

CAPÍTULO 1 ÁREA MEDIO AMBIENTE

APLICACIÓN DE HIDRÓXIDOS LAMINARES DE Ni, Fe Y Co PARA LA CONVERSIÓN DE ENERGÍA: HIDRÓLISIS DEL AGUA

Ariel Guzmán Vargas*, Juvencio Vázquez Samperio, María de J. Martínez Ortiz, Miguel A. Oliver Tolentino

Instituto Politécnico Nacional-ESIQIE-SEPI-DIQI-LiMpCa-QuF, UPALM, Zacatenco, CDMX, 07738, México.

*aguzmanv@ipn.mx

<https://doi.org/10.3926/oms.404.8>

Guzmán Vargas, A., Vázquez Samperio, J., Martínez Ortiz, M de J., & Oliver Tolentino, M.A. (2020). Aplicación de hidróxidos laminares de Ni, Fe y Co para la conversión de energía: hidrólisis del agua. En E. San Martín-Martínez (Ed.). *Avances de investigación en Nanociencias, Micro y Nanotecnologías. Volumen II*. Barcelona, España: OmniaScience. 151-170.

Resumen

El avance tecnológico requiere de materiales que tengan un impacto directo en la vida cotidiana. Así, el desarrollo y aplicación de sistemas más eficientes, sustentables y por lo tanto no agresivos con el ambiente son un reto para la comunidad científica al involucrar diferentes disciplinas en la búsqueda de lograr el control de las propiedades a nivel nanométrico. En particular, los materiales multi-hidróxidos laminares, comúnmente conocidos como HDL, brindan un panorama prometedor ya que sus propiedades y composición pueden ser moduladas desde la síntesis, para una amplia gama de usos y aplicaciones. Recientemente, en áreas muy diferentes las aplicaciones de estos materiales han sido exploradas; por ejemplo: magnetismo, reacciones de producción de energía (electrocatalizadores), sensores electroquímicos, sistemas portadores-liberadores de fármacos, representan áreas de oportunidad. Por otra parte, sistemas en bajas dimensiones, la obtención de nanoláminas o nanohojas (nanosheets) a partir de la exfoliación de estos nanomateriales: nanopelículas multicapa, nanocompósitos y estructuras core-shell. La presente propuesta pretende desarrollar materiales tipo HDL multicatiónicos involucrando aspectos desde la concepción, síntesis y aplicación en la electrólisis del agua, proceso fundamental en la producción de hidrógeno, como fuente de energía renovable y una alternativa de las fuentes de energías tradicionales generadoras de contaminantes.

Palabras clave: Energía renovable; Procesos sustentables; Materiales HDL; Electrólisis.

1. Introducción

Actualmente, la generación de energía en su mayor proporción está basada en el petróleo (40 %), seguido del carbón (30 %) y gas natural (20 %); además, con pequeñas contribuciones, la hidroelectricidad (6 %) y las plantas nucleares (4 %), siendo despreciable la generación de energía por otros medios. De acuerdo con lo anterior, los combustibles fósiles son la base de fuentes de energía, por lo que nuestro desarrollo está basado en procesos energéticos poco eficientes que pronto traerán como consecuencia desequilibrios ambientales [1]. El consumo de petróleo y carbón para generar energía produce grandes cantidades de CO_2 que se incorpora a nuestra atmósfera, lo que agrava el problema asociado al efecto invernadero, responsable del calentamiento global que sufre nuestro planeta. De continuarse con tales niveles de emisión de CO_2 se espera que para el año 2025 la temperatura media subirá aproximadamente entre 1 y 2 °C, causando graves catástrofes climáticas, principalmente para la agricultura y ganadería, diversos ecosistemas, así como para la sociedad en general [2-3].

Para solucionar este problema, se han creado programas a corto, mediano y largo plazo para utilizar fuentes alternas de energía que compensen el desequilibrio ambiental o sean ambientalmente amigables. Se ha propuesto una variedad de fuentes de energía renovables para ayudar a disminuir la contaminación ambiental y proporcionar la demanda de energía requerida por la humanidad. Entre los combustibles se encuentran las gasolinas reformuladas, bioetanol, biometanol e hidrógeno.

Una opción de solución a tal problema es el uso del hidrógeno, considerado como un vector energético capaz de disminuir la contaminación ambiental y abastecer la demanda energética. La economía del hidrógeno es un modelo alternativo al uso de combustibles fósiles, en el cual el H_2 puede ser empleado como sistema de almacenamiento de energías renovables, debido a que la energía obtenida de fuentes como la solar y la eólica puedan emplearse para producir H_2 y éste a su vez inyectarse a una celda de combustible para la generación de energía. Sin embargo, para poder tener un sistema sustentable basado en el uso del hidrógeno, diversos problemas relacionados con su producción y almacenamiento deben ser resueltos [4].

Una de las vías más atractivas para la producción del hidrógeno es a partir de la electrólisis del agua, la cual se puede acoplar a energías renovables, donde la energía eléctrica generada que no se puede almacenar logre convertirse a

hidrógeno y utilizar este elemento como vector energético, de modo que la energía eléctrica producida quede contenida como energía química. En términos de contaminación, los electrolizadores producen hidrógeno y oxígeno libre de CO_2 a diferencia de otros métodos de producción.

Existen tres tipos de electrolizadores: alcalinos, de membrana polimérica, y de óxidos sólidos o de alta temperatura. Aunque existen diferencias entre ellos, en todos los casos los productos generales y las reacciones llevan a los mismos resultados, la electrolisis de agua produce una relación de dos volúmenes de hidrógeno por uno de oxígeno.

Un electrolizador es una celda donde se lleva a cabo una reacción electroquímica no espontánea (electrólisis). Esta reacción consiste en la ruptura de una molécula de agua por una corriente eléctrica que circula entre dos electrodos (ánodo y cátodo), en una solución electrolítica adecuada. Una corriente directa se aplica al sistema y los electrones empiezan a fluir de la terminal negativa de batería (CD) al cátodo, en donde los electrones son consumidos por iones de hidrógeno (H^+), protones, para formar moléculas de hidrógeno (H_2). Para mantener la carga eléctrica balanceada, los iones oxidrilos (OH^-), aniones, migran a través del electrolito al ánodo, donde los aniones donan electrones y estos regresan a la terminal positiva de la batería, el hidrógeno gaseoso escapa de la superficie del cátodo mientras que los iones oxidrilos migran a través del diafragma poroso, debido al campo eléctrico existente, y se descargan en el ánodo, regenerando una molécula de agua y oxígeno gaseoso en cantidades correspondientes a la mitad del hidrógeno producido [5-6]. En resumen, dos procesos principales se presentan, la reacción de evolución de hidrógeno (REH) y la reacción de evolución de oxígeno (REO), es esta última la etapa que controla el proceso general y también la más compleja, por lo que es motivo de estudio en el presente trabajo.

Entre los óxidos de metales nobles, el RuO_2 es el más activo, pero su costo es elevado. Además, en medio alcalino sufre de corrosión y disminuye su actividad. El IrO_2 exhibe el sobrepotencial más bajo para los REO en medio ácido, pero tiene pobre resistencia a la corrosión y tiene una actividad ligeramente inferior al RuO_2 . Un acercamiento para mejorar la resistencia a la estabilidad y la corrosión de RuO_2 e IrO_2 es mezclarlo con otros metales y óxidos metálicos (Ta_2O_5 , TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , y Sb_2O_5) para formar óxidos mixtos. Otros estudios han utilizado mezclas de RuO_2 e IrO_2 , y en combinación con otros metales de transición para ser utilizados como electrocatalizadores para la REO. Se ha reportado para el

medio alcalino, que el orden de la actividad para distintos nanomateriales en la REO es el siguiente: $\text{RuO}_x > \text{RhO}_x > \text{NiO}_{xw} \sim \text{IrO}_{xx} > \text{PtO}_x > \text{PdO}_x$, a un potencial aplicado [7-12].

Por otro lado, diferentes nanoestructuras tales como: óxidos, perovskitas, espinelas y aleaciones que contengan Ni en su composición, han mostrado tener una buena actividad en la REO [13].

En investigaciones recientes se ha propuesto como alternativa los materiales nanoestructurados conocidos como hidróxidos dobles laminares (HDL) para ser utilizados como electrocatalizadores para la REO. Desde que Gong et al. [14] reportó que el sistema NiFe LDH exhibía una buena actividad electrocatalítica y estabilidad en medio alcalino para la REO, comparado con los catalizadores comerciales como el IrO_2 , diferentes grupos han reportado diferentes estrategias para mejorar la actividad catalítica en la reacción, como modular su morfología, variar los aniones de compensación y los metales de transición que conforman la estructura de la lámina, preparar nanoestructuras con otros materiales como óxido de grafeno, nanotubos de carbón, entre otros [15-16].

2. Metodología

2.1. Preparación de los materiales HDL

Se prepararon cuatro materiales HDL Ni-Fe con relaciones molares $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ de 2, 3, 4 y 5 por el método de coprecipitación a pH variable. El procedimiento fue el siguiente: se prepararon dos soluciones denominadas A y B, la solución A contiene 4.67 g de NaOH y 3.65 g de Na_2CO_3 disueltos en 100 mL de agua destilada, mientras que la solución B se preparó a partir de los cationes presentes en nuestro material disueltos en 100 mL de agua.

A la solución A que estaba en agitación vigorosa, con ayuda de un titulador automático se añadió la solución B con un flujo constante de 1.5 mL/min hasta terminarse la solución, teniendo un pH inicial alrededor de 13.5 y un pH final de 9.5. Después de completar la adición de la solución B, la mezcla resultante se agitó durante 2 h a temperatura ambiente. Enseguida se dejó agitando la suspensión a una temperatura de 50 °C durante 2 días. Transcurrido el tiempo de añejamiento, se procedió al lavado del precipitado con agua desionizada. Una

vez realizados los lavados, el sólido se secó en una estufa a 80 °C. Los sólidos obtenidos se etiquetaron como NiFeY, donde Y representa la relación Ni²⁺/Fe³⁺ (Y = 2, 3, 4 y 5).

El poder polarizante de las HDL fue calculado con la siguiente fórmula: $P(LDH) = (1-x) P(Ni^{II}_{oct}) + x P(Fe^{III}_{oct})$, donde P es el poder polarizante (Z/r^2) y x es el radio molar.

2.2. Preparación de electrodos de trabajo

Se depositaron películas delgadas de los materiales HDL sobre sustratos conductores de vidrio FTO (*Fluorine doped tin oxide*) por el método de spin-coating. Para la preparación de los electrodos de trabajo se dispersó 5 mg del material HDL en 10 mL de etanol, enseguida la mezcla se llevó a una agitación sónica para generar una solución homogénea. 10 µL de esta solución se depositaron sobre el FTO, este paso se llevó a cabo 3 veces, y por último se realizó un tratamiento térmico a 100 °C por 2 h. Para cada material se siguió el mismo procedimiento. El área del electrodo para todos los materiales fue alrededor de 1.85 cm². Los electrodos se etiquetaron con la misma nomenclatura de los materiales.

2.3. Técnicas de caracterización fisicoquímica

La identificación de la estructura cristalina de los materiales HDL sintetizados se realizó por difracción de rayos X de polvos (DRX), se utilizó un difractómetro D8 Advance Bruker, equipado con radiación Cu Kα ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$), un porta muestras rotatorio y un detector de alta velocidad tipo Lynx Eye. Se utilizó geometría Bragg-Brentano. Las diferentes fases cristalinas obtenidas se identificaron utilizando los patrones de difracción incluidas en la base de datos JCPDS de la ICDD (*International Center for Diffraction Data*) y realizando un refinamiento Le-Bail.

Con la finalidad de identificar los enlaces y los grupos funcionales específicos que están presentes en los materiales HDL se utilizó la espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), por medio un espectrofotómetro Pekín Elmer RX, con accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) para sólidos. El intervalo de análisis fue 4000 y 250 cm⁻¹ y además se utilizó la técnica de la pastilla de KBr. El análisis termogravimétrico (TGA/DSC) se realizó en un equipo Perkin Elmer STA 6000 TG/DSC. Aproximadamente 30 mg de muestra se llevó a un calentamiento con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min de

temperatura ambiente a 700 °C bajo un flujo de 20 ml/min de nitrógeno (N₂). El equipo utilizado para la determinación de las áreas BET es un analizador de superficies (Micromeritics, modelo ASAP 2000). Los gases utilizados fueron N₂ (99.995 %) y He (99.995 %). La temperatura de calentamiento durante la desgasificación fue de 280 °C durante 8 horas a un vacío secundario de 10⁻⁵ torr.

2.4. Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica de voltametría cíclica (VC) se realizó en un potenciostato-galvanostato AUTOLAB (PGSTAT302N). Se utilizó una celda electroquímica convencional de tres electrodos: una película delgada del material sobre un sustrato conductor (FTO) como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un electrodo de platino realizando la función de contraelectrodo. Como electrolito soporte se utilizó una solución de KOH 1.0 M. Durante todos los experimentos, se utilizó Argón para desplazar el oxígeno disuelto. Previamente, se realizó una activación hasta 0.4 V vs Ag/AgCl durante 10 ciclos con una velocidad de barrido 20 Vs⁻¹ a partir de 0 V vs Ag/AgCl. Los experimentos fueron realizados en una ventana de potencial de 0.3 V a 0.7 V vs Ag/AgCl con una velocidad de barrido de 0.001 Vs⁻¹.

2.5. Evaluación electrocatalítica en la reacción de evolución de oxígeno (REO)

La actividad electrocatalítica de los electrodos con HDL NiFe fue evaluada mediante la reacción de evolución de oxígeno utilizando una solución como electrolito soporte de KOH 1.0 M. Los experimentos se llevaron a cabo a las mismas condiciones del punto anterior. Para todos los experimentos electroquímicos, las curvas i/E reportadas, fueron compensadas con la resistencia de la celda (IR). Además, los potenciales fueron convertidos a la escala del electrodo reversible de Hidrógeno (RHE) acorde a la siguiente relación: $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.0591\text{pH} + E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}}$

2.6. Cálculos teóricos

La teoría de los funcionales de la densidad (DFT) tal como está implementada en el programa Viena Ab-initio (VASP) se utilizó para todas las simulaciones. Los cálculos incluyen la polarización de spin en todos los sistemas. El proyector de onda aumentada (Projector augmented wave PAW) se utilizó para describir la interacción entre los iones y electrones, además del funcional de

intercambio-correlación de Perdew-Bucke-Hezenforg (PBE) dentro de la aproximación del gradiente generalizado (GGA) [17-20].

3. Resultados

3.1. Composición química y poder polarizante

La composición química de estos materiales se determinó mediante la técnica de espectroscopía de emisión atómica ICP, los cuales se muestran en la Tabla 1 junto con los valores del poder polarizante.

En general, la composición química de los sólidos fue menores que los valores esperados inicialmente. Estos resultados pueden ser atribuidos a la precipitación incompleta de los iones de níquel durante la síntesis de los materiales. Por otra parte, el poder polarizante de las láminas incrementa cuando el contenido de iones Fe^{3+} aumenta, lo cual promueve un incremento en la carga positiva de la lámina tipo brucita, provocando la necesidad de más carga negativa para compensar la carga. Lo anterior causa un incremento de las fuerzas coulombianas entre las cargas positivas (láminas) y negativas (región interlaminar), provocando una disminución del espacio interlaminar en las HDL, e incrementa la densidad de carga, lo cual produce una modificación de la simetría D_{3h} del ión CO_3^{2-} .

Tabla 1. Composición química de los materiales HDL.

Muestra	Composición	$M^{\text{II}}/M^{\text{III}}$	$P_{\text{LDH}} (Z/r^2)$
NiFe2	$\text{Ni}_{0.64} \text{Fe}_{0.36} (\text{OH})_2 (\text{CO})_3 \cdot 1.07 \text{H}_2\text{O}$	1.77	5.28
NiFe3	$\text{Ni}_{0.72} \text{Fe}_{0.28} (\text{OH})_2 (\text{CO})_3 \cdot 0.96 \text{H}_2\text{O}$	2.57	5.04
NiFe4	$\text{Ni}_{0.78} \text{Fe}_{0.22} (\text{OH})_2 (\text{CO})_3 \cdot 0.85 \text{H}_2\text{O}$	3.54	4.86
NiFe5	$\text{Ni}_{0.81} \text{Fe}_{0.19} (\text{OH})_2 (\text{CO})_3 \cdot 0.76 \text{H}_2\text{O}$	4.2	4.77

3.2. Caracterización fisicoquímica

La estructura de los materiales HDL fue confirmada por difracción de rayos X (véase la figura 1). Todos los patrones revelan una fase pura de la HDL

que cristaliza en un sistema romboédrico, con grupo espacial R-3m (JCPDS 22-07700). Los patrones exhiben picos finos y simétricos para los planos (003), (006), (110) y (113) y picos anchos y asimétricos para los planos (009), (015) y (018), estos últimos son provocados por un mal apilamiento de las láminas.

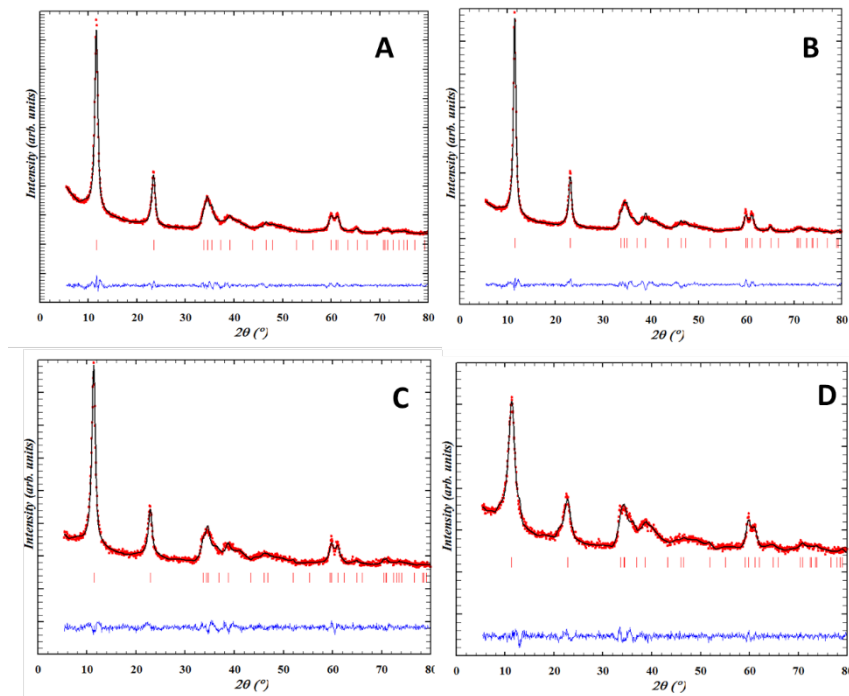


Figura 1. Patrones de difracción de los materiales sintetizados:
a) NiFe2; b) NiFe3; c) NiFe4, y d) NiFe 5. Refinamiento Le Bail en rojo.

Los parámetros de celda se obtuvieron a partir del ajuste de perfil por el método Le Bail. El parámetro de celda a que representa la distancia catión-catión dentro de la capa tipo brucita, son similares en todos los materiales sintetizados con un valor promedio de $3.08 \text{ \AA}$; por otro lado, el parámetro de celda c , asociado a tres veces la distancia interplanar d_{003} , disminuye al aumentar el contenido de hierro, reportado anteriormente en la literatura [21].

El espectro de infrarrojo de todas las muestras es mostrado en la Figura 2. En general, se observa una banda ancha alrededor de 3370 cm^{-1} , la cual se asigna al modo estiramiento OH de los grupos hidroxilos de las láminas y de las moléculas de agua interlaminar [22] y una banda a 1628 cm^{-1} es debido al modo flexión del agua interlaminar (ν_2). Las bandas de vibración del grupo carbonato (CO_3^{2-}) son

observadas a 1360 y 1020 cm^{-1} . La primera banda es asignada al modo de estiramiento asimétrico (ν_2) y la segunda es atribuida al modo ν_1 del carbonato que no es activa en infrarrojo en una simetría D_{3h} (configuración del anión libre). La aparición de esta banda sugiere que el anión pierde su simetría debida a que existen interacciones entre el ión carbonato y moléculas de agua en la zona interlaminar o los grupos hidroxilos de las láminas. Las bandas restantes que se encuentran debajo de 1000 cm^{-1} se deben a vibraciones M-OH. Más adelante se discutirán a detalle estos espectros para un mejor entendimiento de las estructuras al variar la relación de los cationes divalente/trivalente.

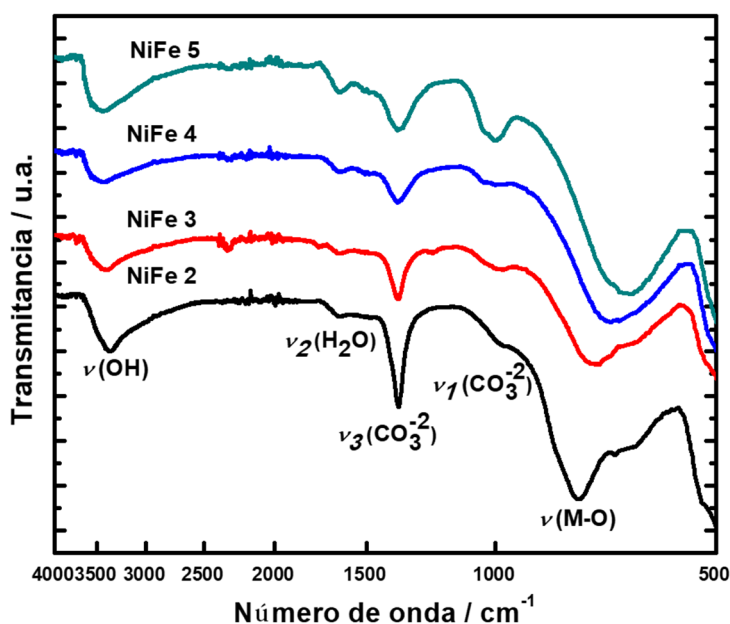


Figura 2. Espectros de infrarrojo de los materiales NiFe HDL.

Las propiedades térmicas de las muestras fueron analizadas a partir de los resultados obtenidos por TGA/DSC y son mostrados en la figura 3. Las dos primeras etapas, de 30 a 120°C y 120 a 200°C , corresponden a la temperatura de calentamiento necesaria para remover el agua fisisorbida y el agua interlaminar, respectivamente, las cuales dependen del poder polarizante de la capa brucita, dichas temperaturas se incrementan cuando se incrementa el contenido de hierro (X_{Fe}). Por otro lado, la temperatura a la cual se lleva la deshidroxilación sufre un corrimiento a bajos valores cuando la cantidad de hierro incrementa, indicando que su estabilidad térmica disminuye; esto puede ser atribuido a la interacción de destabilización debido al poder polarizante de Fe^{3+} , produciendo una deformación de los enlaces del octaedro.

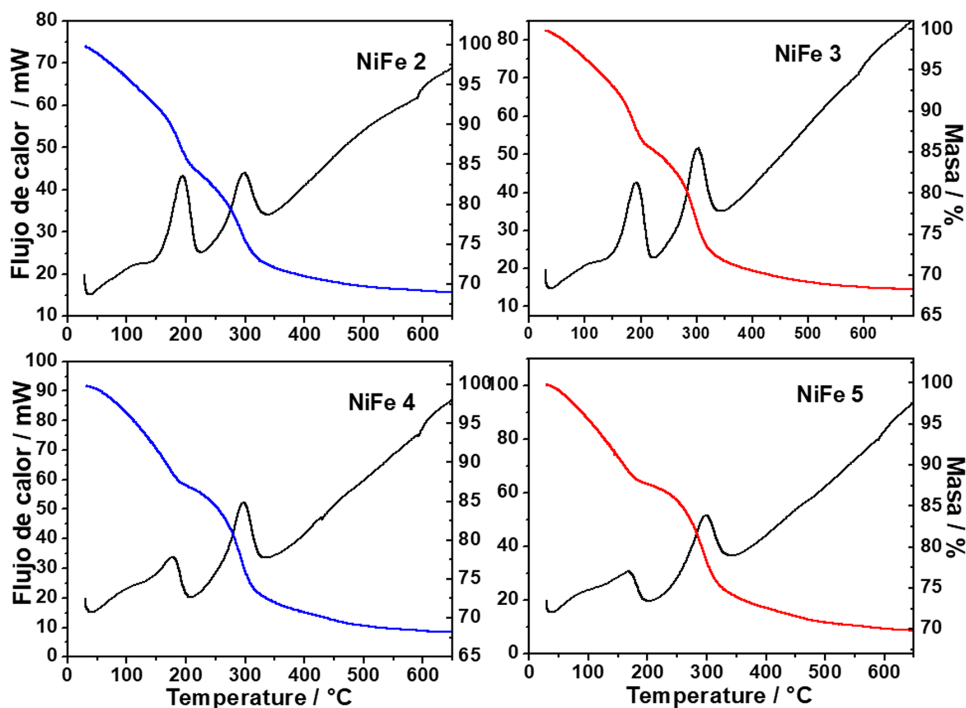


Figura 3. Termogramas TGA/DSC de los materiales HDL.

El área superficial específica fue calculada usando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) basado en isothermas de adsorción de N_2 (figuras no mostradas). De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, las isothermas de adsorción para todas las muestras son del tipo IV, con un lazo de histéresis H3, típico de los materiales mesoporosos [23]. El área BET de las muestras están entre 110 y 140 m^2/g . Se observó que el área superficial específica de las muestras se incrementó conforme al contenido del hierro.

La naturaleza de los sitios básicos en los materiales HDL viene de los grupos OH⁻ contenidos en la lámina tipo brucita; los sitios básicos en la superficie del catalizador fueron determinados por el método basado sobre la adsorción irreversible del ácido acrílico, el cual tiene un pKa de 4.2. Un incremento en la relación Ni/Fe influye directamente en un incremento en la basicidad; esto se debe a que la polaridad del enlace M-OH crece cuando la carga efectiva sobre los átomos de oxígeno es grande, la cual es modulada por la densidad de carga del oxígeno, localizada en el enlace M-O, que puede ser removida con mayor facilidad por los cationes Fe^{3+} que Ni^{2+} .

Con el objetivo de entender las diferencias entre cada muestra al variar la relación Ni/Fe, el espectro de infrarrojo fue analizado en detalle. Se realizó una deconvolución de los espectros, dividiéndolos en tres principales regiones: A, B, C (véase la figura 4). En la región A, todos los espectros tiene una banda centrada en 3370 cm^{-1} , interpretada como modos de estiramientos de los grupos hidroxilos, el análisis en esta región muestra la presencia de cuatro señales; la banda *I* y *II* son asignadas al modo de estiramiento $\text{M}^{3+}\text{O-H}$, las cuales sufren un corrimiento a bajos número de onda de 3617 a 3566 cm^{-1} para la banda *I* y de 3485 a 3422 cm^{-1} para la banda *II* cuando el X_{Fe} se incrementa, esto puede ser asociado a la distribución de los cationes sobre la lámina, donde la fuerza de enlace de O-H sigue el siguiente orden; $\text{Fe}_3\text{O-H} < \text{FeNi}_2\text{O-H} < \text{Fe}_2\text{NiO-H} < \text{Ni}_3\text{O-H}$, lo anterior se debe a la carga efectiva sobre los átomos de oxígeno la cual es modulada por el poder polarizante del catión. La banda *III* es asignada a la vibración del enlace $\text{CO}_2^{3-}\text{H}_2\text{O}$ y la banda *IV* es atribuida a los enlaces de hidrógeno de las moléculas de agua interlaminares, ningún cambio en la frecuencia fue observada para estas dos bandas.

En la Figura 4 se muestra la región central de los espectros de infrarrojo, una débil banda ancha centrada en 1640 cm^{-1} se asigna a la vibración flexión del agua adsorbida (ν_2). Las bandas *VI* en 1488 y *VII* 1359 cm^{-1} son atribuidas al modo de estiramiento antisimétrico de los iones carbonatos presentes en la región interlaminar. Se esperaba encontrar una sola banda alrededor de 1415 cm^{-1} para un ion carbonato libre; sin embargo, ocurre un desdoblamiento de esta banda. Esto ocurre debido a la interacción de los iones carbonatos y las moléculas de agua, donde el carbonato pierde su libertad y por lo tanto su simetría.

Kloprogge et al. asignó la banda de 1359 cm^{-1} a los sitios donde los iones carbonatos se coordinan con Fe^{3+} y la banda en 1488 cm^{-1} a los iones carbonatos coordinados con los cationes divalentes, donde se observan bandas más intensas y definidas cuando el contenido de Ni aumenta [24].

El análisis en la región de baja frecuencia se muestra en la Figura 4. La banda cercana a 1036 cm^{-1} corresponde al modo de estiramiento simétrico ν_1 del carbonato, usualmente inactivo para IR; sin embargo, se observa cuando éste pierde su simetría. La banda de 991 cm^{-1} es atribuida al modo de deformación de los grupos OH coordinados a los cationes divalentes. La banda alrededor de 629 cm^{-1} es asociada al modo de traslación de los grupos de hidroxilos principalmente influenciados por los cationes divalentes presentes en la estructura, el desplazamiento en esta banda puede ser asociado a los cambios de las fuerzas

de enlaces entre el metal y el oxígeno. Las bandas de 682, 748 y 820 cm^{-1} con características de los modos ν_4 y ν_2 de los iones carbonatos. El desplazamiento de las posiciones de estos dos modos depende de la cantidad del catión divalente y por lo anteriormente discutido. Una banda cercana a 779 cm^{-1} observada en la muestra NiFe2 y NiFe3 pueden ser asignadas a los modos de vibración Fe-O, las cuales incrementan con la cantidad de Fe^{3+} , sugiriendo la presencia de cluster de hierro debido a los sitios $\text{Fe}_3\text{-OH}$.

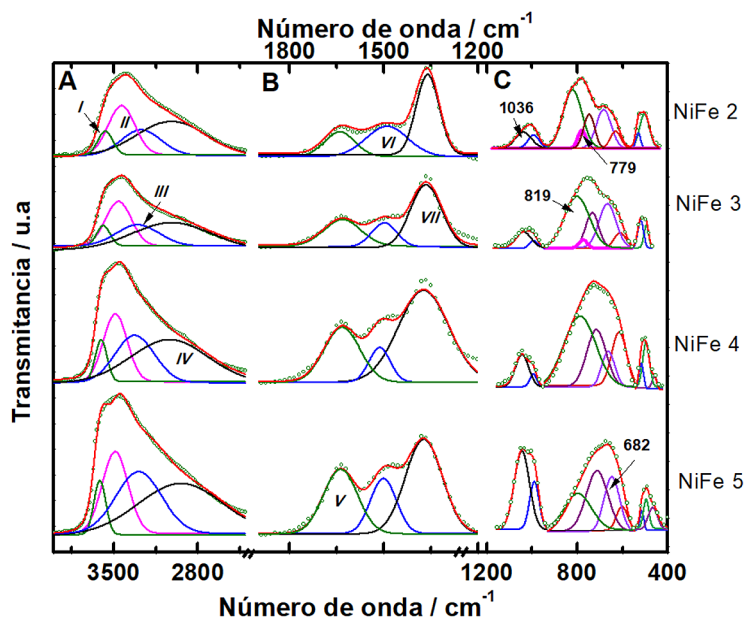


Figura 4. Espectros de infrarrojo de los HDL: deconvolución de la zona intermedia.

3.3. Aproximación teórica

Con el fin de modelar y observar el arreglo de los átomos en los materiales HDL NiFe, se modeló sólo una lámina del material, la cual consiste en una supercelda de 4x4, donde existen sólo átomos de Ni, enseguida se sustituyeron átomos de Ni por Fe (Figura 5). Dentro de las láminas, cada catión es coordinado octaédricamente a grupos OH, en este trabajo el modelo contempla tres átomos de Fe dispuestos en tres formas diferentes. A partir de dos átomos vecinos de Fe, uno puede elegir la ubicación de un tercer de manera similar a lo usado en química del carbono: Orto, Meta y Para. Como resultado de las sustituciones, un grupo OH puede estar unido a uno o más cationes de Fe. La primera posibilidad es que un grupo OH está unido a tres cationes de Fe, es decir, (Fe_3OH) . La segunda posibilidad se obtiene si el grupo

OH está unido a dos cationes Fe y un catión Ni, es decir, (Fe_2NiOH) . Por último, si el grupo OH está unido a un catión Fe y dos cationes de Ni, es decir, (FeNi_2OH) (Figura 5). Para la hidrotalcita en *bulk*, los aniones interlaminares compensan la carga positiva de las capas; en este modelo por simplicidad y con el fin de tener en cuenta la influencia de las capas cargadas y neutras, la simulación se llevó a cabo donde la carga se debe a la eliminación de electrones. Para todas las estructuras, los sistemas fueron relajados permitiendo que las posiciones de los átomos y el tamaño y tipo de la celda cambien para sistemas cargados y neutros.

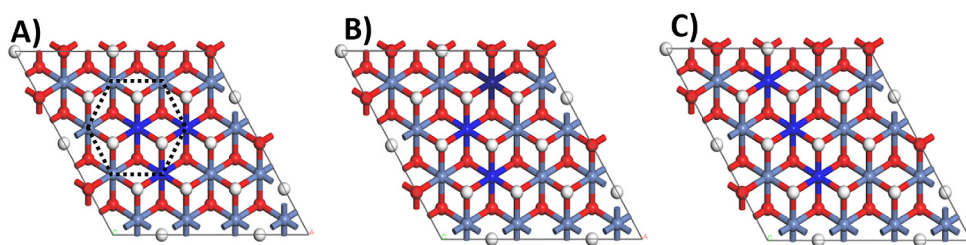


Figura 5. Arreglos propuestos para la distribución de los átomos de hierro en la lámina tipo brucita. A) Orto; B) Meta, y C) Para. Las esferas azul, gris y roja representan al hierro, níquel y oxígeno respectivamente.

En la Tabla 2, la energía relativa de todos los sistemas es comparada, en ambos sistemas, en donde para la posición Meta tiene el valor más bajo de energía, los átomos de Fe en similares condiciones deben acomodarse en esta configuración. Para un sistema neutro, la estructura Para es el más favorable; en contraste, para la estructura Orto tiene mucha más energía, por lo que es difícil que se forme en los materiales. En otra manera, los materiales cargados, la estabilidad relativa de las tres estructuras es similar, lo que da pie a que no exista una preferencia para la formación de cada sistema. Los resultados de estos análisis indican que, para los sistemas, la formación de sitios Fe_3OH es posible.

Tabla 2. Energías para las diferentes configuraciones.

	Lámina neutra			Lámina cargada		
	R	Fe e/atom	Ni e/atom	R. Energía	Fe	Ni
Orto	1.06	1.38	1.26	0.03	1.52	1.26
Meta	0.00	1.38	1.26	0.00	1.55	1.26
Para	0.01	1.36	1.26	0.04	1.55	1.26

El análisis de carga de Bader para los sistemas cargados y neutros deja interesantes resultados. En sistemas neutros, el promedio de la carga de los átomos de Fe que los de Ni son casi similares; sin embargo, la diferencia es muy pequeña. Para los sistemas cargados, el electrón es removido de los átomos de Fe, donde el Fe obtiene mayor carga positiva; en contraste, el Ni mantiene su carga. En estos sistemas, la carga de los átomos de Fe es $1.65 e^-/\text{atom}$ mientras la carga de Ni es $1.26 e^-/\text{atom}$. Es evidente que independientemente de los sitios de Fe, la distancia de enlace de hidrógeno-oxígeno es el mismo para todos los sitios; a pesar de ser muy similares, los átomos de hidrógeno están más lejos cuando existen un número mayor de Fe, por lo tanto, son más susceptibles a un ataque nucleofílico, por lo que la energía mínima para que sea removido el protón lo presenta el arreglo Meta como se muestra en la Figura 6.

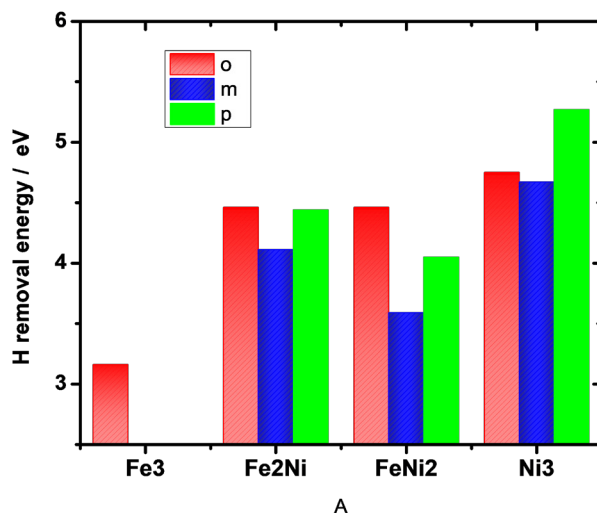


Figura 6. Energía necesaria para desprender el H en sitios específicos de las láminas.

3.4. Evaluación electrocatalítica

Los voltamperogramas lineales (VL) para todas las muestras NiFe3, NiFe4 y NiFe5 en un electrolito de 1molL^{-1} KOH y una velocidad de barrido de 5mVs^{-1} muestran un pico anódico en 1.5 V/RHE asignado a la oxidación de Ni^{II} a Ni^{III} (Figura 7), seguido por la reacción de evolución de oxígeno (REO) 1.53 V/RHE ; en la curva de NiFe2, la oxidación asociada al níquel no es evidente; sin embargo, el potencial donde empieza la REO, se desplaza 20 mV menos positivo, sugiriendo que la REO y la oxidación de níquel ocurre simultáneamente. Después del

barrido anódico hasta 1.73 V/RHE, la corriente a potencial cero (OCP) fue monitoreado por 30 min, este OCP disminuyó a 1.45 V/SCE en todas las muestras, después, VL en dirección catódica se llevó a cabo, los resultados (Figura 7) muestran el proceso farádico asociado a la reducción de níquel; el cual comprueba que en todas las muestras fueron oxidadas previamente.

El pico de potencial catódico (E_{pc}) se recorre a un potencial más negativo en el siguiente orden: Ni/Fe4>Ni/Fe5>Ni/Fe3>Ni/Fe2. Los valores de la densidad de corriente obtenida a un potencial de 1.65 V/RHE (Figura 7) indican que la actividad electrocatalítica hacia la REO sigue la tendencia; Ni/Fe2>Ni/Fe4>Ni/Fe3>Ni/Fe5; mientras los valores de Turn Over Frequency (TOF) siguen el orden de Ni/Fe2 > Ni/Fe3 > Ni/Fe5 > Ni/Fe4 (Figura 8), el TOF definido con el número de moléculas generadas por segundo y por sitio catalítico, el cual es evaluado considerando el níquel como el sitio activo, la cantidad de estos sitios son calculados por la carga del pico catódico atribuido a la reducción del níquel.

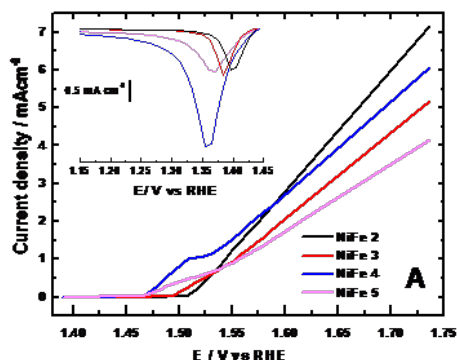


Figura 7. Curva característica i/E de los materiales NiFe HDL en la REO.

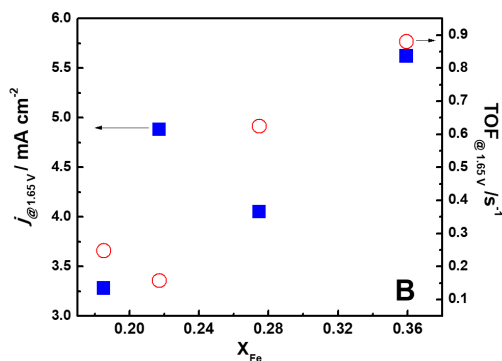


Figura 8. Actividad catalítica (TOF) y densidad de corriente vs contenido de hierro en materiales NiFe HDL.

4. Conclusiones

Los materiales HDL con diferentes relaciones molares Ni/Fe fueron preparados por el método de coprecipitación a pH variable. El contenido de hierro en la estructura de estos materiales exhibe una directa correlación con las propiedades fisicoquímicas tal como la conductividad, área superficial, y sitios básicos totales; sin embargo, no existe ninguna correlación con la actividad electrocatalítica.

La actividad electrocatalítica sobre la reacción de evolución de oxígeno fue comprobada con el arreglo y ordenamiento de los cationes sobre la lámina. Usando cálculos de DFT, el material NiFe₂ presentó la mejor actividad hacia la REO y es asociada a la presencia de sitios Fe₃OH, el cual exhibe la menor energía para poder desprender un H⁺ de la lámina y generar el oxígeno. La siguiente etapa del proyecto es evaluar los sistemas NiFeCo HDL en la REO y establecer una correlación del efecto del cobalto.

Agradecimientos

Proyectos IPN-SIP 20180104 y 20195074.

Bibliografía

1. United Nations Framework Convention on Climate Change. (1992). <http://www.unfccc.int/resource/convkp/html>
2. The Intergovernmental Panel on Climate Change. <http://www.ipcc.ch/pub/unglobal>.
3. United States Environmental Protection Agency. <http://www.epa.gov/globalwarming/publications/emissions>.
4. González Huerta, R.G., Tolentino, M.A., Rodríguez Varela, F.J. (Ed). (2013). *Hidrógeno, producción y almacenamiento: retos hacia su uso como vector energético sustentable*. Sociedad Mexicana del hidrógeno, CreateSpace, Charleston SC, USA.
5. Oldham, K.B., & Myland, J.C. (1993). *Fundamentals of Electrochemical Science* (1^a Ed.). Academic Press, San Diego Ca, USA. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-525545-5.50008-4>
6. Leroy, R.L. (1983). Industrial water electrolysis – present and future. *Int J Hydrogen Energy*, 8, 401-417. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(83\)90162-3](https://doi.org/10.1016/0360-3199(83)90162-3)
7. Yao, W., Yang, J., Wang, J., & Nuli, Y. (2007). Chemical deposition of platinum nanoparticles on iridium oxide for oxygen electrode of unitized regenerative fuel cell. *Electrochem Commun*, 9, 1029-1034. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.12.017>

8. Ardizzone, S., Bianchi, C.L., Cappelletti, G., Ionita, M., Minguzzi, A., Rondinini, S. et al. (2006). Composite ternary $\text{SnO}_2\text{-IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ oxide electrocatalysts. *J Electroanal Chem.*, 589, 160-166. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.02.004>
9. Da Silva, L.A., Alves, V.A., Da Silva, M.A.P., Trasatti, S., & Boodts, J.F.C. (1997). Oxygen evolution in acid solution on $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2$ ceramic films. A study by impedance, voltammetry and SEM. *Electrochim Acta*, 42, 271-281. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(96\)00160-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(96)00160-0)
10. Balko, E.N., & Nguyen, P.H. (1991). Iridium-tin mixed oxide anode coatings. *J Appl Electrochem.*, 21, 678-682. <https://doi.org/10.1007/BF01034045>
11. Benedetti, A., Riello, P., Battaglin, G., de Battisti, A., & Barbieri, A. (1994). Physicochemical properties of thermally prepared Ti-supported $\text{IrO}_2\text{-ZrO}_2$ electrocatalysts. *J Electroanal Chem*, 376, 195-202. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)03614-4](https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)03614-4)
12. Chen, G., Chen, X., & Yue, P.L. (2002). Electrochemical behavior of novel $\text{Ti/IrO}_x\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ anodes. *J Phys Chem B*, 106, 4364-4369. <https://doi.org/10.1021/jp013547o>
13. Miles, M.H., Huang, Y.H., & Srinivasan, S. (1978). The oxygen electrode reaction in alkaline solutions on oxide electrodes prepared by the thermal decomposition method. *J Electrochem Soc.*, 125, 1931-1934. <https://doi.org/10.1149/1.2131330>
14. Gong, M., Li, Y., Wang, H., Liang, Y., Wu, J.Z., Zhou, J. et al. (2013). An Advanced Ni-Fe Layered Double Hydroxide Electrocatalyst for Water Oxidation. *J Am Chem Soc.*, 135, 8452-8455. <https://doi.org/10.1021/ja4027715>
15. Yang, Q., Li, T., Lu, Z., Sun, X., & Liu, J. (2014). Hierarchical construction of an ultrathin layered double hydroxide nanoarray for highly-efficient oxygen evolution reaction. *Nanoscale*, 6, 11789-11794. <https://doi.org/10.1039/C4NR03371J>
16. Youn, D.H., Park, Y.B., Kim, J.Y., Magesh, G., Jang, Y.J., & Lee, J.S. (2015). One-pot synthesis of NiFe layered double hydroxide/reduced graphene oxide composite as an efficient electrocatalyst for electrochemical and photoelectrochemical water oxidation. *J Power Sources*, 294, 437-443. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.098>

17. Kresse, G., & Hafner, J. (1993). Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 48, 13115-13118. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.13115>
18. Blochl, P.E. (1994). Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B*, 50, 17953-17979. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
19. Perdew, J.P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Review Lett.*, 77, 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
20. Dudarev, S.L., Botton, G.A., Savrasov, S.Y., Humphreys, C.J., & Sutton A.P. (1998). Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Phys. Review B*, 57, 1505-1509. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505>
21. Oliver-Tolentino, M.A., Vazquez-Samperio, J., Manzo-Robledo, A., González-Huerta, R. de G., Flores-Moreno, J.L., Ramírez-Rosales, D. et al. (2014). An Approach to Understanding the Electrocatalytic Activity Enhancement by Superexchange Interaction toward OER in Alkaline Media of NiFe LDH. *J Phys. Chem. C*, 118, 22432-22438. <https://doi.org/10.1021/jp506946b>
22. Labajos, F.M., Rives, V., & Ulibarri, M.A. (1992). Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of Mg-Al hydroxalcalite-like materials. *J. Mater. Sci.*, 27, 1546-1552. <https://doi.org/10.1007/BF00542916>
23. De_bek, R., Zubek, K., Motak, M., Galvez, M.E., Da Costa, P., & Grzybek, T. (2015). Ni-Al hydroxalcalite-like material as the catalyst precursors for the dry reforming of methane at low temperature. *C.R. Chimie*, 18, 1205-1210. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.04.005>
24. Klopogge, J.T., & Frost, R.L. (1999). Fourier Transform Infrared and Raman Spectroscopy Study of Local Structure Study of the local Structure of Mg-, Ni-, and Co-Hydroxalcalites. *J. Solid State Chem.*, 146, 506-515. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8413>