/WC Heterostructures Derived from Solid-State Synthesis: A Highly Efficient Trifunctional Electrocatalyst for ORR, OER, and HER. *Advanced Materials*, 32(7), 1905679. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201905679>
- El Peruano. (2023, diciembre 17). *COP 28: Cumbre Global del Clima invoca a los países a alejarse de los combustibles fósiles*. <https://www.elperuano.pe/noticia/231466-cop-28-cumbre-global-del-clima-invoca-a-los-paises-a-alejarse-de-los-combustibles-fosiles>
- Exner, H. E. (1979). Physical and chemical nature of cemented carbides. *International Materials Reviews*, 24(1), 149–170. <https://doi.org/10.1179/IMTR.1979.24.1.149>
- Fuchs, K., Rödhammer, P., Bertel, E., Netzer, F. P., & Gornik, E. (1987). Reactive and non-reactive high rate sputter deposition of Tungsten carbide. *Thin Solid Films*, 151(3), 383–395. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(87\)90137-4](https://doi.org/10.1016/0040-6090(87)90137-4)
- Garcia-Esparza, A. T., Cha, D., Ou, Y., Kubota, J., Domen, K., & Takanabe, K. (2013). Tungsten carbide nanoparticles as efficient cocatalysts for photocatalytic overall water splitting. *ChemSusChem*, 6(1), 168–181. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200780>
- Germescheidt, R. L., Moreira, D. E. B., Yoshimura, R. G., Gasbarro, N. P., Datti, E., dos Santos, P. L., & Bonacin, J. A. (2021). Hydrogen Environmental Benefits Depend on the Way of Production: An Overview of the Main Processes Production and Challenges by 2050. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2(10), 2100093. <https://doi.org/10.1002/AESR.202100093>

- Givovich, F., Quiroz, J., & Schmidt-Hebbel, K. (2022). *La revolución del hidrógeno verde y sus derivados en Magallanes* (El Líbero (ed.)). El Líbero. https://www.google.com.pe/books/edition/La_revolución_del_hidrógeno_verde_y_su/YdOTEAAAQBAJ?hl=es&gbpv=0
- Gouy-Pailler, P., & Pauleau, Y. (1993). Tungsten and tungsten–carbon thin films deposited by magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 11(1), 96–102. <https://doi.org/10.1116/1.578725>
- Gubisch, M., Liu, Y., Spiess, L., Romanus, H., Krischok, S., Ecke, G., Schaefer, J. A., & Knedlik, C. (2005a). Nanoscale multilayer WC/C coatings developed for nanopositioning: Part I. Microstructures and mechanical properties. *Thin Solid Films*, 488(1–2), 132–139. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.04.107>
- Gubisch, M., Liu, Y., Spiess, L., Romanus, H., Krischok, S., Ecke, G., Schaefer, J. A., & Knedlik, C. (2005b). Nanoscale multilayer WC/C coatings developed for nanopositioning: Part I. Microstructures and mechanical properties. *Thin Solid Films*, 488(1–2), 132–139. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.04.107>
- Gusev, A. I., & Kurlov, A. S. (2007). Ordering of the lowest tungsten carbide W₂C. *JETP Letters*, 85(1), 34–39. <https://doi.org/10.1134/S0021364007010079>
- Hinnemann, B., Moses, P. G., Bonde, J., Jørgensen, K. P., Nielsen, J. H., Hørch, S., Chorkendorff, I., & Nørskov, J. K. (2005). Biomimetic hydrogen evolution: MoS₂ nanoparticles as catalyst for hydrogen evolution. *Journal of the American Chemical Society*, 127(15), 5308–5309. https://doi.org/10.1021/JA0504690/SUPPL_FILE/JA0504690SI20050310_101833.PDF
- Hosseini, S. E., & Wahid, M. A. (2016). Hydrogen production from renewable and

- sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 850–866.
<https://doi.org/10.1016/J.RSER.2015.12.112>
- Iberdrola. (2024). *Qué es el Hidrógeno Verde y su importancia* - Iberdrola.
<https://www.iberdrola.com/sostenibilidad/hidrogeno-verde>
- Isgró, M. de los Á. (2015). *El hidrógeno como vector energético: su obtención por electrólisis*. [https://ria.utn.edu.ar/bitstream/handle/20.500.12272/3266/El hidrógeno como vector energético%2C su obtención por electrólisis.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://ria.utn.edu.ar/bitstream/handle/20.500.12272/3266/El_hidrogeno_como_vector_energetico%2C_su_obtencion_por_electrolisis.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
- Jolly, W. L. (2024). “hydrogen”. Encyclopedia Britannica.
<https://www.britannica.com/science/hydrogen>. Accessed 10 January 2024.
- Kimmel, Y. C., Esposito, D. V., Birkmire, R. W., & Chen, J. G. (2012). Effect of surface carbon on the hydrogen evolution reactivity of tungsten carbide (WC) and Pt-modified WC electrocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(4), 3019–3024.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.079>
- Koc, R., & Kodambaka, S. K. (2000). Tungsten carbide (WC) synthesis from novel precursors. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(11), 1859–1869.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00038-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00038-8)
- Krasovskii, P. V., Malinovskaya, O. S., Samokhin, A. V., Blagoveshchenskiy, Y. V., Kazakov, V. A., & Ashmarin, A. A. (2015). XPS study of surface chemistry of tungsten carbides nanopowders produced through DC thermal plasma/hydrogen annealing process. *Applied Surface Science*, 339(1), 46–54.
<https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2015.02.152>
- Kurlov, A. S., & Gusev, A. I. (2006). Tungsten carbides and W-C phase diagram. *Inorganic*

- Materials* 2006 42:2, 42(2), 121–127. <https://doi.org/10.1134/S0020168506020051>
- Kurlov, A. S., Rempel, S. V., & Gusev, A. I. (2011). Symmetry analysis of ordered phases of the lower tungsten carbide W₂C. *Physics of the Solid State*, 53(1), 175–181. <https://doi.org/10.1134/S1063783411010173>
- Lasia, A. (2003). Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2(36), 416–440. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2019.05.183>
- Lee, S. P. (2008). Synthesis and Characterization of Carbon Nitride Films for Micro Humidity Sensors. *Sensors*, 8, 1508–1518. www.mdpi.org/sensors
- López, E. O., Mello, A., Farina, M., Rossi, A. M., & Rossi, A. L. (2015). Nanoscale analysis of calcium phosphate films obtained by RF magnetron sputtering during the initial stages of deposition. *Surface and Coatings Technology*, 279, 16–24. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2015.08.021>
- López, E. O., Mello, A., Sendão, H., Costa, L. T., Rossi, A. L., Ospina, R. O., Borghi, F. F., Silva Filho, J. G., & Rossi, A. M. (2013). Growth of crystalline hydroxyapatite thin films at room temperature by tuning the energy of the RF-magnetron sputtering plasma. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5(19), 9435–9445. https://doi.org/10.1021/AM4020007/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AM-2013-020007_0014.GIF
- Ma, L., Zou, X., Hossu, M., & Chen, W. (2016). Synthesis of ZnS:Ag,Co water-soluble blue afterglow nanoparticles and application in photodynamic activation. *Nanotechnology*, 27(31), 315602. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/31/315602>
- Ma, R., Song, E., Zhou, Y., Zhou, Z., Liu, G., Liu, Q., Liu, J., Zhu, Y., & Wang, J. (2017). Ultrafine WC nanoparticles anchored on co-encased, N-doped carbon nanotubes for

- efficient hydrogen evolution. *Energy Storage Materials*, 6(October 2016), 104–111.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.10.006>
- Ma, Y. Y., Lang, Z. L., Yan, L. K., Wang, Y. H., Tan, H. Q., Feng, K., Xia, Y. J., Zhong, J., Liu, Y., Kang, Z. H., & Li, Y. G. (2018). Highly efficient hydrogen evolution triggered by a multi-interfacial Ni/WC hybrid electrocatalyst. *Energy & Environmental Science*, 11(8), 2114–2123. <https://doi.org/10.1039/C8EE01129J>
- Martínez Huerta, M. V. (2020). *Electrocatalisis para las reacciones de reducción y evolución de oxígeno y su implicación en el almacenamiento de energía renovable*. gecarbon. http://www.gecarbon.org/boletines/articulos/BoletinGEC_055-art05.pdf
- Mello de Paula Silva, A. (2007). *FILMES FINOS CRISTALINOS DE HIDROXIAPATITA: UMA ABORDAGEM ORIGINAL COM MAGNETRON SPUTTERING DE ALVOS OPOSTOS* [INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA].
http://www.ime.eb.mil.br/arquivos/teses/se4/cm/filmesfinos_alexandremello.pdf
- Meyer, S., Nikiforov, A. V., Petrushina, I. M., Köhler, K., Christensen, E., Jensen, J. O., & Bjerrum, N. J. (2015). Transition metal carbides (WC, Mo₂C, TaC, NbC) as potential electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction (HER) at medium temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(7), 2905–2911.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.076>
- Misión Cavendish. (2024). *Pero... ¿Qué es el hidrógeno?*
<https://misioncavendish.com/hidrogeno-verde-conceptos/>
- Nicolas Dubouis, & Alexis Grimaud. (2019). The hydrogen evolution reaction: from material to interfacial descriptors. *Chemical Science*, 10(40), 9165–9181.
<https://doi.org/10.1039/C9SC03831K>
- Poladi, A., Semnani, H. R. M., Emadoddin, E., Mahboubi, F., & Ghomi, H. R. (2019).

- Nanostructured TaC film deposited by reactive magnetron sputtering: Influence of gas concentration on structural, mechanical, wear and corrosion properties. *Ceramics International*, 45(7), 8095–8107. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.055>
- Rietveld, H. M., & IUCr. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *urn:issn:0021-8898*, 2(2), 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
- Rincón, C., Romero, J., Esteve, J., Martínez, E., & Lousa, A. (2003). Effects of carbon incorporation in tungsten carbide films deposited by r.f. magnetron sputtering: Single layers and multilayers. *Surface and Coatings Technology*, 163–164, 386–391. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00635-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00635-7)
- Rodríguez Bachiller, A. (2019). *Tecnología del hidrógeno y pilas de combustible* (1.0). Elearning S. L. https://www.google.com.pe/books/edition/_iBDmDwAAQBAJ?hl=es&gbpv=1&pg=PA1
- Sapountzi, F. M., Gracia, J. M., Weststrate, C. J. (Kee. J., Fredriksson, H. O. A., & Niemantsverdriet, J. W. (Hans. (2017). Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas. *Progress in Energy and Combustion Science*, 58, 1–35. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2016.09.001>
- Shen, P. K., Yin, S., Li, Z., & Chen, C. (2010). Preparation and performance of nanosized tungsten carbides for electrocatalysis. *Electrochimica Acta*, 55(27), 7969–7974. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2010.03.025>
- Shiva Kumar, S., & Himabindu, V. (2019). Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review. *Materials Science for Energy Technologies*, 2(3), 442–454. <https://doi.org/10.1016/J.MSET.2019.03.002>

- Smink, V. (2021, marzo 31). *Hidrógeno verde: 6 países que lideran la producción de una de las “energías del futuro” (y cuál es el único latinoamericano)*. BBC News Mundo, Cono Sur. <https://www.bbc.com/mundo/noticias-56531777>
- Sun, S. C., Ma, F. X., Jiang, H., Chen, M. X., Xu, P., Zhen, L., Song, B., & Xu, C. Y. (2023). Encapsulating dual-phase WC-W₂C nanoparticles into hollow carbon dodecahedrons for all-pH electrocatalytic hydrogen evolution. *Chemical Engineering Journal*, 462, 142132. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2023.142132>
- Ta, X. M. C., Daiyan, R., Nguyen, T. K. A., Amal, R., Tran-Phu, T., & Tricoli, A. (2022). Alternatives to Water Photooxidation for Photoelectrochemical Solar Energy Conversion and Green H₂ Production. *Advanced Energy Materials*, 12(42), 2201358. <https://doi.org/10.1002/AENM.202201358>
- Usman, M., Zeb, Z., Ullah, H., Suliman, M. H., Humayun, M., Ullah, L., Shah, S. N. A., Ahmed, U., & Saeed, M. (2022). A review of metal-organic frameworks/graphitic carbon nitride composites for solar-driven green H₂ production, CO₂ reduction, and water purification. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107548. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2022.107548>
- Verma, M., Singh, K. P., & Kumar, A. (2020). Reactive magnetron sputtering based synthesis of WO₃ nanoparticles and their use for the photocatalytic degradation of dyes. *Solid State Sciences*, 99, 105847. <https://doi.org/10.1016/J.SOLIDSTATESCIENCES.2019.02.008>
- Wang, J., Chen, W., Wang, X., & Wang, E. (2017). N-doped graphene supported WxC composite material as an efficient non-noble metal electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, 251, 660–671. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2017.08.151>

- Wang, S., Lu, A., & Zhong, C. J. (2021). Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts. *Nano Convergence*, 8(1). <https://doi.org/10.1186/s40580-021-00254-x>
- Wang, Y., Pang, Y., Xu, H., Martinez, A., & Chen, K. S. (2022). PEM Fuel cell and electrolysis cell technologies and hydrogen infrastructure development – a review. *Energy & Environmental Science*, 15(6), 2288–2328. <https://doi.org/10.1039/D2EE00790H>
- Wang, Y., Zhang, L., Meng, X., Feng, L., Wang, T., Zhang, W., & Yang, N. (2019). Scalable processing hollow tungsten carbide spherical superstructure as an enhanced electrocatalyst for hydrogen evolution reaction over a wide pH range. *Electrochimica Acta*, 319, 775–782. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2019.07.038>
- Weidman, M. C., Esposito, D. V., Hsu, Y. C., & Chen, J. G. (2012). Comparison of electrochemical stability of transition metal carbides (WC, W₂C, Mo₂C) over a wide pH range. *Journal of Power Sources*, 202, 11–17. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2011.10.093>
- Yang, Y., Zhu, X., Zhang, B., Yang, H., & Liang, C. (2019). Electrocatalytic properties of porous Ni-Co-WC composite electrode toward hydrogen evolution reaction in acid medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(36), 19771–19781. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2019.05.088>
- Yao, M., Wang, B., Sun, B., Luo, L., Chen, Y., Wang, J., Wang, N., Komarneni, S., Niu, X., & Hu, W. (2021). Rational design of self-supported Cu@WC core-shell mesoporous nanowires for pH-universal hydrogen evolution reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 280, 119451. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2020.119451>
- Yate, L., Caicedo, J. M., Zambrano, G., Caicedo, J. C., Ipaz, L., Muñoz, J., Cortés, C., & Prieto, P. (2008). Caracterización de películas delgadas de carburo de tungsteno (W-C)

- obtenidas por el método de co-sputtering. *Superficies y vacío*, 21(3), 30–32.
http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1665-352120080003000005&lng=es&nrm=iso&tlng=es
- Yu, J., Dai, Y., He, Q., Cheng, C., Shao, Z., & Ni, M. (2020). Robust non-Pt noble metal-based nanomaterials for electrocatalytic hydrogen generation. *Applied Physics Reviews*, 7(4). <https://doi.org/10.1063/5.0021578/832229>
- Yuan, N., Jiang, Q., Li, J., & Tang, J. (2020). A review on non-noble metal based electrocatalysis for the oxygen evolution reaction. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(2), 4294–4309. <https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2019.08.006>
- Zhang, L., Huang, J., Hu, Z., Li, X., Ding, T., Hou, X., Chen, Z., Ye, Z., & Luo, R. (2022). Ni(NO₃)₂-induced high electrocatalytic hydrogen evolution performance of self-supported fold-like WC coating on carbon fiber paper prepared through molten salt method. *Electrochimica Acta*, 422, 140553. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2022.140553>
- Zhang, L. N., Ma, Y. Y., Lang, Z. L., Wang, Y. H., Khan, S. U., Yan, G., Tan, H. Q., Zang, H. Y., & Li, Y. G. (2018). Ultrafine cable-like WC/W₂C heterojunction nanowires covered by graphitic carbon towards highly efficient electrocatalytic hydrogen evolution. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(31), 15395–15403. <https://doi.org/10.1039/C8TA05007D>
- Zhang, Y., Kou, Z., Wang, Z., Yang, M., Lu, J., Liang, H., Guan, S., Hu, Q., Gong, H., & He, D. (2019). Magic high-pressure strengthening in tungsten carbide system. *Ceramics International*, 45(7), 8721–8726. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2019.01.195>

Anexos

Anexo 1:	Artículo publicado	1
----------	--------------------------	---

Anexo 1

Artículo aceptado

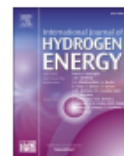
International Journal of Hydrogen Energy 62 (2024) 1018–1029



Contents lists available at ScienceDirect

International Journal of Hydrogen Energy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he



New approach to produce cubic-WC at low temperature for hydrogen evolution reaction

Elvis O. López^{a,*}, Ofelia M. Arias-Pinedo^b, R. Soria-Martínez^a, Antony Bazan-Aguilar^{b,c}, Gonzalo García^d, Pablo L. Bernardo^e, Noemi R. Checca^a, Alexandre Mello^a, Angélica M. Baena-Moncada^{b,*}

^a Coordination of Condensed Matter, Applied Physics and Nanoscience, Brazilian Center for Research in Physics (CBPF), Rua Dr. Xavier Sigaud 150, Rio de Janeiro, 22290-180, Brazil

^b Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Peru

^c Universidad Tecnológica del Perú, 265 Arequipa Ave., 15046 Lima, Peru

^d Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología, Departamento de Química, Universidad de La Laguna (ULL), PO Box 456, 38200, La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, Spain

^e Physical Sciences Laboratory, North Fluminense State University (UENF), Av. Alberto Lamego 2000, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, Brazil

ARTICLE INFO

Handling Editor: Prof B Shabani

Keywords:

Right angle magnetron sputtering
Cubic tungsten mono-carbide
Stacking faults defects
Electrocatalyst
Hydrogen evolution reaction
Differential electrochemical mass spectrometry

ABSTRACT

A novel catalyst, a nanostructured cubic-WC (c-WC) flat film, is introduced for the hydrogen evolution reaction (HER) using a specialized magnetron sputtering system. This method results in over 94% crystalline c-WC_{0.95} formation at room temperature, featuring high-density stacking faults and twin defects. The catalytic performance of the c-WC film for HER is investigated through theoretical simulations and experimental studies. Density-functional theory (DFT) suggests that the c-WC (100) surface exhibits faster reaction kinetics than c-WC (111) surface, approaching the efficiency of Pt (111) surfaces. Experimentally, the c-WC_{0.95} film exhibits a high electrochemical surface area and increased active sites due to surface defects. Differential electrochemical mass spectrometry (DEMS) confirms an onset potential for HER of −50.0 mV for c-WC_{0.95} films and establishes electrodesorption as the rate-determining step. Overall, the c-WC film emerges as a cost-effective and efficient catalyst for green hydrogen production, showcasing excellent reproducibility and electrochemical stability.