



DESEMPEÑO ELECTROQUÍMICO EN LA REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO DE MATERIALES DE ELECTRODO Ni-TR (TR = La, Ce) SINTETIZADOS POR EL MÉTODO DE REACCIÓN DE ESTADO SÓLIDO.

A. M. Torres-Huerta¹, M. A. Domínguez-Crespo^{1*}, E. Ramírez-Meneses¹, C. Yáñez-Zamora², I. Ávila-García³.

¹ IPN, CICATA-Altamira Km. 14.5 carretera Tampico - Puerto Industrial. Altamira, Tamaulipas. CP 89600

² Alumna de PTA del CICATA-ALTAMIRA

³ IPN, ESIQIE, UPALM Zacatenco, México, D. F.

¹Tel (55)57296000 ext. 87512, Fax (55)57296000 ext 87517, mdominguezc@ipn.mx,
adcrespo2000@yahoo.com.mx

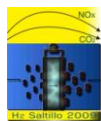
RESUMEN

A nivel industrial, el uso de la tecnología de celdas de combustible está todavía limitada debido sobre todo a los altos costos de las partes que la constituyen y los costos relacionados con su operación. El material de electrodo con mayor electroactividad es el Pt, pero debido a su costo elevado se han tenido que buscar electrocatalizadores alternativos con un balance entre costo y actividad. Uno de los materiales que más se ha utilizado es el Níquel en conjunto con algunas de sus aleaciones. Este material ha demostrado un buen desempeño utilizando bajos sobrepotenciales en reacciones tradicionales como las reacciones de evolución de hidrógeno (REH) y oxígeno (REO), así como una alta resistencia a la corrosión y bajo costo. Particularmente, aleaciones binarias y ternarias han demostrado un incremento importante en la actividad de la REH al compararla con los materiales en su estado puro o masivo. Por esta razón, en la búsqueda de nuevas alternativas con una aceptable eficiencia al compararla con los materiales a bajo costo, en este trabajo se obtuvieron materiales Ni-TR (TR = La, Ce) por el método de reacción de estado sólido, a partir de: a) acetilacetatos metálicos y b) polvos metálicos. Estos materiales se sinterizaron durante 3 h a diferentes temperaturas (795 °C ó 920 °C, 1000 °C and 1200 °C) a fin de evaluar su efecto en el desempeño electroquímico de los electrocatalizadores. La caracterización estructural y morfológica de materiales se realizó por las técnicas de DRX y MEB, respectivamente. Asimismo, el desempeño electroquímico de los materiales de electrodo se evaluó en la REH utilizando voltametría cíclica (VC) y curvas potenciodinámicas. Los resultados obtenidos muestran que a bajas temperaturas se obtiene una mezcla de óxidos (NiO, CeO₂ y LaNiO₃); sin embargo a medida que la temperatura de sinterizado se incrementa, se alcanza la formación de las aleaciones NiO-CeO₂ y NiO-LaNiO₃, respectivamente. Al mismo tiempo se observó una clara dependencia de la actividad electrocatalítica con la fuente obtención de estos materiales (Ni-TR).



1.-Introducción

Las celdas de combustible constituyen en la actualidad una de las principales tecnologías que son objeto de continuas investigaciones a fin de encontrar fuentes alternativas de energía, con un bajo impacto al medio ambiente; pero su utilización se ha visto limitada por factores tales como el elevado costo de los distintos componentes que conforman el dispositivo.¹ En este sentido, la electrólisis del agua es, hasta ahora, el único método desarrollado que se utiliza para la producción del hidrógeno en grandes cantidades; sin embargo, este método es muy costoso y tiene un gran consumo de energía, lo cual es directamente proporcional al voltaje de la celda utilizado para operar la electrolización. Así mismo, el costo de producción de hidrógeno electrocatalítico puede disminuirse por la reducción de los sobrepotenciales de las reacciones del electrodo, así como, a la selección de materiales de electrodo de bajo costo con buena actividad electrocatalítica.² En los últimos años, se ha generado un gran interés en desarrollar materiales electrocatalíticos nanoestructurados, los cuales permitan obtener propiedades similares a las del Platino.³ El Níquel se ha considerado uno de los materiales más importantes debido a su bajo costo, resistencia a la corrosión y reducción del sobrepotencial cuando se combina con otros materiales, confiriéndole atractivas aplicaciones en electrocatalisis.⁴ Al respecto, estudios previos han demostrado que aleaciones binarias como es el caso de las aleaciones de Ni-Co, Ni-Zn, Ni-Mo, Ni-Fe, Ni-Cr,^{5,6,7} entre otras, presentan un incremento importante en la actividad catalítica para la reacción de evolución de hidrógeno (REH) y oxígeno (REO) comparada incluso con los parámetros cinéticos que presentan los metales nobles (Pt, Pd, Ru, Rh); este incremento se ha atribuido a las características sinérgicas de los elementos que conforman la aleación así como, al incremento del área superficial de los electrodos.^{8,9,10} Por otra parte, varios autores han demostrado que la combinación de Ni o Co con Mo mediante aleado mecánico presenta un cambio sustancial en el incremento de la actividad catalítica sobre la REH, incrementando el área superficial debida a la disminución del tamaño de grano.^{11,12} Uno de los métodos en los cuales se enfoca esta investigación es el de reacción en estado sólido, debido a que es un método conveniente para la preparación de compuestos intermetálicos y de soluciones sólidas. Este método tiene la ventaja de preparar compuestos intermetálicos de sistemas caracterizados por tener una gran diferencia en los puntos de fusión, así como fases con tamaño de grano nanométrico y fases metaestables, resultando una disminución del tamaño de grano y, en consecuencia, una mayor área superficial.¹³ El objetivo de este trabajo es evaluar las propiedades electrocatalíticas en la REH de materiales de electrodo $\text{Ni}_{70}\text{TR}_{30}$ (TR= Ce y La) % en peso, producidos por el método de reacción en estado sólido. Para ello, se evaluaron dos series de experimentos, la primera utilizando una mezcla de polvos metálicos de Ni y acetilacetionato de Cerio o Lantano; mientras que en la segunda serie, la reacción se efectuó a partir de acetilacetatonatos de Níquel, Cerio y Lantano, respectivamente. Asimismo, se evaluó el efecto de la temperatura de sinterización en la morfología,



estructura, tamaño de partícula y fases presentes mismas que se correlacionaron con la actividad catalítica mostrada. Finalmente, las propiedades electrocatalíticas de los polvos obtenidos fueron determinadas mediante voltametría cíclica y curvas potenciodinámicas en una solución deaerada de NaOH 1M.

2.- Parte experimentales

Método de reacción en estado sólido

En este trabajo se desarrollaron dos rutas de síntesis: 1) utilizando polvos metálicos de Ni de alta pureza, 2) a partir de acetilacetatos de Ni 99.99% de pureza. Los precursores de Ce y La fueron acetilacetatos de Ce y La, respectivamente. Las mezclas de polvos se molieron en un mortero de ágata hasta formar una mezcla homogénea, con una composición calculada de los metales en una relación en peso de $\text{Ni}_{70}\text{TR}_{30}$. Posteriormente, las muestras se evaluaron en tres temperaturas de reacción (795 °C, 1000 °C y 1200 °C para el precursor de Cerio y 920 °C, 1000 °C y 1200 °C para el precursor de Lantano) durante un período 3 h utilizando una mufla de convección forzada (Thermoline serie 48000). Las temperaturas de inicio (795 °C y 920 °C) se determinaron considerando los puntos de fusión de los metales de Cerio y Lantano, respectivamente. Las muestras serán etiquetadas como NiCe-Ac, NiLa-Ac cuando los electrocatalizadores se prepararon a partir de acetilacetatos, mientras que las muestras se nombrarán como NiCe-p, NiLa-p cuando se prepararon en combinación con polvos metálicos y acetilacetatos de cerio o lantano.

Caracterización estructural y morfológica

La estructura de los polvos sintetizados fue determinada mediante difracción de rayos X (DRX) utilizando una radiación de Cu $\text{K}\alpha$ ($\lambda=0.154$ nm) en un difractómetro Brucker de la serie D8, el intervalo utilizado para la medición fue de 20-90° (2 θ) a una velocidad de 2° min⁻¹. La morfología de las muestras fue determinada mediante microscopia electrónica de barrido (MEB), utilizando un equipo JEOL JSM-6300 operando con un voltaje de aceleración de 20 kV y diferentes aumentos.

Evaluación electrocatalítica

El estudio de la actividad electrocatalítica de los polvos sintetizados se realizó mediante un potenciostato/galvanostato/ZRA Reference 600 acoplado a una computadora personal. Se utilizó una celda electroquímica convencional de tres electrodos (referencia, de trabajo y contraelectrodo) marca Pyrex, diseñada para trabajar a diferentes temperaturas y una atmósfera inerte. El electrodo de referencia utilizado fue el electrodo de calomel saturado, ECS (0.2415 V vs RHE), mientras que una barra de grafito se utilizó

como contra electrodo. El electrodo de trabajo se preparó con una mezcla de grafito y material sintetizado ($\text{Ni}_{70}\text{-TR}_{30}$) en una relación 4:1, respectivamente. Posteriormente, se adicionaron unas gotas de aceite de silicón hasta obtener una pasta homogénea. La pasta obtenida fue introducida en un tubo de plástico de 7 cm de longitud con un diámetro de 0.5 cm, el área de contacto del electrodo fue de 0.071 cm^2 . Todos los experimentos se llevaron a cabo dentro de una solución acuosa de NaOH 1M deaerada con una atmósfera de N_2 . La caracterización electroquímica de los electrodos se realizó mediante voltametría cíclica, utilizando una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} , en un intervalo de potencial entre -1400 mV y 500 mV vs ECS, comenzando a partir del potencial a circuito abierto ($E_i=0$), durante 10 ciclos de potencial. Cada experimento se realizó utilizando una superficie nueva y los resultados presentados son un promedio de al menos 3 repeticiones. Para asegurar la estabilidad de los electrodos todas las muestras fueron evaluadas inicialmente con voltametría cíclica y posteriormente, la variación en el potencial se siguió mediante potencial a circuito abierto hasta que se alcanzó el equilibrio, para posteriormente realizar la evaluación potenciodinámica. Los parámetros cinéticos se calcularon a partir de las curvas de polarización lineal. Las curvas de polarización lineal se obtuvieron con un barrido en dirección negativa desde el potencial de equilibrio ($E_{i=0}$) vs ECS hasta llegar a un potencial final de $-1,600 \text{ mV}$, con una velocidad de barrido de 2 mV s^{-1} . El área activa del electrodo de trabajo utilizado es de aproximadamente el 20% del área geométrica en contacto con la solución electrolítica.

3.- Resultados y discusión

Las Figuras 1a-b y 2a-b muestran los resultados de difracción de rayos-X obtenidos para las muestras NiCe-Ac , NiCe-p , NiLa-Ac y NiLa-p obtenidos a diferentes temperaturas de reacción, respectivamente. En general, en el caso de las muestras preparadas a partir de acetilacetatos de cerio y níquel, los espectros de DRX presentan un incremento en la cristalinidad de los materiales de electrodo con la temperatura de reacción (Figura 1a). Como se puede apreciar en estos resultados, las muestras exhiben las reflexiones características de los óxidos de cerio (Ce^{4+}) y níquel desde bajas temperaturas de reacción y posteriormente, solo se observa un incremento en la intensidad de los picos. A partir de estos resultados, se puede decir que con estos materiales (Ni-Ce-Ac) no presentan reflexiones características correspondientes a la formación de aleaciones o compuesto intermetálicos. Similares resultados se observaron cuando se realizó una mezcla de polvos metálicos de níquel + acetilacetato de cerio (Figura 1b). En este último caso, sin embargo, al parecer se tiene una mayor cristalinidad de los materiales.

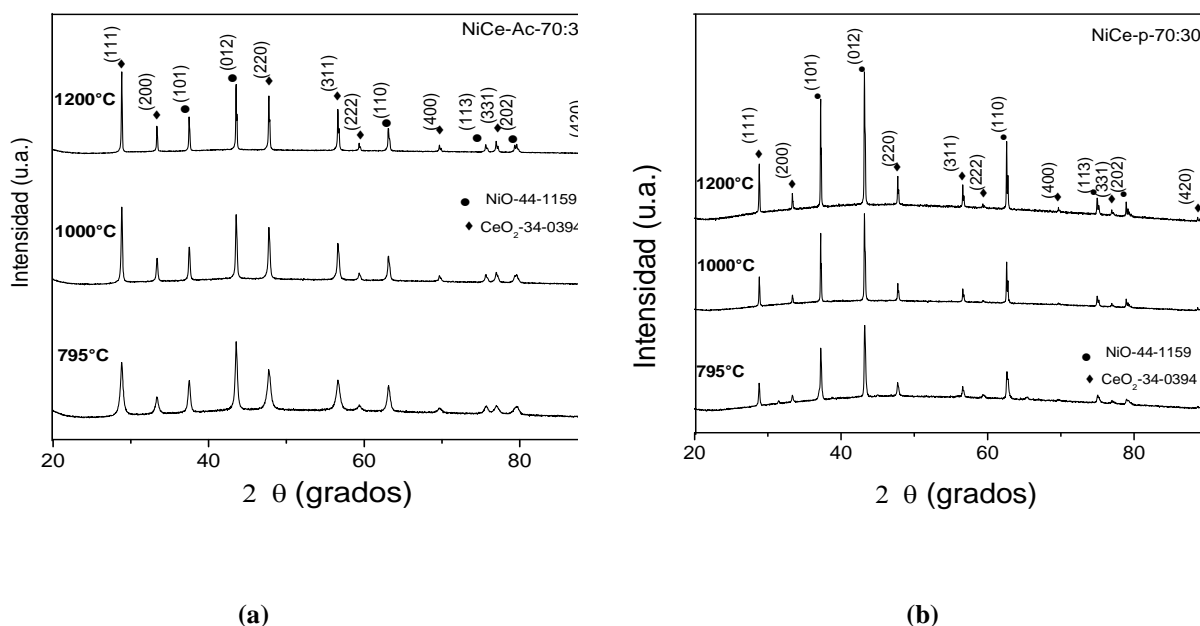


Figura 1. Difracción de rayos-X de las muestras preparadas a tres temperaturas de reacción (795 °C, 1000 °C y 1200 °C) utilizando a) acetilacetonatos de níquel y cerio y b) mezcla de polvos metálicos de níquel con acetilacetonato de cerio.

Un resultado particularmente interesante se presenta con la síntesis de materiales de electrodo a partir de acetilacetonatos de níquel y lantano (Figura 2a). En este caso, desde temperaturas bajas de reacción se obtiene la formación de un compuesto intermetálico ($\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$), en conjunto con óxido de níquel; sin embargo, a altas temperaturas de reacción se presenta la aparición de diferentes reflexiones correspondientes a otro compuesto, lo que sugiere que el compuesto obtenido a baja temperatura es inestable y comienza a transformarse a 1000 °C, observándose la transformación total a 1200 °C. Finalmente, para el caso de la mezcla polvos de níquel + acetilacetonatos de lantano se observa un comportamiento diferente al obtenido con mezclas de acetilacetonatos (Figura 2b); es decir, el lantano está formando un solo compuesto estable con el Ni ($\text{La}(\text{NiO}_3)$), ya que no cambia con la temperatura. Las diferencias observadas en los materiales de electrodo sintetizados, se atribuyen a las características sinérgicas que presenta cada precursor de tierras raras en el sistema de reacción de estado sólido y el precursor de níquel, las cuales causan cambios en las propiedades texturales con la temperatura de reacción. La cinética de descomposición de los acetilacetonatos

se ve afectada por la presencia de los polvos de níquel estabilizando la formación del compuesto obtenido a bajas temperaturas. Se calcularon los tamaños de cristal utilizando la ecuación de Scherrer:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (1)$$

donde t es el tamaño promedio del cristal, λ es la longitud de onda de los rayos X (0.15405 nm para Cu K α), B es el ancho de pico tomado a la mitad de la intensidad máxima de un pico de difracción en un ángulo θ .

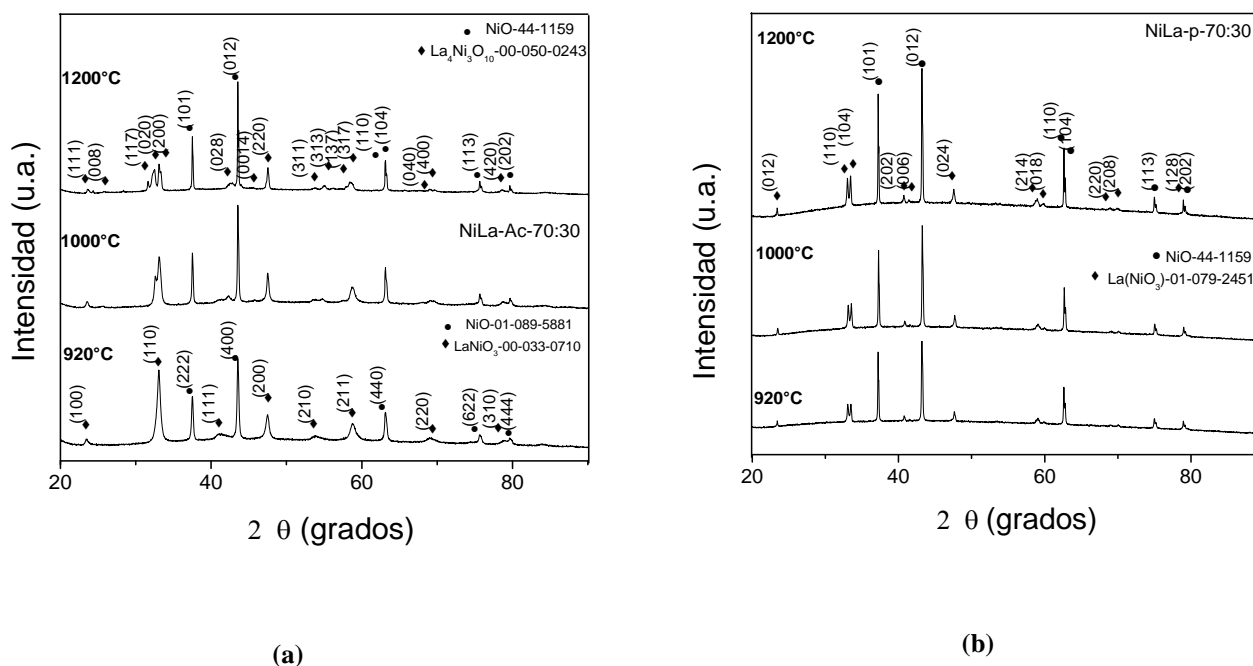


Figura 2. Difracción de rayos-X de las muestras preparadas a tres temperaturas de reacción (920 °C, 1000 °C y 1200 °C) utilizando a) acetilacetatos de níquel y lantano y b) mezcla de polvos metálicos de níquel con acetilacetato de lantano.

Los tamaños promedio de los cristales de CeO₂ son de 30 nm, los de NiO son de 27 nm y permanecieron sin cambios a las diferentes temperaturas, tanto cuando se usaron acetilacetatos como para cuando se usaron polvos de níquel y acetilacetato de cerio. Para el caso de los compuestos de lantano obtenidos utilizando únicamente acetilacetatos, el tamaño de cristal a 920 °C fue de 28 nm y disminuyó a 24 nm al aumentar la

temperatura a 1000 °C y 1200 °C; mientras que, para el compuesto obtenido de la mezcla de polvo de níquel y acetilacetato de lantano, el tamaño promedio fue de 24 nm a las tres diferentes temperaturas. El NiO obtenido al utilizar lantano, no varió su tamaño (27 nm) respecto al obtenido con el precursor de cerio.

Los diagramas TGA/DSC (Figuras 3 a-b) muestran que el $\text{Ce}(\text{acac})_3$ descompone muy lentamente y es después de los 350 °C en que la descomposición es casi total; mientras que, el $\text{La}(\text{acac})_3$ empieza a descomponer a partir de los 100 °C. Además del hecho de que existe un cambio en el estado de oxidación del Ce (de +3 a +4), lo que lleva a la formación del CeO_2 , el cual al ser muy estable no reacciona con el Ni para formar una monofase.

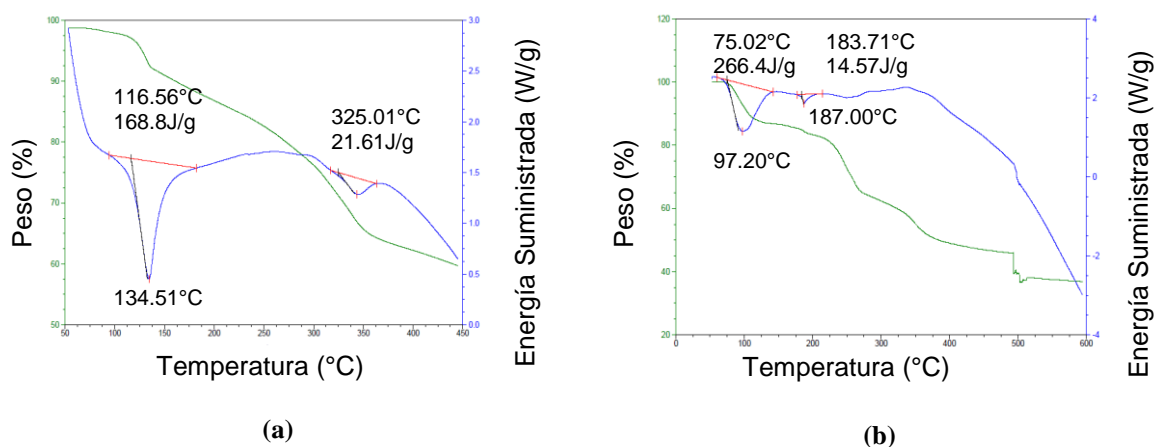


Figura 3. Diagramas TGA/DSC de los precursores utilizados en esta experimentación (a) acetilacetato de Lantano y (b) acetilacetato de cerio.

La caracterización microestructural de los materiales de electrodo a la temperatura en donde se observaron los cambios más significativos (1200 °C) durante las mediciones de DRX se pueden observar en las figuras 4 a-d. La influencia del precursor en los materiales sintetizados se observa claramente en estas micrografías. En primer lugar, analizando las micrografías de los materiales NiCe, se puede observar que los óxidos de níquel y cerio son más uniformes en forma y tamaño cuando los materiales son sintetizados a partir de acetilacetatos de níquel en combinación con el de cerio (Figuras 4 a-b). En este caso, los aglomerados obtenidos presentan una forma semiesférica con tamaños de partícula variable que van desde 0.5 μm a 2 μm aproximadamente (Figura 4a). La parte más clara de la imagen corresponde a los óxidos de cerio mientras que la oscura corresponde al óxido de níquel. Por su parte, los materiales sintetizados con polvos metálicos de níquel y

acetilacetatonatos de cerio presentan formas muy irregulares con tamaños de partícula que van desde 10 hasta 50 μm para el caso de níquel, mientras que el cerio (partículas blancas) muestra tamaños de partícula muy pequeñas que van desde 0.3 μm hasta 5 μm (Figura 4b).

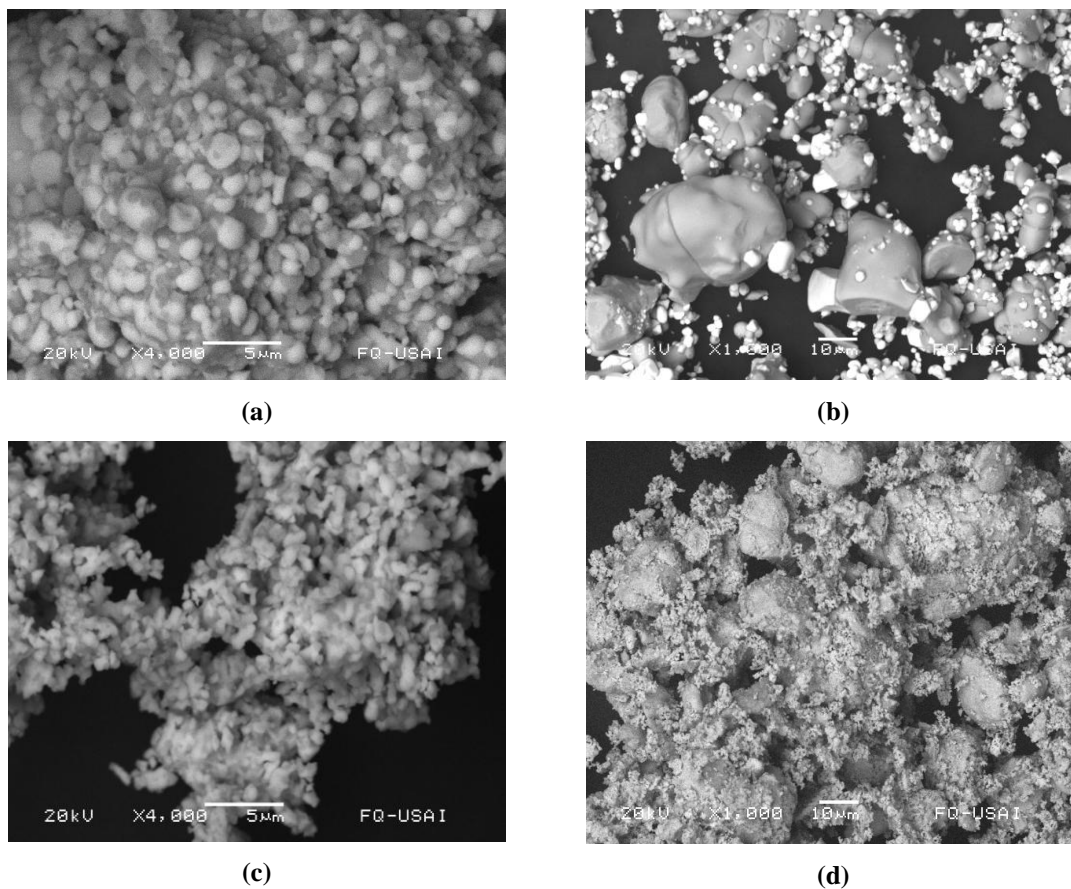


Figura 4. Micrografías de los materiales de electrodo sintetizados a una temperatura de 1200 °C. (a) *NiCe-Ac*, (b) *NiCe-p*, (c) *NiLa-Ac* y (d) *NiLa-p*.

Por otro lado, aglomerados uniformes (en forma y tamaño) correspondientes a una aparente aleación homogénea se observa para el caso de los materiales NiLa cuando estos se sintetizaron con precursores de acetilacetonato, estos aglomerados parecen estar formados por tamaños de partícula muy uniformes de aprox. 0.7 μm (figura 4c). Es también evidente que la rugosidad y por ende el área superficial de estos aglomerados



no sufre cambios apreciable en el intervalo de reacción evaluado. En comparación, cuando se utilizaron como precursores polvos metálicos, los aglomerados se incrementan considerablemente de tamaño, ya que partículas de níquel se aglomeran y las de lantano parecen incorporarse a la matriz de níquel a medida que la temperatura de reacción se incrementa, como previamente se observó en las mediciones de DRX. El tamaño de partícula de estos materiales varía entre 10 y 450 μm (Figura 4d).

Durante el proceso de formación de la aleación, la reacción tiende a disminuir o incrementar el tamaño de partícula, el cual depende del tipo de precursor utilizado para la síntesis. Cuando el tamaño de partícula permanece prácticamente constante o disminuye debido a la sinergia entre elementos y/o a la eliminación de los compuestos orgánicos, se tiene un estado muy reactivo de tipo lamelar donde se lleva a cabo el proceso de difusión de un material en la matriz del otro (Figura 4c), formando así una solución sólida homogénea; en este estado la difusión puede acercarse al valor máximo de saturación en la matriz con el otro componente, controlando el tamaño de partícula. En caso contrario, la cinética del proceso de difusión de las partículas de lantano en la matriz metálica de Ni es mucho más lenta y aunque se forma la aleación, no se presenta una forma homogénea de las partículas (figura 4d). Comparando los compuestos formados con los elementos de tierras raras utilizadas, parece claro la existencia de una mayor sinergia entre Ni y La que para el caso de Ni-Ce. Las diferencias en los resultados obtenidos utilizando precursores de tierras raras, puede atribuirse directamente a sus características de descomposición térmica, a los cambios en el estado de oxidación del cerio y al efecto que ejercen los polvos de níquel.

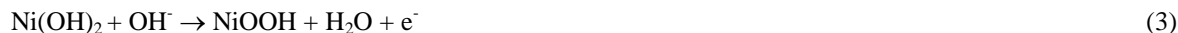
Caracterización Electroquímica

La evaluación electroquímica de la REH en los materiales obtenidos por el proceso de reacción de estados sólido se llevó a cabo mediante las técnicas de voltametría cíclica y polarización lineal utilizando una solución 1 M de NaOH a temperatura ambiente. Los voltamperogramas mostrados en las figuras 5(a-b) corresponden a la respuesta de los materiales obtenidos NiCe-Ac, NiCe-p, NiLa-Ac y NiLa-p obtenidos a la temperatura más alta de reacción (1200 $^{\circ}\text{C}$), además de la evolución del material con mayor densidad de corriente en función de la temperatura de reacción, respectivamente.

Debido a que desde los primeros ciclos de potencial se alcanza una estabilidad en los voltamogramas, los resultados presentados corresponden a una evaluación realizada después de 9 barridos de potencial. En principio, la figura 5(a) muestra la presencia de un pico anódico claramente definido a un potencial de -0.753 mV (ECS), el cual corresponde al proceso de transferencia electrónica de dos electrones de acuerdo con la siguiente reacción¹⁴:



Así mismo, en los voltamogramas a bajas temperaturas se observan dos señales adicionales a 0.028 y 0.378 mV (ECS) que pueden correlacionarse con el cambio de fase de los compuestos de $\text{LaNiO}_3 \rightarrow \text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ó a dos variedades de oxihidróxidos de níquel β y α (ecuación 3), respectivamente (figura 5b).



Además el pico cercano a la reacción de evolución de oxígeno (0.378 mV vs ECS) parece inhibirse por este efecto de cambio de fase. Así mismo, a partir de estos voltamogramas se puede observar un incremento en las densidades de corriente cuando se utiliza lantano en comparación con el cerio durante la síntesis; sin embargo, también se presenta una disminución en esta densidad de corriente con el incremento de la temperatura (figura 5b). Debido a que el tamaño de partícula promedio (0.7 μm), en este intervalo de temperaturas no se incrementa de manera apreciable, el comportamiento electroquímico a altas temperaturas se atribuye a la formación de la nueva fase, de hecho tal transformación comienza a ocurrir desde los 1000 °C.

La correspondiente reducción de los compuestos formados durante el barrido anódico se observa alrededor de 0.197, -0.441 y -1.1 V (ECS), respectivamente. La organización individual de las partículas de níquel y su actividad electrocatalítica parece estar afectada por diversos factores; (a) el tipo de precursor utilizado para la síntesis, (b) la temperatura de reacción y (c) el efecto sinérgico causado por la adición de la tierra rara, el cual parece ser mejor para el lantano que el cerio.

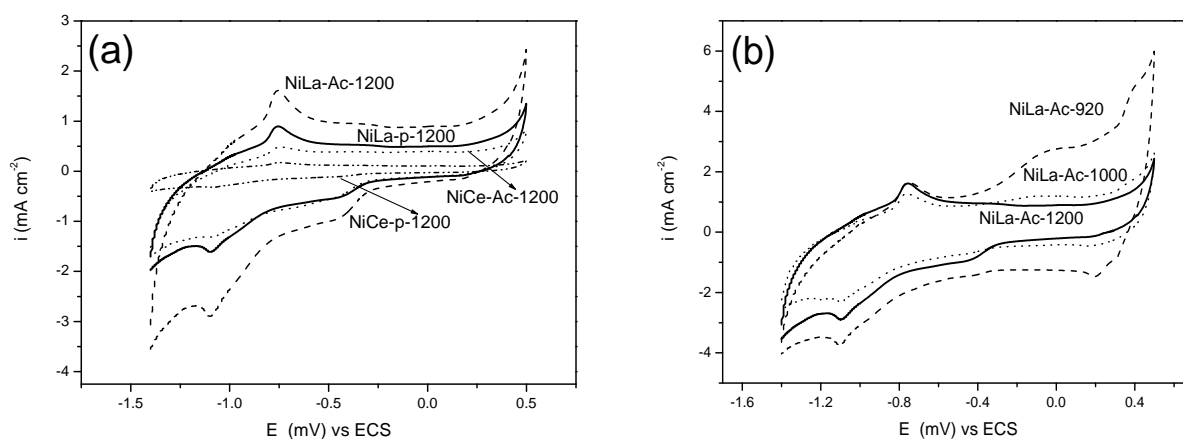


Figure 5. Voltametría cíclica para los compuestos de NiCe y NiLa sintetizados a diferentes temperaturas de reacción.

Actividad electrocatalítica de la REH

Los resultados de actividad electrocatalítica sobre la reacción de evolución de hidrógeno en los materiales obtenidos por el método de reacción en estado sólido utilizando como precursores acetilacetatonatos de lantano y cerio, se presentan en las Figura 6 a-b. La polarización lineal se realizó a temperatura ambiente, utilizando como electrolito una solución 1M de NaOH. El barrido se realizó en dirección catódica partiendo desde un potencial de -0.7 a -1.6 V, después de haber una estabilización mediante voltametría cíclica.

Las curvas de polarización obtenidas muestran dos distintas regiones con diferentes pendientes de Tafel: la primera a bajos sobrepotenciales, entre 130 y 300 mV (ECS), presentan pendientes muy superiores a las convencionales, por lo cual únicamente serán consideradas por comparación las pendientes a altos sobrepotenciales (Tabla 1). Las pendientes de Tafel en esta última región se encuentran en el intervalo de aproximadamente 150 a 220 mV (ECS). Por su parte, las densidades de corriente de intercambio presentan valores entre 10^{-3} y $10^{-3.99}$ mA-cm². Estos resultados indican nuevamente que los electrodos presentan un mejor comportamiento electrocatalítico a baja temperatura y a relativamente alto sobrepotencial, lo cual es deseable en aplicaciones industriales. La existencia de las dos regiones a altos y bajos sobrepotenciales quizá sea una indicación de cambios importantes en el mecanismo de reacción; sin embargo, debido al hecho de que la mayoría de las curvas tienen el cambio de región a similares sobrepotenciales, el comportamiento indica una fuerte dependencia del potencial con la cantidad de hidrógeno que se encuentra en la superficie del catalizador.

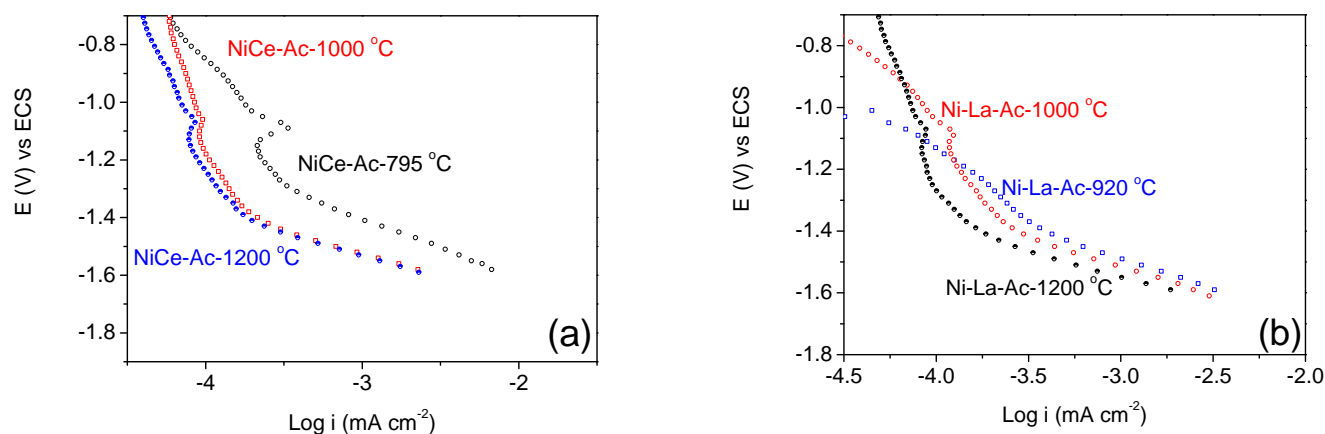


Figura 6. Curvas de polarización en la REH de los materiales sintetizados (a) Ni-Ce-Ac y (b) Ni-La-Ac a diferentes temperaturas de reacción en una solución de NaOH y temperatura ambiente.

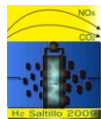
Los valores cinéticos obtenidos son comparables con algunos de los valores reportados en la literatura; sin embargo, son inferiores al comportamiento que presenta un catalizador comercial. No obstante, la importancia de este trabajo radica en el estudio del incremento en la actividad electrocatalítica cuando se adicionan tierras raras como cerio y lantano. Aparentemente, aunque mejores actividades se pueden obtener cuando se adiciona lantano, esto solo se da a bajas temperaturas, ya que a temperaturas alrededor de 1200 °C, se obtienen estequiometrías que ocasionan una disminución en la actividad catalítica, incluso cuando el tamaño promedio de partícula permanece casi constante.

Tabla I. Pendientes de Tafel y corrientes de intercambio obtenidas en los materiales de electrodo sintetizados con precursores de acetilacetato de cerio y lantano.

Material	Pendiente de Tafel (bc) /mV decada ⁻¹	Log i_o /mA cm ⁻²	T (°C)
Ni-Ce-Ac	221	-3.00	795
	161	-3.79	1000
	157	-3.82	1200
NiLa-Ac	199	-3.7	920
	185	-3.65	1000
	170	-3.85	1200

4.- Conclusiones

La temperatura y la presencia de polvos de níquel no tuvieron efecto cuando se utilizó el precursor de cerio, ya que en todos los casos se obtuvo una mezcla de dos compuestos: CeO₂ y NiO, como se observa en los difractogramas. Para el caso del precursor de lantano, tanto la temperatura como los polvos de níquel ejercieron una fuerte influencia que determinaron el tipo de compuesto a obtener; cuando se utilizaron únicamente acetilacetatos (de Ni y La), se observó la transición del compuesto LaNiO₃ al compuesto La₄Ni₃O₁₀; y, cuando se utilizó la mezcla de acetilacetato de lantano con polvo de níquel, sólo se detecta el compuesto La(NiO₃). De acuerdo a los cálculos de tamaño promedio de cristal, no se observan variaciones a las diferentes temperaturas, excepto para el sistema de acetilacetatos de níquel y lantano. Los análisis de



MEB mostraron partículas de tamaño y distribución uniformes cuando se utilizaron únicamente acetilacetatos. Los resultados de voltametría cíclica muestran que los electrodos base lantano presentan una mayor densidad de corriente que los de base cerio; aunque, se observa una disminución en la densidad de corriente con el aumento de la temperatura, lo que se atribuye a la transición del compuesto LaNiO_3 al compuesto $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$. Finalmente, el comportamiento de los materiales base lantano en la REH fue mejor con respecto a los materiales base cerio.

5.- Agradecimientos

El trabajo fue financiado gracias al apoyo de CONACyT con los proyectos SEP-CONACyT 2006-01-61354, SIP 20080805, 20080654, 20082247 y 20080838.

6.- Referencias

- ¹ L. Ortega Chavez, E. Herrera Peraza, G. Alonso Nuñez, L. Manzanarez Papayanopoulos, Y. Verde Gomez, A. Leer Rendón. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 24 (2008) 21.
- ² R. Solmaz, A. Döner, G. Kardas. *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 1909.
- ³ B. L. Huang, J. E. Lavernia. *J. Mat. Synth. Process.* 3 (1995) 1.
- ⁴ E.M. Arce Estrada, V.M. López Hirata, L. Martínez López, H.J. Dorantes Rosales, M.L. Saucedo Muñoz, F. Hernández Santiago. *Journal of Materials Science.* 38 (2003) 275.
- ⁵ D. Oleszak, V.K. Portnoy, H. Matyja. *J. Metastable and Nanocrystalline Materials.* 2-6 (1999) 345.
- ⁶ K. Lian, S.J. Thorpe, D.W. Kirk. *Electrochim. Acta.* 37 (1992) 169.
- ⁷ C. Fan, D.L. Piron, P. Paradis. *Electrochim. Acta.* 39 (1994) 2715.
- ⁸ M.A. Domínguez Crespo, M. Plata Torres, A.M. Torres Huerta, I.A. Ortiz Rodríguez, C. Ramírez Rodríguez, E. M. Arce Estrada. *Materials Characterization* 56 (2006) 138.
- ⁹ L. Aymard, B. Dumont, G. Viau. *J. Alloys Compd.* 242 (1996) 108.
- ¹⁰ P. Kedzierzawski, D. Oleszak, M. Janik Czachor. *Mater Sci. Eng. A* 300 (2001) 105.
- ¹¹ C. Fan, D.L. Piron, M. Meilleur, L.P. Marin. *Mater Sci. Eng.* 71 (1993) 570.
- ¹² F. Rosalbino, D. Maccio, E. Angelini, A. Saccone, S. Delfino. *J. Alloys Compd.* 403 (2005) 275.
- ¹³ T. F. Grigorieva, A.P. Barinova, N.Z. Lyakhov. *Russian Chemical Reviews* 70 (1) (2001) 45.
- ¹⁴ L. D Burke, T.A.M Twomey. *J Electroanal Chem* 162 (1984) 101.