



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ZACATECAS**  
**“Francisco García Salinas”**

*“ CARACTERIZACIÓN DEL MOF 253 -Pt PARA SU  
USO EN CEDLDAS DE COMBUSTIBLE Y PRODUCCIÓN DE  
H<sub>2</sub> VÍA FOTOCATÁLISIS”*

**PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**DOCTOR EN CIENCIAS**

**PRESENTA:**

**M. EN C VERÓNICA ÁVILA VÁZQUEZ**

**ASESORES:**

**Dr. SERGIO MIGUEL DURÓN TORRES**

**Co-Asesora: Ph. D. ISMAILIA LEILANI ESCALANTE GARCÍA**

Abril 2019

## **RESUMEN**

El desarrollo de nuevas tecnologías para la producción de energía crece a un paso acelerado, es por ellos que el uso de energías alternas es una opción viable para complementar la producción energética que el mundo actual demanda. Una de las tecnologías que actualmente se desarrollan son las celdas de combustible, que son dispositivo electroquímicos capaces de generar energía a partir de reacciones redox utilizando una gran variedad de combustibles dependiendo el tipo de celda a utilizar. Una de la tecnologías para las celdas de combustible más utilizadas es la denominada Celdas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (CCMIP), en la cual las reacciones toman lugar dentro de la celda, el cátodo se lleva a cabo la reducción oxígeno y en el ánodo la oxidación de del hidrógeno, las reacciones a las cuales hago mención requieren el uso de catalizadores que permitan acelerar la reacción y a aquella reacción más lenta será la limite todo el sistema, siendo para este caso la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO) la que es lenta y limitante. Por ello una gran parte de los esfuerzos de investigación se centran en la búsqueda de materiales que permitan soportar y optimizar la carga catalítica para llevar a cabo la RRO. Por excelencia e material más ampliamente utilizado es el Pt como catalizador y el carbón como soporte, y a partir de ello se han desarrollado una gran variedad de versiones de dicha combinación buscando siempre una mejora en su actividad. En años recientes un nuevo material denominado Estructuras Metal Orgánicas (Metal Organic Framework, MOF) han sido desarrollados para distintas aplicaciones, entre ellas se destaca, la catálisis, es por ello que en el presente documento se muestran los resultados de la investigación realizada para sintetizar un material denominado MOF-253 al cual se le añadieron centros metálicos de interés (Pt y Ru) que catalizan la RRO, los materiales fueron sintetizados con dos métodos de síntesis distintos (solvotérmico y microondas) y derivado de ellos se comparó el efecto morfológico, fisicoquímico y electroquímico de cada uno de los materiales desarrollados. Adicionalmente se realizaron algunas investigaciones para explorar alternativas su uso en la oxidación de alcohol y producción de H<sub>2</sub> vía fotocatalisis. Los MOF-Pt y MOF-Ru sintetizados por vía microondas presentaron una morfología regular esférica con tamaños de partícula menores a 10 nm mientras que el MOF-Pt sinterizado vía solvotérmica presentó forma amorfas irregularidad en un tamaño de 29-39 nm, en la caracterización electroquímica en media celda, todos los materiales presentaron un sobrepotencial cercanos a 1 V para la RRO respecto al Pt-CV, lo que implica ser más irreversible y lenta la reacción con el uso de los materiales sintetizados. En la oxidación de alcoholes no se encontró evidencia de su actividad. Finalmente el MOF-Pt sin pirolizar demostró ser una alternativa viable para la producción de H<sub>2</sub> generando 128  $\mu$ moles en 8h utilizando una carga catalítica de 10 mg un valor que representa el más del 50% de la producción de H<sub>2</sub> que generaría el catalizador más utilizado en esta área (TiO<sub>2</sub>) pero utilizando 5 veces más carga catalítica, por ellos el MOF- Pt es una alternativa viable para ser utilizado para dicha aplicación.

## INDICE

INTRODUCCIÓN GENERAL.....	1
JUSTIFICACIÓN.....	3
OBJETIVO GENERAL Y ESPECÍFICOS.....	4
HIPÓTESIS.....	4

---

### *CAPÍTULO I*

#### *FUNDAMENTOS GENERALES Y CARACTERÍSTICAS DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE*

---

1.1 CELDAS DE COMBUSTIBLE.....	5
1.2 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ELECTROLITO O MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO (CCMIP).....	10
1.3 REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO.....	12

---

### *CAPÍTULO II*

#### *USO DE LAS REDES METAL ORGÁNICAS EN LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE*

---

2.1 REDES METAL ORGÁNICAS (MOF).....	15
2.2. APLICACIONES DE LOS MOF EN CATÁLISIS Y CELDAS DE COMBUSTIBLE.....	18
2.3 SÍNTESIS DEL MOF.....	25
2.3.1 SOLVOTÉRMICA.....	26
2.3.2 MICROONDAS.....	27

---

### *CAPÍTULO III*

#### *USO DEL MOF 253-Pt PARA LA PRODUCCIÓN FOTOCATÁLICA DE H<sub>2</sub>*

---

3.1 HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO.....	29
3.2 MÉTODOS PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO.....	29
3.3 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO VÍA FOTOCATÁLISIS EMPLEANDO EL MOF253-Pt.....	31
3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	36

3.4.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA.....	36
3.4.1.1 ESPECTROSCOPIA UV-VIS DE REFLECTANCIA DIFUSA .....	36
3.4.1.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER .....	37
3.4.1.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	37
3.4.1.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET) .....	39
3.4.1.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ANÁLISIS QUÍMICO POR EDS.....	40
3.4.1.6 ANÁLISIS SUPERFICIAL DE ÁREA (BET).....	40
3.4.1.7 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.....	42
3.4.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	43
3.4.2.1 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.....	43
3.4.2.2 ELECTRODO DISCO ROTATORIO.....	45

---

*METODOLOGÍA EXPERIMENTAL*

---

4.1 EQUIPOS UTILIZADOS Y CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LA CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA.....	47
4.2 EQUIPOS UTILIZADOS Y CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LA CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA .....	48
4.2.1 PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS.....	48
4.3 SÍNTESIS DEL MOF-253 CON Pt VÍA SOLVOTÉRMICA .....	50
4.4. SÍNTESIS DEL MOF-253 CON Pt VÍA MICROONDAS.....	52
4.5 SÍNTESIS DEL MOF-253 CON Ru VÍA MICROONDAS.....	53
4.5.1 ADICIÓN DE Ru EN EL PROCESO DE PIROLIZADO.....	54
4.6 LIXIVIACIÓN DEL AL DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS: MOF-253 CON Pt y Ru.....	54

---

*CAPÍTULO V*  
*RESULTADOS DEL MOF SINTETIZADO MICROONDAS*

---

5.1	CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL MOF-Pt VÍA MICROONDAS.....	55
5.1.1	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	55
5.1.2	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET) Y ANÁLISIS QUÍMICO POR EDS.....	56
5.1.3	DETERMINACIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL (BET).....	64
5.1.4	CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.....	65
5.2	EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL MOF-Pt SINTETIZADO VÍA MICROONDAS EN MEDIA CELDA.....	65
5.2.1	PRIMERA PARTE EXPERIMENTAL DE LA CARACTERIZACIÓN (sin lixiviación del Al).....	66
5.2.1.1	VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.....	66
5.2.1.2	ELECTRODO DISCO ROTATORIO.....	70
5.2.2	SEGUNDA PARTE EXPERIMENTAL DE LA CARACTERIZACIÓN (Con lixiviación del Al y mejoras en el proceso de pirólisis).....	73
5.2.2.1	VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.....	73
5.2.2.2	ELECTRODO DISCO ROTATORIO.....	74
5.2.3	CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL MOF-Pt UTILIZANDO UN ELECTROLITO BÁSICO.....	75
5.2.4	CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL MOF-Pt LIXIVIADO CON HCl.....	76
5.2.5	CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL MOF-Pt EN MEDIO BÁSICO PARA LA OXIDACIÓN DEL METANOL.....	77
5.3	CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL MOF-Ru VÍA MICROONDAS.....	79
5.3.1	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	79
5.3.2	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET) Y ANÁLISIS QUÍMICO POR EDS.....	79
5.3.3	DETERMINACIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL (BET).....	85

5.3.4. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.....	86
5.4 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL MOF-Ru SINTETIZADO VÍA MICROONDAS EN MEDIA CELDA.....	86
5.4.1. VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.....	86
5.4.2 ELECTRODO DISCO ROTATORIO.....	89
5.5. CONCLUSIONES PARCIALES .....	90

---

*CAPÍTULO VI*  
*RESULTADOS DEL MOF SINTETIZADO VÍA SOLVOTÉRMICA*

---

6.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL MOF-Pt VÍA SOLVOTÉRMICA.....	91
6.1.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ANÁLISIS QÚMICO POR EDS.....	91
6.1.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET).....	96
6.2 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL PT-MOF SINTETIZADO VÍA SOLVOTÉRMICA EN MEDIA CELDA.....	101
6.2.1 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.....	101
6.2.2 ELECTRODO DISCO ROTATORIO.....	104
6.3 COMPARACIÓN DE LA CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL MOF Pt Y Ru SINTETIZADOS VÍA SOLVOTÉRMICA Y MICROONDAS.....	105
6.3.1 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.....	105
6.3.2 ELECTRODO DISCO ROTATORIO.....	108
6.4 CONCLUSIONES PARCIALES .....	109

---

*CAPÍTULO VII*  
*APLICACIÓN DEL MOF 253-Pt EN FOTOCATÁLISIS PARA LA PRODUCCIÓN DE H<sub>2</sub>*

---

7.1 ESPECTROSCOPIA UV-VIS DE REFLECTANCIA DIFUSA.....	110
7.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRASNFORMADA DE FOURIER.....	112
7.3 EVALUACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE H <sub>2</sub> UTILIZANDO EL MOF 253 –Pt VÍA FOTOCATALÍTICA.....	113

7.4 CONCLUSIONES PARCIALES.....114  
CONCLUSIONES FINALES.....115  
REFERENCIAS.....117  
ANEXOS.....127

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Número y título de figura</b>	<b>Pág.</b>
Figura 1.1 Esquema de la CCMIP	11
Figura 2.1 Número de publicaciones relacionadas con los MOF's	15
Figura 2.2 Construcción de un MOF	16
Figura 2.3 Clasificación por generación de los MOF	17
Figura 2.4 Aplicaciones de los MOF's	18
Figura 2.5 Esquema de varias estrategias en el desarrollo de catalizadores, cuyo objetivo es aumentar el número de sitios activos y/o aumentar la actividad intrínseca de cada sitio activo.	20
Figura 2.6 Esquema de un panorama energético sostenible basado en electrocatálisis	21
Figura 2.7 Métodos de síntesis, posibles temperaturas de reacción y posibles productos de síntesis	26
Figura 2.8 Esquema de la síntesis de MOF vía solvotérmica	27
Figura 2.9 Esquema de la síntesis de MOF vía microondas	28
Figura 3.1 Fuentes de energía primaria del hidrógeno, vías de conversión y aplicación	30
Figura 3.2 Esquema simplificado del proceso fotocatalítico	32
Figura 3.3 Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores	33
Figura 3.4 Esquema de la disociación de H <sub>2</sub> O vía fotocátalisis utilizando un semiconductor con un co-catalizador	34
Figura 3.5 Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material	38
Figura 3.6 Esquema de un MET	39
Figura 3.7 Representación esquemática de la formación de la primera y posterior capa de moléculas en la adsorción según la teoría de BET	41
Figura 3.8 Esquema de la técnica de medición de 4 puntas	43
Figura 3.9 Señal de excitación de un voltamperometría cíclica	44
Figura 3.10 Voltamperograma cíclicos para una reacción reversible de óxido-reducción	44
Figura 3.11 Movimiento del líquido aplicando la técnica de EDR	45
Figura 3.12 Curva aplicando EDR. Zona I: control difusional, zona II: control mixto,	46



zona III: control cinético

Figura 4.1 a) Síntesis y estructura del Pt-MOF. Átomos de Al (octaedro turquesa), átomos esféricos amarillo, verde, rojo, azul y gris son átomos de Pt, Cl, O, N respectivamente; átomos de H fueron omitidos por simplicidad y b) Es quema del proceso de pirolizado del MOF-Pt	50
Figura 4.2 Esquema general del proceso de síntesis del MOF-Pt vía solvotérmica	51
Figura 4.3 Esquema general del proceso de síntesis del MOF-Pt vía microondas	53
Figura 5.1 Vista de un cristal del MOF 253 (001)	55
Figura 5.2 Diagramas de XRD para a) Materiales sintetizados en el presente trabajo y b) Materiales sinterizados en [1]	56
Figura 5.3 Micrografía de TEM para el MOF en distintas ampliaciones de escala (10 y 1000 nm). a) y b) 1ª síntesis; c) y d) 2ª síntesis vía microondas	57
Figura 5.4 Micrografía de TEM para el MOF al que se añadió Pt sin pirolizar en distintas ampliaciones de escala (20 y 1000 nm) sintetizado vía microondas	58
Figura 5.5 Micrografía de TEM para el MOF –Pt pirolizado en distintas ampliaciones de escala (10 y 200 nm) sintetizados vía microondas	59
Figura 5.6 Micrografía de TEM del MOF-Pt y su respectivo histograma de distribución de tamaño de partícula. Sintetizado vía microondas	60
Figura 5.7 Micrografía de TEM para a) MOF, b) MOF-Pt sin pirolizar y c) MOF –Pt pirolizado sintetizados vía microondas	61
Figura 5.8 Micrografía de TEM donde se muestran las zonas utilizadas para el análisis de EDS del MOF-253 sintetizado vía microondas	61
Figura 5.9 Micrografía de TEM donde se muestran la zona utilizada para el análisis de EDS del MOF-Pt sin pirolizar sintetizado vía microondas.	63
Figura 5.10 Micrografía de TEM donde se muestran las zonas utilizadas para el análisis de EDS del MOF-Pt sintetizado vía microondas	64
Figura 5.11 Voltamperogramas cíclicos de 5 síntesis de MOF saturado con N <sub>2</sub> sintetizado vía microondas en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M. Velocidad de barrido 50s <sup>-1</sup>	68
Figura 5.12 Voltamperogramas cíclicos del 3 síntesis de MOF saturado con N <sub>2</sub> sintetizado vía microondas en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M. Velocidad de barrido 50s <sup>-1</sup>	69

Figura 5.13 Voltamperogramas cíclicos de 3 síntesis de MOF-Pt sin pirolizar saturado con N <sub>2</sub> sintetizado vía microondas en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M. Velocidad de barrido 50s <sup>-1</sup>	69
Figura 5.14 a) Voltamperogramas cíclicos del MOF-Pt sintetizado vía microondas y Pt-CV y b) Voltamperograma de Pt-CV donde se identificas las zonas características de la presencia del Pt saturado con N <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M. Velocidad de barrido 50s <sup>-1</sup>	70
Figura 5.15 Comparación de los Voltamperogramas cíclicos de cada una de las etapas de síntesis del MOF, MOF-Pt s/p y MOF-Pt saturado con N <sub>2</sub> sintetizado vía microondas en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M. Velocidad de barrido 50s <sup>-1</sup>	71
Figura 5.16 Comparación de las curvas de polarización obtenidas por EDRs de 5 síntesis del MOF y CV saturado con O <sub>2</sub> sintetizado vía microondas en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M. Velocidad de barrido 50s <sup>-1</sup>	72
Figura 5.17 Comparación de las curvas de polarización obtenidas por EDRs de 3 síntesis del MOF s/p y CV saturado con O <sub>2</sub> sintetizado vía microondas en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M. Velocidad de barrido 50s <sup>-1</sup>	73
Figura 5.18 EDRs del MOF-Pt y Pt-CV saturado con O <sub>2</sub> sintetizado vía microondas en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M. Velocidad de barrido 50s <sup>-1</sup>	74
Figura 5.19 Comparación de los Voltamperogramas cíclicos del MOF-Pt saturado con N <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> sintetizado vía microondas y mejoras en el proceso de síntesis en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M. Velocidad de barrido 50s <sup>-1</sup>	75
Figura 5.20 Comparación de las curvas de polarización obtenidas por EDRs de MOF-Pt saturado con O <sub>2</sub> sintetizado vía microondas y mejoras en el proceso de síntesis en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M. Velocidad de barrido 50s <sup>-1</sup>	76
Figura 5.21 Comparación de los Voltamperogramas cíclicos del MOF-Pt saturado con N <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> sintetizado vía microondas en KOH 0.5 M. Velocidad de barrido 50s <sup>-1</sup>	77
Figura 5.22 a) Comparación de los Voltamperogramas cíclicos del MOF-Pt saturado con N <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> , b) Comparación de las curvas de polarización obtenidas por EDRs de MOF-Pt saturado con O <sub>2</sub> sintetizado vía microondas y lixiviados con HCl, en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M. Velocidad de barrido 50s <sup>-1</sup>	78
Figura 5.23 a) Voltamperogramas del MOF-Pt saturado en N <sub>2</sub> en KOH 0.5 M para la oxidación de metanol (CH <sub>3</sub> OH), velocidad de barrido 50s <sup>-1</sup> ; b) Voltmperograma cíclico	79

en un rango de 0.03–1.46 V, velocidad de barrido 5 mV/s a 40°C. Potencial en eje de las x en V, y densidad de corriente en eje y en mA/cm<sup>2</sup>

Figura 5.24 Diagramas de XRD para el MOF-Ru	80
Figura 5.25 Micrografía de TEM para el MOF-Ru sin pirolizar en distintas ampliaciones de escala (10 nm y 0.5 μm)	81
Figura 5.26 Micrografía de TEM para el MOF-Ru pirolizado y lixiviado en distintas ampliaciones de escala (20 nm y 0.5 μm)	82
Figura 5.27 Micrografía de TEM para el MOF-Ru a) MOF, b) MOF-Ru sin pirolizar y c) MOF–Ru pirolizado sintetizados vía microondas	83
5.28 Micrografía de TEM del MOF-Ru y su respectivo histograma de distribución de tamaño de partícula. Sintetizado vía microondas MOF-Ru N=200	84
Figura 5.29 Micrografía de TEM donde se muestran las zonas utilizadas para el análisis de EDS del MOF-Ru sin pirolizar sintetizado vía microondas	85
Figura 5.30 Micrografía de TEM donde se muestran las zonas utilizadas para el análisis de EDS del MOF-Ru sintetizado vía microondas	86
Figura 5.31 Voltamperograma cíclico del MOF-Ru sintetizado vía solvotérmica en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M, saturado de N <sub>2</sub> . Velocidad de barrido 50s <sup>-1</sup>	89
Figura 3.32 Voltamperograma cíclico del MOF-Ru sintetizado vía microondas en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M, saturado de N <sub>2</sub> . Velocidad de barrido 50s <sup>-1</sup>	90
Figura 5.33 Voltamperograma cíclico del MOF-Ru sintetizado vía microondas en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M, saturado con O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> . Velocidad de barrido 50s <sup>-1</sup>	91
Figura 5.34 Comparación de las curvas de polarización obtenidas por EDR de MOF-Ru saturado con O <sub>2</sub> sintetizado vía microondas en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M. Velocidad de barrido 50s <sup>-1</sup>	92
Figura 6.1 a) Micrografía de SEM para el MOF 253 sintetizado vía solvotérmica. b) Histograma de intensidades de los elementos presentes en el área 1	93
Figura 6.2 a) Micrografía de SEM para el MOF 253-Pt sin pirolizar sintetizado vía solvotérmica. b) Histograma de la intensidad de los elementos presentes en el área 3	95
Figura 6.3 a) Micrografía de SEM para el MOF 253-Pt pirolizado sintetizado vía solvotérmica. b) Histograma de la intensidad de los elementos presentes en el área 3	96

Figura 6.4 Micrografía de SEM para a) MOF, b) MOF-Pt sin pirolizar y c) MOF –Pt pirolizado sintetizado vía solvotérmica	98
Figura 6.5 Micrografía de TEM para el MOF en distintas ampliaciones de escala (10 y 200 nm), sintetizados vía solvotérmica	99
Figura 6.6 Micrografía de TEM para el MOF al que se añadió Pt sin pirolizar en distintas ampliaciones de escala (50 y 500 nm), sintetizados vía solvotérmica	100
Figura 6.7 Micrografía de TEM para el MOF –Pt pirolizado en distintas ampliaciones de escala (10 y 100 nm), sintetizado vía solvotérmica	101
Figura 6.8 Micrografía de TEM del MOF-Pt y su respectivo histograma de distribución de tamaño de partícula sintetizado vía solvotérmica	102
Figura 6.9 Micrografía de TEM para a) MOF, b) MOF-Pt sin pirolizar y c) MOF –Pt pirolizado sintetizados vía solvotérmica	103
Figura 6.10 Voltamperograma cíclico del MOF sintetizado vía solvotérmica en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M, saturado de N <sub>2</sub> . Velocidad de barrido 50s <sup>-1</sup>	104
Figura 6.11 Voltamperogramas cíclicos del MOF-Pt saturado con O <sub>2</sub> y N <sub>2</sub> sintetizado vía solvotérmica comparado con Pt-CV en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M. Velocidad de barrido 50s <sup>-1</sup>	105
Figura 6.12 Comparación de las curvas de polarización obtenidas por EDRs de MOF-Pt saturado con O <sub>2</sub> sintetizado vía solvotérmica en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M. Velocidad de barrido 50s <sup>-1</sup>	106
Figura 6.13 Voltamperogramas cíclicos del MOF saturado con N <sub>2</sub> sintetizado vía solvotérmica y microondas comparado con CV en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M. Velocidad de barrido 50s <sup>-1</sup>	107
Figura 6.14 Voltamperogramas cíclicos del MOF saturado con N <sub>2</sub> sintetizado vía solvotérmica y microondas comparado con CV en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M. Velocidad de barrido 50s <sup>-1</sup>	108
Figura 6.15 Voltamperogramas cíclicos del MOF- Pt y MOF-Ru saturado con N <sub>2</sub> sintetizado vía solvotérmica y microondas en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M. Velocidad de barrido 50s <sup>-1</sup>	109
Figura 6.16 Voltamperogramas cíclicos del MOF, Pt-CV, CV, MOF- Pt y MOF-Ru sintetizado vía solvotérmica y microondas comparados con en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M saturado con N <sub>2</sub> . Velocidad de barrido 50s <sup>-1</sup>	110

Figura 6.17 Comparación de las curvas de polarización obtenidas por EDRs de Pt-CV, MOF-Pt, MOF-Ru saturado con O <sub>2</sub> a en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M a una velocidad de rotación de 1600 rpm. Velocidad de barrido 50s <sup>-1</sup>	111
Figura 7.1 Espectro de UV-Vis para los materiales sintetizados	113
Figura 7.2 Representación gráfica del modelo Tauc para calcular la energía de la banda prohibida (E <sub>bg</sub> ) del MOF-Pt sin pirolizar	114
Figura 7.3 Espectros de IR izquierdo: MOF-Pt sin pirolizar, MOF-Pt y MPF-Ru y derecho:(a) MOF-253, (b) MOF-253-Pt antes de la reacción fotocatalítica (c) MOF-253-Pt después de la reacción fotocatalítica	115
Figura 7.4 Evaluación de la Producción de H <sub>2</sub> con el: a) MOF-Pt sin pirolizar y b) otros materiales catalíticos	116

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Número y título de tabla</b>	<b>Pág.</b>
Tabla 1.1 Capacidad instalada (MW) acuerdo al tipo de CC	6
Tabla 1.2 Capacidad instalada (MW) de CC de acuerdo a la aplicación	6
Tabla 1.3 Clasificación y Características de los diferentes tipos de Celdas de Combustible	9
Tabla 2.1 MOF Utilizados en CC para la catálisis de la RRO	22
Tabla 5.1 Resultados de EDS para las zonas ubicadas en la micrografía de la Figura 5.8.	62
Tabla 5.2 Resultados de EDS para las zonas ubicadas en la micrografía de la Figura 5.9	63
Tabla 5.3 Resultados de EDS para las zonas ubicadas en la micrografía de la Figura 5.10	64
Tabla 5.4 Área superficial del MOF-Pt en sus diferentes etapas de síntesis	65

Tabla 5.5 Conductividad de MOF-Pt en sus diferentes etapas de síntesis	66
Tabla 5.6 Resultados de EDS para las zonas ubicadas en la micrografía de la Figura 5.29	85
Tabla 5.7 Resultados de EDS para las zonas ubicadas en la micrografía de la Figura 5.30	87
Tabla 5.8 Área superficial del MOF-Ru en sus diferentes etapas de síntesis	88
Tabla 5.9 Conductividad de MOF-Pt en sus diferentes etapas de síntesis	88
Tabla 6.1 Resultados de EDS para las zonas ubicadas en la micrografía de la Figura 6.1	94
Tabla 6.2 Resultados de EDS para las zonas ubicadas en la micrografía de la Figura 6.2	95
Tabla 6.3 Resultados de EDS para las zonas ubicadas en la micrografía de la Figura 6.3	97
Tabla 7.1 Valores obtenidos de Ebg para distintos materiales	114



## INTRODUCCIÓN GENERAL

La revolución industrial define el comienzo de una etapa donde la producción de energía eléctrica así como su consumo se incrementaron paulatinamente, siendo la base para la producción de dicha energía los combustibles fósiles (carbón, petróleo, gas natural). Desde entonces, los consumos de estas materias primas y las emisiones de contaminantes asociadas a su combustión han ido incrementándose paulatinamente y por ende problemas como el agotamiento de los recursos fósiles, incremento de los costos de producción de la energía, agotamiento de recursos naturales y problemas de contaminación al suelo, agua, aire también se han generalizado[2]–[4].

Ante esta situación actual las nuevas políticas ambientales y energéticas mundiales tienden a:

- Reducir el impacto medioambiental de la producción y consumo energéticos.
- Promover el ahorro y la eficiencia energética.
- Aumentar el porcentaje de producción y uso de energía más limpia.

Siendo el punto de partida para el desarrollo de producción de energía de formas alternas menos contaminantes que las tradicionales el uso de Celdas de Combustible (CC). Las CC proporcionan una forma de producción de energía que tiene potenciales de aprovechamiento debido a su portabilidad, alta densidad energética, eficiencias (40-60%) comparadas con los motores de combustión interna[3], [5].

Las celdas de combustible cuentan con interfaces en las cuales se llevan a cabo las reacciones electroquímicas (interfaz electrolito-electrodo) éstas se activan al estar expuestas al reactante o en contacto con el electrodo y al estar en contacto iónico con el electrolito deben ser lo suficientemente electrocatalítico para que se lleve a cabo a la velocidad deseada[6].

La actividad catalítica de los electrodos es importante en las CC operadas a baja temperatura dado que la velocidad de transferencia es función exponencial de la temperatura. Actualmente los materiales catalíticos utilizados en las CC siguen siendo el Pt como catalizador y distintos tipos de carbón, estos materiales son sintetizados por separado y a través de mezclas mecánicas se unen para formar tintas que posteriormente son depositadas sobre el ánodo y cátodo. Por otro lado, se sabe que más de la mitad del costo de la CC es atribuida al uso del Pt es por ello que los estudios actuales se centran en la búsqueda de materiales como soportes y catalizadores que



presenten características similares a las del Pt y carbón para su uso en los electrodos de las CC principalmente para la reacción de oxígeno[3], [6].

En la actualidad se han desarrollado una serie de materiales porosos denominados estructuras metalorgánicas ( Metal Orgánic Framework, MOF por sus siglas en inglés), los cuáles están constituidos por un centro metálico y un ligando orgánico o inorgánico, los MOF pueden ser diseñados de acuerdo a las aplicaciones que se les quiera dar, ya que a través de la elección del centro metálico, el tipo de ligando, el método de síntesis, pueden presentar una diversidad de formas (esferas, octaedro, cubo, etc) y poseen características como son altas áreas superficiales específicas, alta conductividad eléctrica, etc, y sobre todo la principal ventaja se ve representada en que el MOF ofrece la posibilidad de ser un catalizador ( debido al centro metálico: Pt, Pd, Fe, Cu, etc.) y soporte sintetizados al mismo tiempo para la formación de MOF.

La reacción de reducción de oxígeno (RRO) es la más lenta en las CC y representa la etapa limitante en el funcionamiento global de la celda. La mayor atención ha sido dirigida al mejoramiento, optimización y/o sustitución de los catalizadores y soportes utilizados es por ello que los MOF se convierten en una alternativa de nuevos materiales que prometen tener un desempeño apropiado para ser usado en la dispositivos electroquímicos como son las CC[6], [7].

En el presente trabajo se muestran resultados de la caracterización del MOF 253-Pt para su uso en las CC, específicamente para la RRO, el MOF 253-Pt fue sintetizado vía solvotérmica y vía microondas lo que permitió comparar el desempeño electroquímico del material, se demostró fue que el material que mejores resultados electroquímicos presentó fue el sintetizado vía microondas, adicionalmente este método presenta un ahorro en el tiempo de síntesis (aprox. 10 min) con respecto al sintetizado vía solvotérmica (48 h).

La caracterización fisicoquímica arroja que el material sintetizado tiene una morfología semi-esférica con tamaños de partícula entre 7-10 nm. El desempeño electroquímico en la RRO presentó la señal característica a la presencia del Pt, sin embargo el sobrepotencial obtenido para la RRO es mayor que cuando se utiliza Pt y el carbón.

Adicionalmente se buscaron alternativas al uso del MOF 253-Pt en la oxidación de alcoholes para ser utilizado en CC de metanol directo, sin embargo el material no presentó actividad electroquímica para dicha reacción.

Finalmente se utilizó el MOF 253-Pt en la producción de H<sub>2</sub> vía fotocatalisis del agua, en esta aplicación el material presentó resultados favorables comparado con materiales como el TiO<sub>2</sub> obteniéndose una producción de 183 μmol de H<sub>2</sub> por lo que este material puede ser una alternativa prometedora para dicha aplicación.

### ***Justificación.***

El uso de materiales catalíticos para su aplicación en las celdas de combustible es una de las áreas de investigación que actualmente tiene mayor auge, las reacciones de reducción y oxidación de oxígeno utilizan platino como material catalítico, lo que representa al menos el 50% del costo global de la celda, es por ello que surge la necesidad de probar materiales catalíticos con características electroquímicas lo más cercanas al comportamiento del platino y carbón en las reacciones antes mencionadas. Siendo la optimización en el proceso de síntesis uno de los mayores retos a vencer, es por ello que el desarrollo de nuevos materiales como lo son los MOF representan una alternativa para su uso en las Reacciones del Oxígeno en las CC permitiendo tener ventajas similares a las que presentan el Pt y Carbón.

---

## *OBJETIVOS DE TESIS*

---

### Objetivo General

- Sintetizar materiales racionalmente diseñados con alta porosidad con el fin de optimizar la carga catalítica empleada en las RRO y que presenten un buen desempeño en dispositivos electroquímicos relacionados con la generación y conversión energética del hidrógeno.

### Objetivos específicos

- ◆ Sintetizar el Pt- MOF 253 por vía microondas y solvotérmico.
- ◆ Caracterizar fisicoquímicamente los MOF 253 Pt sintetizados.
- ◆ Evaluar el uso del MOF 253-Pt para uso del Celdas de Combustible de Metanol Directo
- ◆ Evaluar la producción de H<sub>2</sub> vía fotocátalisis del agua

---

## *HIPÓTESIS*

---

Las estructuras porosas sintetizadas son materiales con la suficiente actividad electrocatalítica, conductividad eléctrica y resistencia a las condiciones químicas y electroquímicas, para ser empleados como sistemas catalizador-soporte para las reacciones del oxígeno en medio ácido.

---

# *CAPÍTULO I*

## *FUNDAMENTOS GENERALES Y CARACTERÍSTICAS DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE*

---

### 1.1 CELDAS DE COMBUSTIBLE

Las celdas de combustible fueron descubiertas por William Grove en 1839 y su verdadero desarrollo se dio gracias a la carrera espacial. En principio las celdas de combustible son dispositivos que producen electricidad y calor combinando oxígeno con un combustible, el cual puede ser hidrógeno, sin involucrar un proceso de combustión a alta temperatura[3].

La capacidad instalada a nivel mundial de celdas de combustible estacionarias fue de 1000 MW para finales de 2015, dicha capacidad puede ser comparada con instalada de todas las tecnologías de producción de energía que ronda en 6,200,000 MW a finales del mismo año, por lo que las celdas solo proveen menos de 0.02% de ésta[3]. A pesar del gran interés en las celdas de combustible, la creación de un mercado para estos dispositivos ha sido difícil, los volúmenes de producción están aumentando lentamente pero esta tecnología tiene un largo camino por recorrer antes de que puedan competir con otras tecnologías que son las principales en términos de capacidad instalada para la producción de energía.

Las celdas de combustible se fabrican actualmente para cubrir la demanda de tres mercados principales[3], [5]:

- Unidades de potencia para dispositivos portátiles: Siendo las CC de metanol directo y de membrana de intercambio protónico las que más se utilizan.
- Aplicaciones de generación de energía estacionaria: Todos los tipos de CC pueden ser utilizados para dicha aplicación, sin embargo, la elección dependerá del tamaño de la unidad de generación requerida.
- Aplicaciones de transporte: Las CC más utilizadas para esta aplicación son las CC de Membrana de Intercambio Protónico.

. En la Tabla 1.1 se muestran las capacidades instaladas por tipo de celda de combustible en el año 2015[3].

Tabla 1.1 Capacidad instalada (MW) de acuerdo al tipo de CC.

TIPO DE CELDA DE COMBUSTIBLE	CAPACIDAD (MW)
Celda de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (CCMIP)	179.6
Celda de Combustible de Metanol Directo (CCMD)	0.2
Celda de Combustible Ácido Fosfórico (CCAF)	24.0
Celda de Combustible de Óxidos Sólidos (CCOS)	63.1
Celda de Combustible de Carbonatos Fundidos (CCCF)	75.6
Celda de Combustible Alcalinas (CCA)	0.2
Total	242.6
Fuente: E4tech	

Es posible apreciar que los tres tipos de celdas más populares son las CCMIP, seguidas de las CCF y al final las CCOS que son asociados a aplicaciones de suministro de energía a nivel doméstico principalmente.

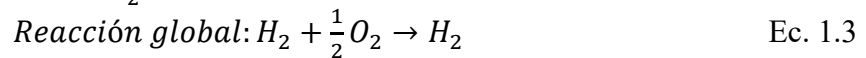
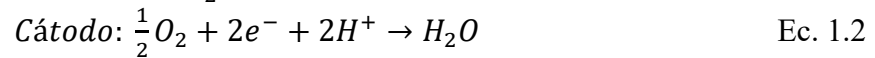
En la Tabla 1.2 se muestra información de la capacidad energética asociada a las principales aplicaciones de las CC que se presentaban en el año 2015[3].

Tabla 1.2. Capacidad instalada (MW) de CC de acuerdo a la aplicación.

APLICACIÓN	CAPACIDAD DE LA CC (MW)
Portable	0.7
Estacionaria	203.2
Transporte	138.7
Fuente: E4tech	

Los datos presentados en la Tabla 1.2 muestran una clara tendencia de la aplicación más utilizada: siendo sistemas estacionarios la aplicación con mayor capacidad instalada debido al gran potencial de aprovechamientos en sistemas de respaldo de energía en centro hospitalarios, milicia, hoteles o lugares donde las conexiones a la red eléctrica no existen[3].

Una CC puede definirse como un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de la reacción entre el hidrógeno (H<sub>2</sub>) y el oxígeno (O<sub>2</sub>) en electricidad y calor teniendo como subproducto de dicha reacción es agua (H<sub>2</sub>O)[7]. La CC está compuesta por dos electrodos, un ánodo y un cátodo, separados por un electrolito que facilita la transferencia iónica. Entre los electrodos se genera una corriente eléctrica debido a la transferencia de electrones ocasionada por las reacciones que se lleva a cabo en los electrodos. Las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo en la CC son las siguientes:



La reacción global no tendrá lugar espontáneamente a temperaturas ambiente. Debido a que se requiere una cantidad significativa de energía para romper los enlaces que mantienen los átomos de oxígeno juntos en la molécula de oxígeno y los átomos de hidrógeno juntos en la molécula de hidrógeno. A altas temperaturas, estas moléculas comenzarán a disociarse espontáneamente, lo que permitirá que los átomos libres de oxígeno e hidrógeno estén disponibles, reaccionando entre ellos, lo que liberará más energía de la que se necesita para romper el H<sub>2</sub> y el O<sub>2</sub>. La alta temperatura será una variable determinante para iniciar la reacción, sin embargo en CC de baja temperatura la ruptura de estos enlaces no se llevará a cabo a menos que un material catalítico facilite la reacción[7].

En la CC los gases son alimentados por separado, el H<sub>2</sub> en el ánodo y el O<sub>2</sub> en el cátodo ambos electrodos están separados por un electrolito, el cual actúa como un filtro y evita mezclas de los gases. En el electrodo de hidrógeno, las moléculas primero se adhieren al material del electrodo como moléculas y luego se separan en átomos, cada uno posteriormente libera un electrón para formar un ion cargado positivamente como se muestra en la Ec. 1.1, el protón formado puede atravesar el límite del electrolito pasando al lado del cátodo, los átomos de oxígeno también se adhieren a la superficie del cátodo como moléculas para disociarse, dejando cada uno dos átomos de oxígeno. Sin embargo, para la formación de iones de oxígeno se requiere un suministro de electrones, de lo contrario no puede unirse a los protones que cruzaron por el

electrolito, es por ellos que los electrones liberados en ánodo deberán fluir a través de un circuito externo de ánodo a cátodo permitiendo la formación de iones de oxígeno y formar agua al unirse con los protones como muestra la Ec. 1.2 [7]

La clasificación de las CC y algunas características de acuerdo a la temperatura de trabajo y el electrolito que utilizan, además de ventajas y desventajas se muestran en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3 Clasificación y Características de los diferentes tipos de Celdas de Combustible.

<i>Celda de Combustible</i>	<i>Ácido Fosfórico CCAF</i>	<i>Membrana de Intercambio Protónico CCMP</i>	<i>Alcalina CCA</i>	<i>Carbonato Fundido CCF</i>	<i>Óxido Sólido CCOS</i>
<i>T de Operación</i>	160 – 220	80 - 100	100 - 250	600 - 750	800 - 1000
<i>Electrolito</i>	Ácido Fosfórico (90 % - 100 %)	Membrana de Intercambio Protónico	Hidróxido de Sodio (35 % - 85 %)	Carbonato de Litio y Potasio/Sodio	Óxidos Sólidos (itrio-Zirconio)
<i>Transportador de Carga iónica</i>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	CO <sup>2-</sup> <sub>3</sub>	O <sup>2-</sup>
<i>Ánodo</i>	Pt soportado en matriz hidrofóbica de C	Pt soportado en matriz hidrofóbica de C	Pt	Aleación de Níquel	Níquel-Zirconio
<i>Cátodo</i>	Pt soportado en matriz hidrofóbica de C	Pt soportado en matriz hidrofóbica de C	Pt y metales menos nobles	Óxido de Níquel	Manganita de Lantano dopado con estroncio
<i>Oxidante</i>	Oxígeno, Aire	Oxígeno, Aire	Oxígeno	Oxígeno, Aire o dióxido de Carbono	Oxígeno, Aire
<i>Combustible</i>	Hidrógeno (tolera CO <sub>2</sub> ,CO)	Hidrógeno (tolera CO <sub>2</sub> )	Hidrógeno puro	Hidrógeno, metano, otros hidrocarburos	Hidrógeno, metano, otros hidrocarburos
<i>Requiere Reformador</i>	Si	Si	No	No	No
<i>Eficiencia %</i>	45	35 - 50	35 -55	Mayor a 50	Mayor a 50
<i>Densidad de Potencia (mW/cm<sup>2</sup>)</i>	140 – 190	200 - 400	150 - 400	100 - 200	125 - 650
<i>Aplicaciones</i>	Trasporte Producción de Energía Eléctrica	Equipos Portátiles Trasporte Sistemas Electrónicos	Trasporte Militares Telefonía Celular	Producción de Energía Eléctrica	Producción de Energía Eléctrica
<i>Ventajas</i>	-Hasta 85 % de eficiencia -H <sub>2</sub> impuro	-Disminución de volumen -Baja temperatura	Reacción catódica rápida	Alta eficiencia -Variedad de combustibles	-Alta eficiencia -Baja corrosión -Variedad de
<i>Desventajas</i>	-Uso de Pt -Baja corriente -Peso y tamaño grandes	-Uso de Pt -Sensibilidad a impurezas del combustible	-Muy baja tolerancia al CO <sub>2</sub> de los reactantes	-Alta corrosión, componentes para alta temperatura	-Componentes especiales de fabricación por alta temperatura



## 1.2 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ELECTROLITO O MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO (CCMIP)

La celdas de combustible de la membrana de intercambio de protónico (CCMIP) utiliza como electrolito una membrana ácida, que es un polímero que al hidratarse permitirá el transporte de iones positivos a través de toda su estructura. La membrana utilizada representa ventajas respecto al uso de electrolitos líquidos, debido a su facilidad de construcción y bajo peso, sin embargo, tiene baja conductividad en comparación con una solución de ácido en fase líquida, lo que puede incrementar la resistencia interna de la celda, dicho efecto puede ser minimizado utilizando membranas con el menor espesor posible (50 y 175  $\mu\text{m}$ )[7], [8]. Este tipo de celdas proveen un voltaje de 0.7-0.8 V en máxima potencia, que equivale aprox. a 0.6 A por cada  $\text{cm}^2$ . Las CC comerciales pueden tener áreas electro activas superiores a los 200  $\text{cm}^2$  lo que permite generar alrededor de 120 A y la potencia de entre 80-100 W. El tiempo de vida útil es alrededor de 10,000 h, considerándose como un tiempo corto comparado con otras tecnologías estacionarias para la producción de energía que llegan a tener vidas útiles de entre 10-20 años, sin embargo en aplicaciones móviles puede ser suficiente, ya que su demanda es de 4,000 h por lo que se considera adecuado.[2], [9]–[12]

La membrana polimérica está construida de una base con un compuesto similar al teflón, esta base tiene grupos moleculares ácidos unidos. En su forma normal la membrana no conduce protones, pero si se satura con agua, los grupos moleculares ácidos serán capaces de conducir protones a través de su estructura gracias a la conductividad provista por la humedad, es por ello que la temperatura de operación debe mantenerse por debajo del punto de ebullición del agua[7], [10], [12]. En la Figura 1.1 se muestra un diagrama típico de una CCMIP.

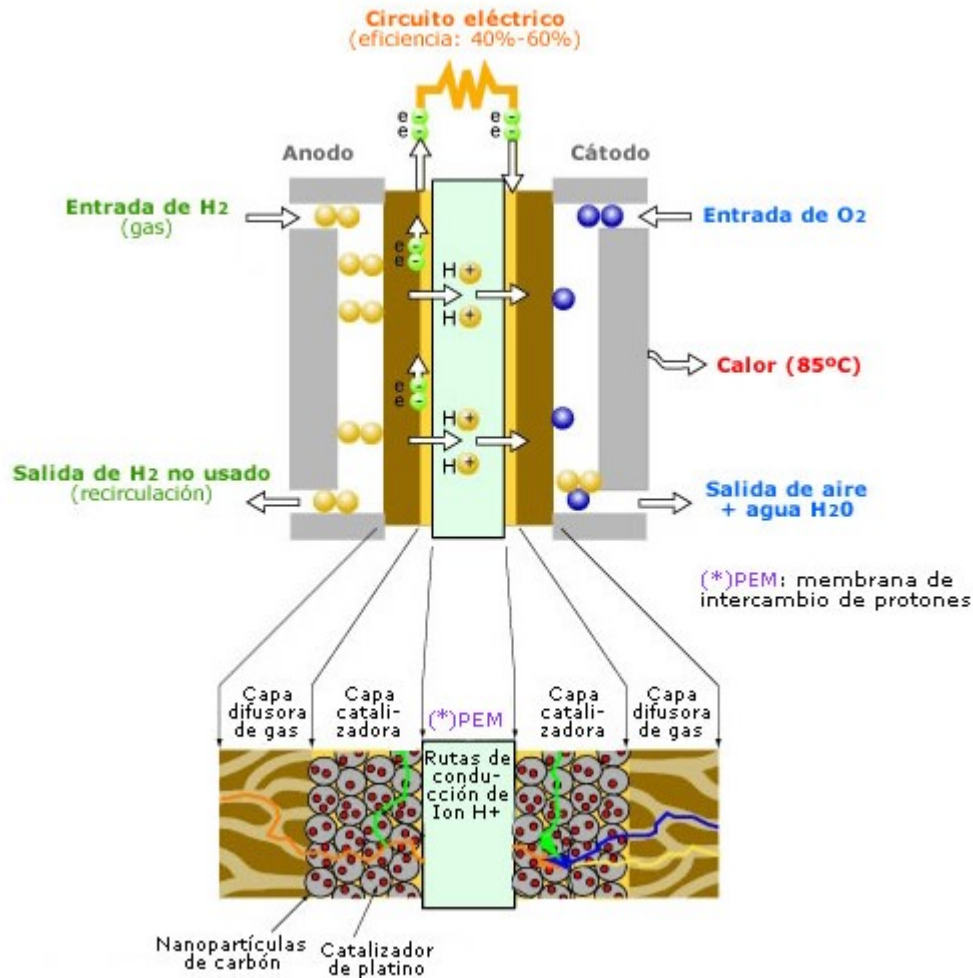


Figura 1.1 Esquema de la CCMIP[8].

Las reacciones de reducción de oxígeno (RRO) a las temperaturas de operación de las CCMIP es aproximadamente tres órdenes de magnitud más lenta que la del hidrógeno, debido a esto, en este tipo de celdas, generalmente, se emplean cargas de catalizador relativamente altas, siendo el Pt e catalizador por excelencia más ampliamente utilizado, las primeras CCMIP utilizadas en la nave espacial Gemini, que operaba a temperatura ambiente, tenía cargas de catalizador de 28 mg/cm<sup>2</sup> de platino. Esto se considera una carga de catalítica muy alta, pero era necesaria debido a la baja temperatura de funcionamiento[7]. En los años 60 las primeras células de combustible terrestres operaban a 80 ° C, las cuales usaron cargas de catalizadores más bajas de hasta 4 mg / cm<sup>2</sup> de platino en cada electrodo. Esto se ha reducido en el período intermedio de modo que la carga típica de hoy sería 0.2-0.8 mg / cm<sup>2</sup>. Sin embargo, incluso estas cargas son consideradas

altas para uso comercial, particularmente en vehículos, y el objetivo de las investigaciones actuales es tratar de reducir la carga catalítica[4], [7], [10].

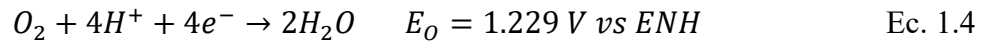
Para lograr lo anterior, se están explorando varias rutas en un esfuerzo por disminuir la cantidad de platino necesaria, incluidos los intentos de aumentar la actividad del platino. Una posibilidad de lograrlo, es el uso de nanomateriales con platino. Estas pequeñas partículas proporcionan una muy alta relación superficie-masa, una propiedad ventajosa cuando la actividad del platino se reduce solo a lo que está dispersado en la superficie del electrodo o soportes como el carbón poroso, o bien la aleación del Pt con otros metales. Lo que implica tener materiales con características similares al Pt pero más baratos[7].

El otro problema con el platino en las celdas de combustible PEM es su susceptibilidad al envenenamiento. Esto es mucho más grave con celdas de baja temperatura que aquellas que operan a temperaturas más altas. Los dos venenos más graves en las CCMIP son el monóxido de carbono y el azufre. Compuestos como el sulfuro de hidrógeno o el dióxido de azufre proveniente de gas natural del cual se puede extraer el  $H_2$  deben ser retirados a través de procesos de purificación. Por otro lado el envenenamiento por monóxido de carbono a temperatura normal de funcionamiento, la tolerancia de una CCMIP al monóxido de carbono es menos de 50 ppm y en la práctica se buscarán niveles mucho más bajos que este. El monóxido de carbono es un problema particular porque es un producto del reformado del gas natural y una impureza habitual del  $H_2$  obtenido de esta manera, siendo una alternativa la producción de  $H_2$  mediante la electrólisis del agua[7], [11].

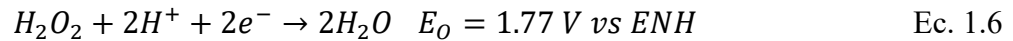
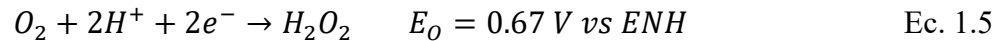
### 1.3 REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO

Como se ha mencionado una de las reacciones de interés en los en las CC es la reacción de reducción de oxígeno. Esta reacción es un reto, ya que es extremadamente lenta en comparación con otras reacciones electrónicas, su mecanismo de reacción es complejo. Varios han sido los modelos que se han propuesto para la RRO, la cinética y el mecanismo de reducción dependen de varios factores como los son los electrocatalizadores, electrolito tamaño de partículas de soportes, etc. Sin embargo, la RRO en medio ácido involucra dos reacciones globales[13], [14]:

- Ruta directa



- Ruta indirecta



Los valores del lado derecho de las ecuaciones anteriores corresponden a los potenciales estándar de cada reacción, con excepción de la reacción ( Ec. 1.7) que es una descomposición no electroquímica del peróxido de hidrógeno [15].

La ruta o trayectoria directa transfiere 4 electrones (reacción 1.4), involucra varias etapas en las que el  $O_2$  es reducido directamente a agua, las etapas elementales involucran un intermediario, el peróxido reducido, pero esta especie no se observa en solución [15].

Energéticamente es la ruta más deseable para que se lleve a cabo la RRO, ya que al no haber reacciones paralelas, todo el potencial aplicado se emplea en una sola reacción[13], [15] .

Por otro lado la trayectoria indirecta de 2+2 electrones (reacciones 1.5 y 1.6) involucra especies peróxido que si se encuentran en la solución. Reacciones equivalente se pueden apreciar en medio básico. Dependiendo del material del electrodo, la RRO puede llevarse a cabo por la ruta directa o indirecta, la ruta de donde se transfieren cuatro electrones predomina en metales de transición como Pt, Pd, Ag, y Ru, algunos complejos de Cu. En el caso de la ruta indirecta con transferencia de dos electrones predomina en diferentes tipos de carbón, metales como oro, mercurio y en óxidos metálicos de cobalto y níquel [16], [17].

Sin embargo, en nuevos materiales es necesario realizar estudios para determinar el comportamiento electroquímico del material y por ende la ruta a seguir. De las reacciones mencionadas la ruta directa es la más importante por razones energéticas y es la preferida para aplicaciones en conversión de energía como CC, ya que el peróxido suele disminuir la utilización de gases en el cátodo y la degradación de la membrana de intercambio, no obstante esta reacción

es altamente irreversible y como consecuencia, el potencial teórico reversible de 1.229 V rara vez se alcanza en la práctica, la causa es la competencia de la reacción (1.6) con diferentes reacciones de oxidación del metal en los materiales y/o oxidación de impurezas en las soluciones electrolíticas[9], [13], [15].

---

## *CAPÍTULO II*

### *USO DE LAS REDES METAL ORGÁNICAS EN LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE*

---

## 2.1 REDES METAL ORGÁNICAS (MOF)

Las redes metalorgánicas, mejor conocidas como MOF abarca una serie de materiales cristalinos que pueden poseer alta porosidad (arriba del 90% del volumen libre) y grandes áreas superficiales internas (6000-10,000 m<sup>2</sup>/g) han cobrado gran importancia en las últimas dos décadas debido a sus aplicaciones en catálisis, en adsorción de vapores polares y de otros gases, en separación de hidrocarburos, en almacenamiento de hidrógeno o de dióxido de carbono y en la dosificación de fármacos, de ahí que el número de publicaciones relacionadas con los MOF se incrementa año con año. (Ver Figura 2.1). Una de las características distintivas de los MOF es su diversidad topológica y estructuras y sus estructuras estéticas, los MOF pueden ser diseñados con una estructura objetivo, con propiedades y funciones específicas[18]–[22].

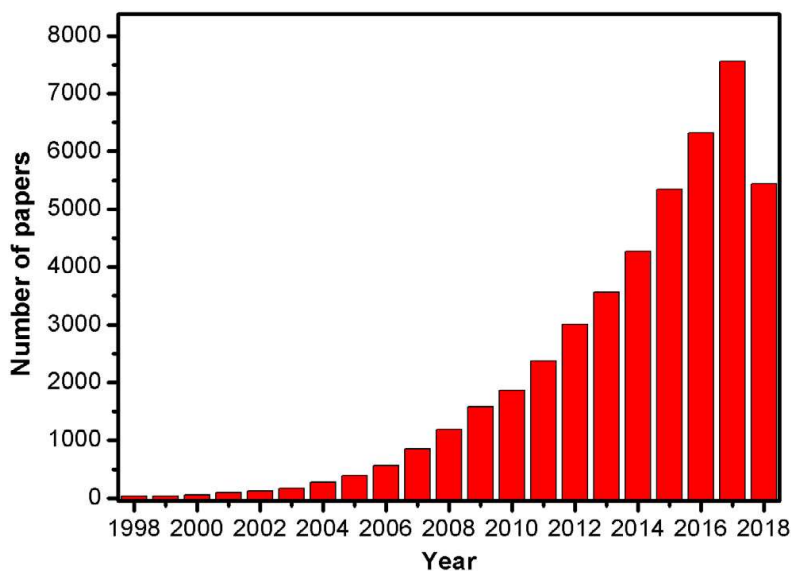


Figura 2.1 Número de publicaciones relacionadas con los MOF's[23].

Se estima que recientemente se han reportado más de 20,000 estructuras de MOF distintas[23] Las MOF son compuestos cristalinos formados por un catión metálico ( $M^+$ , le brinda características de magnetismo o catálisis), que funciona como un ácido de Lewis, coordinado con moléculas orgánicas (base de Lewis, ligandos orgánicos ( $L^-$ )) o inorgánicas que enlazan covalentemente a los centros metálicos y casi siempre están constituidos por un carboxilato aniónico, un imidazol o un fosfonato, dependiendo del ligando seleccionado puede brindar características de luminiscencia, quiralidad o de óptica no lineal al MOF generado. Los centros metálicos puede ser, Zn(II), Cu(II), Ni(II), Cr(III) o Fe(III), entre otros. La estructura de cada metal cuando forma la red está determinada por la coordinación del metal[18], [22], [24].

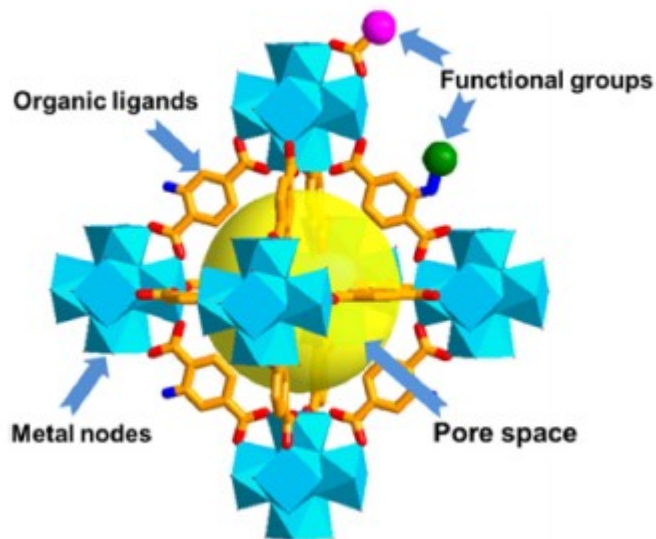


Figura 2.2. Construcción de un MOF

Existe una gran variedad de combinaciones entre el metal y el ligandos, lo que genera toda una familia de materiales con topologías, estructuras y propiedades diferentes. A medida que aumenta el tamaño del ligando orgánico (expansión isoreticular), el área superficial y el tamaño de poro aumentan (MOF-177Zn). La síntesis de MOF ha evolucionado desde que comenzaron a reportarse clasificándose de la siguiente manera[25]:

- 1ª generación: Presentan porosidad pero no es permanente debido a la inseparable dependencia huésped-huésped, que se observa en MOFs que contienen estructuras (marcos) poros llenos de aniones.

- 2ª generación: Los MOF poseen una porosidad estable y robusta debido a la eliminación de huéspedes, característica típica de los MOF neutros similares a zeolitas.
  - 3ª generación: Los MOF muestran flexibilidad y dinámica del marco, siendo capaces de responder al intercambio de componentes o estímulos externos
  - 4ta generación: Los MOF son aquellos generados de procesos de post síntesis (PSM, por sus siglas en inglés) y pueden definirse en términos generales como materiales que pueden ser modificados manteniendo sus topologías subyacentes manteniendo su integridad estructural a pesar de que haya modificaciones posteriores.
- Siendo la 2ª a 4ta generación las que se utilizan en la catálisis debido a su facilidad para modificarse a de acuerdo a la aplicación que se pretenda dar al MOF.

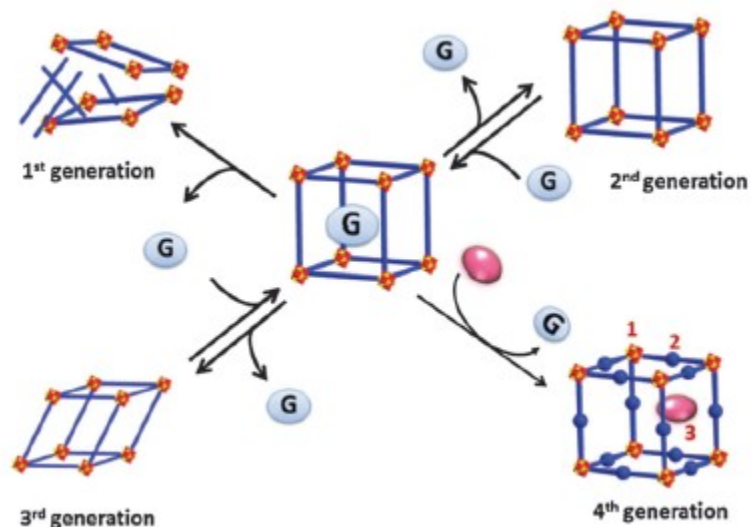


Figura 2.3. Clasificación por generación de los MOF[25]

En consecuencia, es posible diseñar una MOF con tamaño de poro y de cavidad bien definidos, para aplicaciones específicas ( Ver Figura 2.4), al seleccionar la combinación adecuada de metal y ligando orgánico[18], [20], [24].



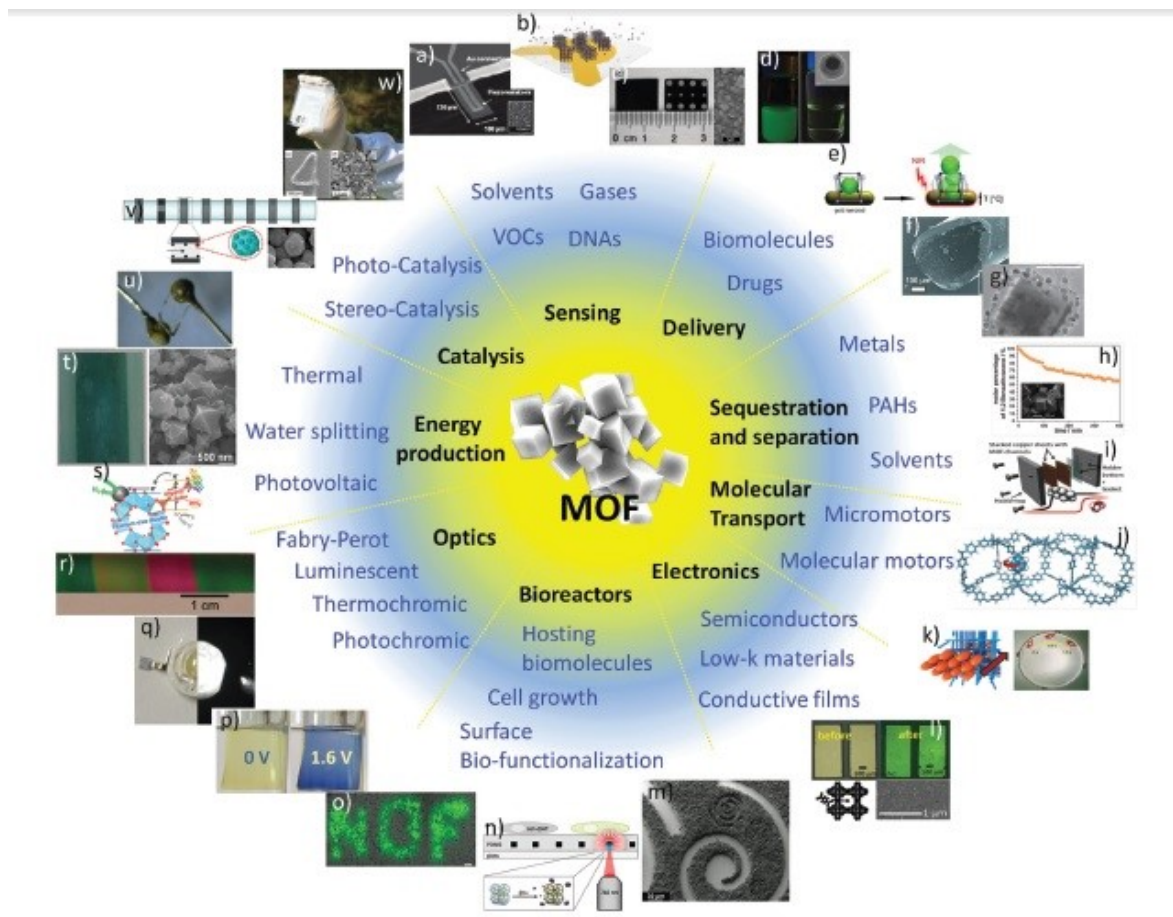


Figura 2.4 Aplicaciones de los MOF's [19].

## 2.2. APLICACIONES DE LOS MOF EN CATÁLISIS Y CELDAS DE COMBUSTIBLE

En el documento previamente se ha mencionado que los MOF's ofrecen una amplia gama de aplicaciones siendo una de las más relevantes para el presente trabajo las aportaciones que presenta para los procesos de catálisis en la conversión electroquímica para la generación de energía que incluye las reacciones de oxígenos y evolución de Hidrógeno.

Las ventajas que ofrecen los MOF a la catálisis son[26]–[30]:

- Formación de micro y mesoporos con un sistema de poro regular de manera sistemática, introduciendo efectos de selectividad de formas.
- Fácil difusión de reactivos y productos a través de los poros.

- Control del ambiente químico y huésped-huésped. Interacciones por síntesis o posterior método de modificación.
- Disponibilidad de un gran número de centros de metálicos que pueden ser ubicados en las unidades de construcción inorgánica de la estructura, incrementando la cantidad de sitios activos por gramos.
- La posibilidad de investigar relaciones estructura-actividad mediante estudios computacionales debido a su alta cristalinidad.
- Rápida transferencia de masa.

Las ventajas no son mutuamente excluyentes e idealmente pueden abordarse simultáneamente, sin embargo hay límites físicos relacionados con el material catalítico ya que al colocarse en un electrodo puede afectar procesos de transporte de carga o masa[31]–[34]. En la Figura 2.5 se muestra el efecto que se puede presentar en la práctica cuando son utilizadas altas cargas de catalizador. Por otro lado, aumentando la actividad intrínseca conduce a incrementos directos en la actividad de los electrodos de una manera que mitiga problemas de transporte derivados de altas cargas de catalizadores; con la actividad intrínseca mejorada, la cantidad de catalizador se puede disminuir, lo que se refleja en un ahorro económico en el catalizador. Además, la actividad del catalizador puede ser medida a través de muchos órdenes de magnitud; la diferencia de actividad intrínseca entre un buen catalizador y un pobre catalizador puede ser más de 10 órdenes de magnitud, mientras que la diferencia entre una un catalizador con gran carga catalítica y uno de baja carga catalítica podría ser solo serán de uno a tres órdenes de magnitud[27], [35]–[37].

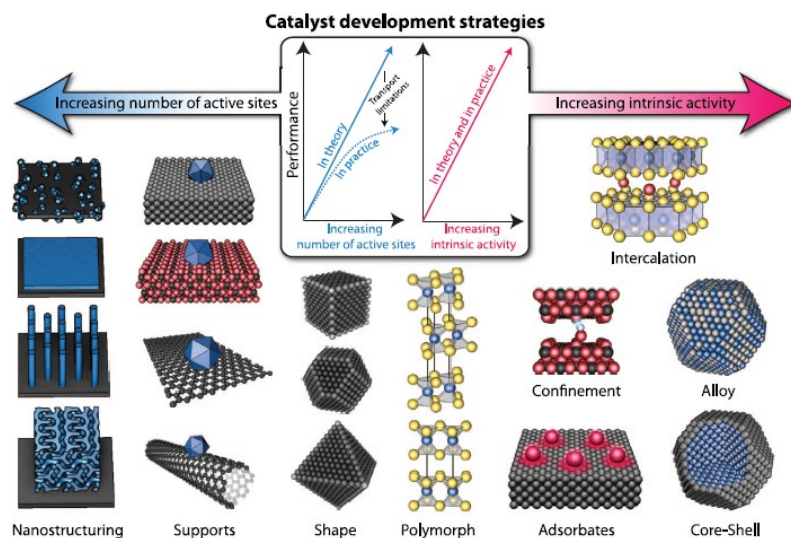


Figura 2.5 Esquema de varias estrategias en el desarrollo de catalizadores, cuyo objetivo es aumentar el número de sitios activos y/o aumentar la actividad intrínseca de cada sitio activo[27].

Una de las aplicaciones con mayor necesidad es la producción de energía y el desarrollo de materiales como los MOF favorece a que este proceso se lleve a cabo de forma más rápida, con más eficiencia, a menor costo, etc[38]–[40] En la Figura 2.6 se muestra un panorama de la producción de combustibles y productos químicos importantes, incluyendo hidrógeno, hidrocarburos, compuestos oxigenados, y amoníaco, los cuales son producidos a partir de energía convencional o energías alternas resaltando la importancia de los materiales catalíticos apropiados para su producción. La atmósfera de la tierra proporciona la materia prima: agua, dióxido de carbono, y nitrógeno, que potencialmente pueden ser convertidos en los productos de interés a través de procesos electroquímicos acoplando las energías renovables y los electrocatalizadores que deben ser sintetizados con propiedades determinadas.

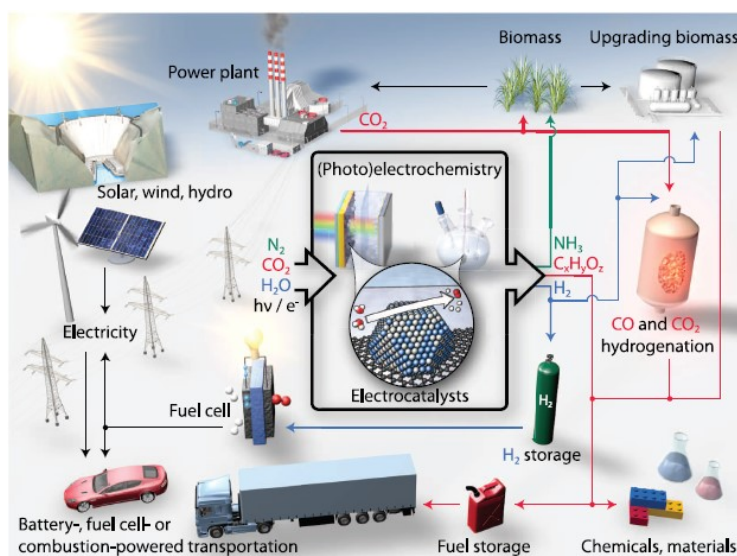


Figura 2.6 Esquema de un panorama energético sostenible basado en electrocatálisis [27].

Con respecto a lo que se ha presentado previamente, la mayoría de los MOF son catalizadores eficientes debido a su elevada área superficial y porosidad en aplicaciones electrocatalíticas, sin embargo, hay todavía algunos desafíos, tales como:

- Superar la conductividad deficiente de MOF puros,
- Controlar efectivamente la estructura de los poros de los MOF's.

Lo anterior se ha mejorado añadiendo nanopartículas catalíticas en los cuales el MOF, actúan como una plantillas porosas, haciendo que el MOF tenga una mayor conductividad y por ende un mejor desempeño electrocatalítico, usar un mediador en el electrodo de carbón vítreo junto con el MOF durante el análisis[26], [41], [42]. En la siguiente tabla se muestra una comparación de los MOF que han sido utilizados para su aplicación en CC.

Tabla 2.1 MOF Utilizados en CC para la catálisis de la RRO[26].

<b>Material</b>	<b>MOF utilizado</b>	<b>Condiciones de Prueba</b>	<b>E<sub>onset</sub> [V]<sup>a)</sup></b>	<b>E<sub>1/2</sub> [V]<sup>b)</sup></b>	<b>η</b>	<b>Ref.</b>
Fe-MOF@CNTs-G		0.1 M HClO <sub>4</sub>	0.839 (vs ENH)	0.71	-	[43]
ε-MnO <sub>2</sub> /MOF(Fe)		0.1 M KOH	0.84 (vs ENH)	0.64	-	[44]
Ni/Co-MOF	ZIF-67	0.1 M KOH	-.76 (vs ENH)	.82	-	[45]
						[46]

Cu-MOF	Cu-bipy-BTC	Buffer de Fósforo pH = 6.0	-0.1 (vs Ag/AgCl)	-0.175 (vs Ag/AgCl)	3.8	[47]
rGO/Fe-Porfirina	MOF Fe-TCPP	0.1 M KOH	-0.23 (vs Ag/AgCl)	-	≈4	[48]
α-MnO <sub>2</sub> /MIL-101(Cr)	MIL-101(Cr)	0.1 M KOH	-0.07 (vs Ag/AgCl)	-	3.75	[49]
Co(II) salen@MIL-100(Cr)	MIL-100(Cr)	Búffer de fosforos pH = 6.84	-	--	3.84	[50]
ε-MnO <sub>2</sub> /MOF(Fe)	Fe-BTC	0.1 m KOH	0.84 (vs RHE)	0.64 (vs RHE)	3.7–3.9	[44]
NPC-4/rGO	NPC-4	Bufer de fósforo pH = 6	0 -0.13 (vs Ag/AgCl)	-	3.2	[51]
NC700	ZIF-8	0.1 M KOH	0.71 (vs RHE)	-	-	[52]
NC800			0.76 (vs RHE)	-	2.1	
NC900			0.83 (vs RHE)	-	3.3	
NC1000			0.82 (vs RHE)	-	-	
NPC800	[Zn(bpdc)DM A] · DMF	0.1 M KOH	-0,14 (vs C)	-	2.2-2.6	[32]

NPS-C-MOF-5	MOF-5	0.1 M KOH	-0.006 (vs Ag/AgCl )	-	3.6	[53]
NGPC-1000-10	nano ZIF-8	0.1 M KOH	-0.017 (vs Ag/AgCl )	-0.198 (vs Ag/AgCl )	3.81	[54]
PC-Al-n	MIL-53(Al)- NH <sub>2</sub>	0.1 M KOH	-0.13 (vs Ag/AgCl )	-	3.2–4.2	[55]
NS(3:1)-C- MOF-5	MOF-5	0.1 M KOH	-0.005 (vs Ag/AgCl )	-	3.4–3.8	[56]
MOFCN900	MOF-5	0.1 M KOH	0.035 (vs Hg/HgO)	-	3.12	[57]
NGPC/NCNT- 900	MOF-5	0.1 M KOH	-0.051 (vs Ag/AgCl )	-0.172 (vs Ag/AgCl )	4.0	[38]
MOF-derived catalysts	Co- imidazolate	0.1 m HClO <sub>4</sub>	0.83 (vs RHE)	0.68 (vs RHE)	3.3–3.6	[58]
ZIF-67-900	ZIF-67	0.1 m KOH	0.91 (vs RHE)	0.85 (vs RHE)	4.0	[59]
		0.5 m H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.85 (vs RHE)	0.71 (vs RHE)	3.7	
MDC	nano ZIF-67	0.1 m HClO <sub>4</sub>	0.86 (vs RHE)	0.71 (vs RHE)	3.7	[60]

Fe/Fe <sub>3</sub> C@NGL-NCNT	MIL-101(Fe)	0.1 m KOH	0.04 (vs Ag/AgCl)	-	3.6	[61]
N-Fe-MOF	cage-containing Co(II) MOF	0.1 m KOH	-	0.88 (vs RHE)	-	[62]
		0.5 m H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	0.79 (vs RHE)	-	
		0.1 m LiPF <sub>6</sub> in TEGDME	3.2 (vs Li/Li+)	2.77 (vs Li/Li+)	-	
NCNTs	Zn-Fe-ZIF nanospheres	0.1 m KOH	-0.236 (vs SCE)	-0.183 (vs SCE)	3.81–4.01	[63]
Fe/N/C	ZIF-8	0.1 m HClO <sub>4</sub>	-	-	-	[64]
P-CNC <sub>Co</sub> -20	BMZIF(ZIF-8/67)	0.1 m KOH	-0.04 (vs Ag/AgCl)	-0.12 (vs Ag/AgCl)	3.9	[65]
PC-CoS <sub>1.097</sub> NCs	ZIF-9	0.1 m KOH	0.810 (vs RHE)	-	3.8–4	[66]
Co@Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C-CM	ZIF-9	0.1 m KOH	0.93 (vs RHE)	0.81 (vs RHE)	3.8–3.9	[67]
ZIF-rGO <sub>700</sub> -AL	ZIF-67	0.1 m KOH	0.93 (vs RHE)	-	-	[68]
		0.1 m HClO <sub>4</sub>	0.83 (vs RHE)	-	3.77–3.97	
Co-C@Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> DSNCs	ZIF-67	0.1 m KOH	0.96 (vs RHE)	0.83 (vs RHE)	3.8	[69]
Fe/N/CF	ZIF-8	0.5 m H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.93 (vs RHE)	0.80 (vs RHE)	>3.9	[70]
FePhen@MOF-ArNH <sub>3</sub>	ZIF-8	0.1 m KOH	1.03 (vs RHE)	0.86 (vs RHE)	-	[71]

		0.1 m HClO <sub>4</sub>	0.93 (vs RHE)	0.77 (vs RHE)	-	
Pt/N-GT	MIL-100(Fe)	0.5 m H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	0.88 (vs RHE)	-	[72]
Fe/Co-MOF	Fe/Co-BTC	0.1 m KOH	-0.13 (vs Ag/AgCl)		2–4	[73]
Co/MIL-101(Cr)-R	MIL-101(Cr)	0.1 m KOH	-0.05 (vs Ag/AgCl)	-0.33 (vs Ag/AgCl)	≈3.9	[74]
GO/Cu-MOF	Cu-bdc-ted	0.5 m H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.29 (vs RHE)	-	2–4	[75]

$E_{\text{onset}}$ : Potencial inicial,  $E_{1/2}$ : Potencial de media celda, ENH: Electrodo Normal de Hidrógeno

$\eta$  : Número de electrones transferidos

## 2.3 SÍNTESIS DEL MOF

En el presente trabajo se ha mencionado previamente que los materiales utilizados para la catálisis deben presentar determinadas características en función de la aplicación y específicamente para las CC se sintetizó el MOF 253 añadiendo como Pt como metal de interés para las RRO, y una de las variables que juega un papel importante en las características del material es el método de síntesis elegido.

Los MOF pueden ser sintetizados por distintos métodos y dependiendo el metal, ligando y método de síntesis es posible obtener estructuras, morfologías, propiedades y aplicaciones distintas [76]–[79]. Las técnicas comúnmente utilizadas son los métodos convencionales que involucran calentamientos por rutas comunes (hornos, muflas, planchas de calentamiento). Por otra parte, se encuentran las técnicas alternativas, en donde la energía es introducida por medios no convencionales; por un potencial eléctrico, radiación electromagnética, ultrasonido o mecánicamente [[19], [43], [49], [79]–[83]. Dependiendo del método utilizado la morfología de la red puede variar, por ejemplo, los métodos que se llevan a cabo a mayores temperaturas generalmente dan como resultado redes mixtas (cristales y material amorfo), mientras que los



métodos realizados a temperaturas menores comúnmente resultan en formación de cristales (ver Figura 2.7).

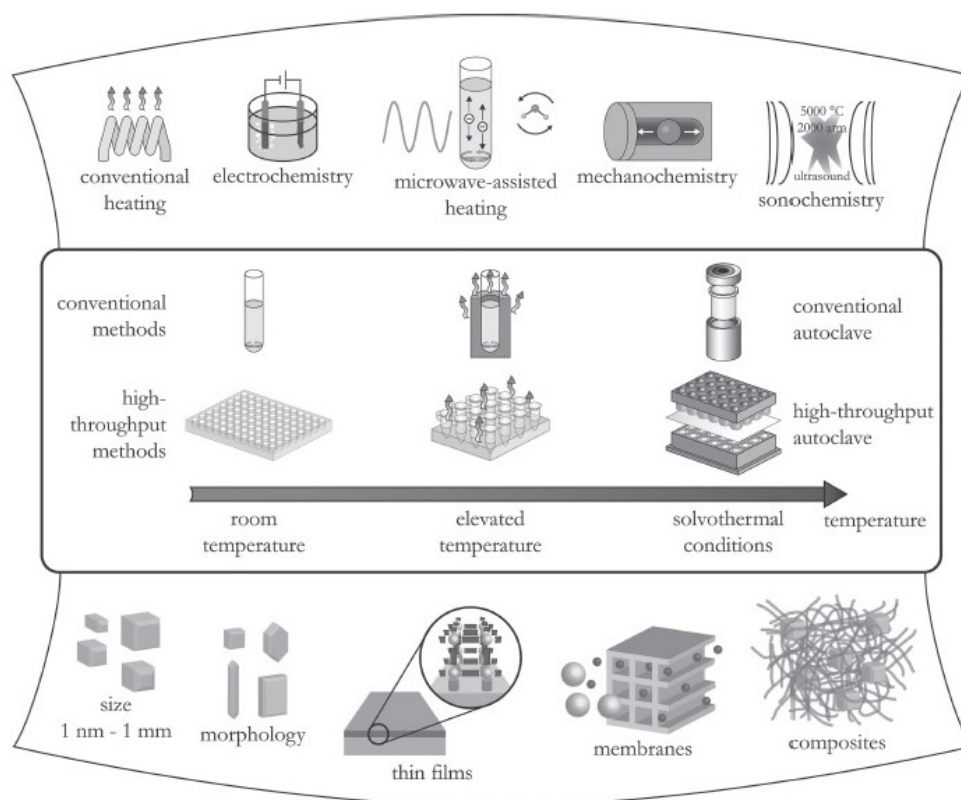


Figura 2.7 Métodos de síntesis, posibles temperaturas de reacción y posibles productos de síntesis[84].

### 2.3.1 SOLVOTÉRMICA

En el método solvotérmico la reacción tiene lugar en recipientes cerrados y bajo presión en equilibrio con el vial cerrado, a temperaturas que generalmente están por encima del punto de ebullición del disolvente. En este tipo de técnicas normalmente los tiempos de reacción son largos (comparados con otros métodos químicos). El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así se logran disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en estas condiciones. En diversos estudios se ha demostrado que los parámetros que más influyen en esta vía de síntesis son: a) medio de reacción, b) temperatura de reacción, c) solvente d) relación molar f) tiempo de reacción; y pueden influir en la morfología del material obtenido ( ver Figura 2.8) [85]–[87].

Dicha técnica presenta una desventaja respecto al tiempo ya que las síntesis pueden durar varios días para ser obtenidos los materiales deseados.[84]

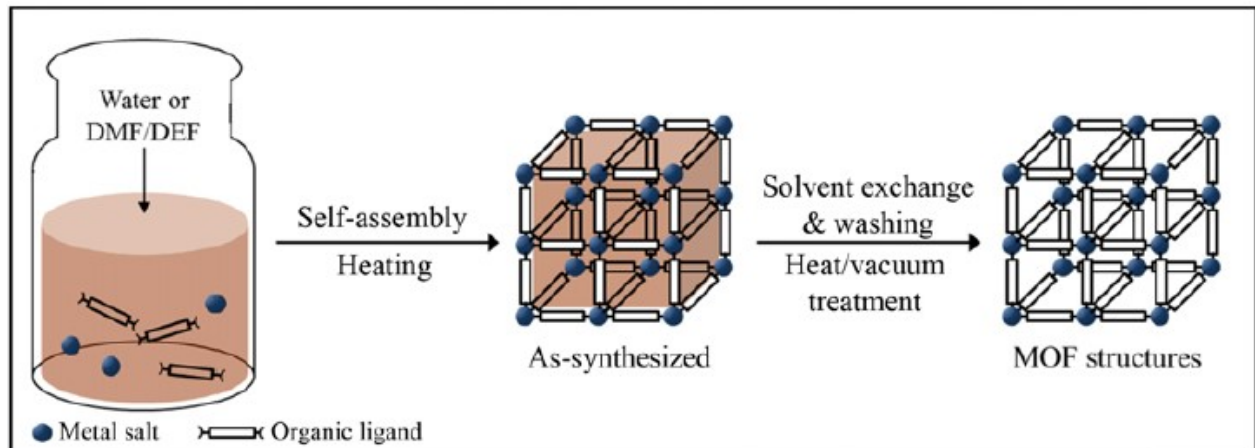


Figura 2.8 Esquema de la síntesis de MOF vía solvotérmica [88]

### 2.3.2 MICROONDAS

La técnica de irradiación con microondas produce nanopartículas con una muy baja dispersión de tamaño, no siempre se logra un control preciso en la morfología, las microondas actúan como campos eléctricos de alta frecuencia, capaces de calentar cualquier material conteniendo cargas eléctricas como las moléculas polares en un disolvente. Los solventes polares se calientan y sus componentes moleculares se ven obligados a girar con el campo y pierden energía en colisiones.

Las síntesis de MOF asistidas por MW se han centrado principalmente en[84]:

- La aceleración de la cristalización
- La formación de productos nanométricos
- Mejorar la pureza del producto
- Síntesis selectiva de polimorfos.

En los últimos años, el proceso de calentamiento asistido por microondas se ha utilizado como una alternativa atractiva para la síntesis de materiales, dado que es un método rápido, uniforme y efectivo, que permite incrementar las cinéticas de reacción en uno o dos órdenes de magnitud

adicionalmente es posible controlar la temperatura y la presión de forma más precisa. Por otra parte, el calentamiento por microondas de las muestras líquidas permite la disminución de las fluctuaciones de temperatura en el medio de reacción, proporcionando, así, un entorno más homogéneo para la nucleación y el crecimiento de las partículas metálicas ( ver Figura 2.9).[88], [89]

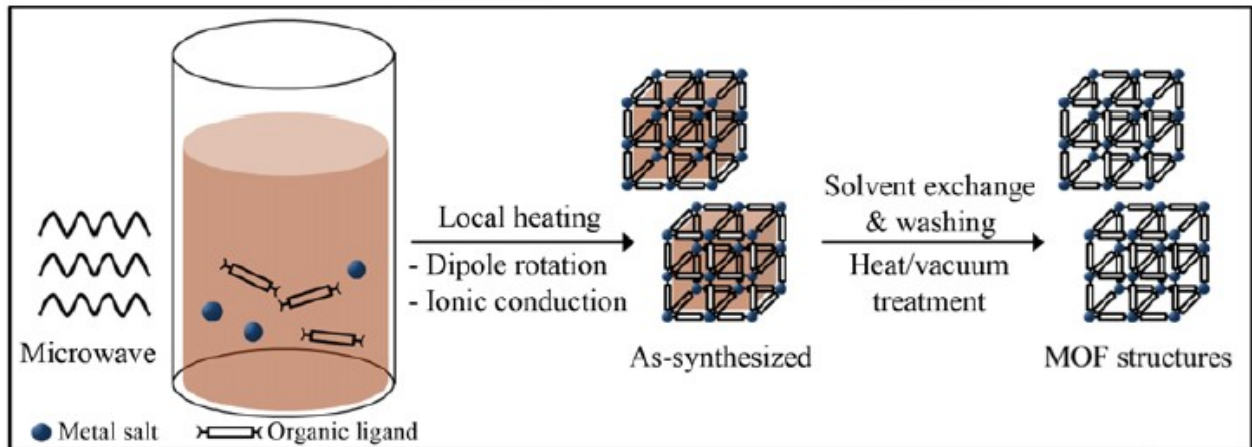


Figura 2.9 Esquema de la síntesis de MOF vía microondas[88]

---

## *CAPÍTULO III*

### *USO DEL MOF 253-Pt PARA LA PRODUCCIÓN FOTOCATÁLICA DE H<sub>2</sub>*

---

### 3.1 HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO

El hidrógeno es el elemento más abundante del universo, sin embargo en la tierra, se encuentra asociado al Carbón en forma de hidrocarburo o al oxígeno en forma de agua, es por ello que al no encontrarse libre en la naturaleza, es necesario obtenerlo a través de diferente proceso es por ello que se considera un vector energético y no una energía alterna[90].

El hidrógeno es un gas incoloro, inodoro, altamente reactivo, no tóxico, 14 veces menos denso que el aire, es parcialmente soluble en agua (1.82%) a 20°C y presión atmosférica, cuando se encuentra mezclado en cantidades estequiométricas con oxígeno en presencia de un catalizador, llama o chispa eléctrica, explota y es inflamable si se encuentra en mezclas de hidrógeno y aire de 4 a 75%. Debido a estas propiedades es posible utilizar la combustión del hidrógeno en lugar de otros combustibles, ya que esta reacción proporciona casi tres veces (33.59 kwh/Kg) la energía almacenada por el gas natural, butano o gasolina. Presenta baja temperatura de licuefacción que posee (-253°C) y se requieren altas presiones p ADDIN ZOTERO\_ITEM CSL\_CITATION {"citationID":"iOOhOdkX","properties":{"formattedCitation":"[91]","plainCitation":"[91]","noteIndex":0},"citationItems":[{"id":240,"uris":["http://zotero.org/users/local/jXjWUZEK/items/EID4LGNC"],"uri":["http://zotero.org/users/local/jXjWUZEK/items/EID4LGNC"],"itemData":{"id":240,"type":"article-journal","title":"Multifunctional Metal–Organic Frameworks for Photocatalysis","container-title":"Small","page":"3097-

3112","volume":"11","issue":"26","abstract":"Metal?organic frameworks (MOFs) have attracted significant research attention in diverse areas due to their unique physical and chemical characteristics that allow their innovative application in various research fields. Recently, the application of MOFs in heterogeneous photocatalysis for water splitting, CO<sub>2</sub> reduction, and

organic transformation have emerged, aiming at providing alternative solutions to address the world-wide energy and environmental problems by taking advantage of the unique porous structure together with ample physicochemical properties of the metal centers and organic ligands in MOFs. In this review, the latest progress in MOF-involved solar-to-chemical energy conversion reactions are summarized according to their different roles in the photoredox chemical systems, e.g., photocatalysts, co-catalysts, and hosts. The achieved progress and existing problems are evaluated and proposed, and the opportunities and challenges of MOFs and their related materials for their advanced development in photocatalysis are discussed and anticipated.

,"DOI":"10.1002/sml.201500084","ISSN":"1613-6810","journalAbbreviation":"Small","author":[{"family":"Wang","given":"Sibo"}, {"family":"Wang","given":"Xinchen"}], "issued":{"date-parts":["2015",7,1]}}, "schema":"https://github.com/citation-style-language/schema/raw/master/csl-citation.json" [91] ara mantenerlo en estado líquido

## 3.2 MÉTODOS PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO

La mayoría del hidrógeno que se produce en la actualidad proviene de los combustibles fósiles, en especial del reformado de vapor del gas natural, siendo un proceso que genera impacto al medio ambiente. Son cuatro los principales sistemas de producción que se utilizan: Reformado de metano, gasificación de carbón, gasificación de biomasa o pirolisis y electrólisis convencional. Quizás una de las formas con menos impactos es la obtención de Hidrógeno a partir del agua mediante ciclos termoquímicos y procesos electrolíticos que requerirán una fuente de energía primaria capaz de proveer energía eléctrica y térmica (ver Figura 3.1). Dicha energía tendría que provenir de fuentes alternas para que sean considerados ciclos limpios.

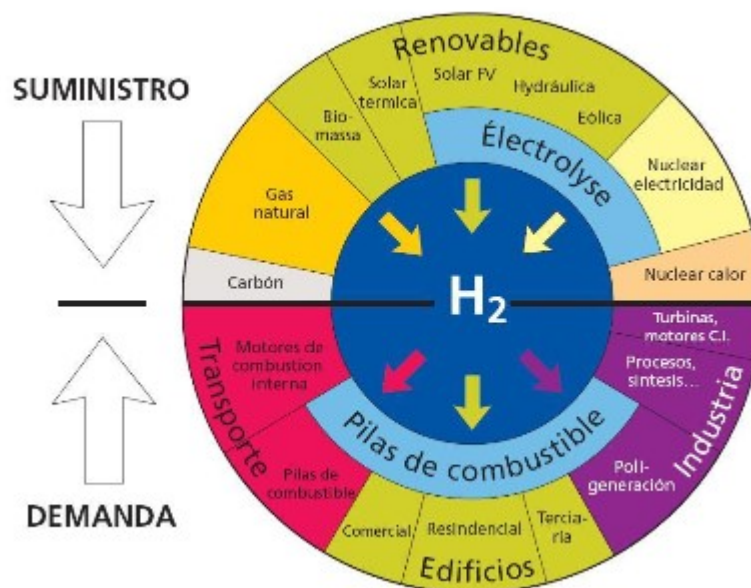


Figura 3.1 Fuentes de energía primaria del hidrógeno, vías de conversión y aplicación[91]

A continuación se explican de manera breve los procesos de obtención de Hidrógeno.

- Electrólisis de agua

El proceso de electrólisis del agua consiste en la ruptura de la molécula de agua a partir de la aplicación de una corriente eléctrica. Este proceso no produce CO<sub>2</sub>, sin embargo, la electricidad necesaria para llevar a cabo la ruptura está asociada a una huella de carbono importante.

La electrólisis de alta temperatura apoyada por el calor del proceso previo, tiene el potencial para producir hidrógeno con eficiencias del 50% o mayores, con temperaturas de operación más altas se tiene un mejor desempeño debido a que se disminuyen los sobre-potenciales en el electrodo y se incrementa la difusividad del ión de oxígeno, disminuyendo la demanda de electricidad para la disociación de la molécula de agua debido a la temperatura.

- Reformado de metano

Este proceso involucra la reacción de gas natural desulfurado con un vapor de alta temperatura sobre un catalizador a base de níquel. Esto produce un gas que es principalmente una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono. El monóxido de carbono es después convertido a hidrógeno y a CO mediante una reacción de intercambio de gas de agua, después el hidrógeno es separado y el gas restante en general el CO es removido mediante un sistema de absorción físico o químico.

- Gasificación del carbón

Este proceso involucra el uso de syngas (CO y H<sub>2</sub>), en el caso de carbón, éste se trata con vapor de agua previamente, en general se usa directamente para la generación de energía eléctrica, para producir químicos sintéticos, y también para la producción de hidrógeno, aunque el proceso en general es muy parecido al del reformado de metano.

- Gasificación de biomasa y pirolisis

Se trata de un proceso de combustión incompleta para obtención de gas de síntesis (CO y H<sub>2</sub>). La reacción resultante es muy endotérmica ( $\Delta H = 119 \text{ J/mol}$ ), por lo que también se añade una pequeña cantidad de O<sub>2</sub> para lograr una oxidación parcial y en consecuencia un aporte de energía. Este proceso se realiza entre 800 y 1.500 °C, por lo que requiere una entrada energética, menor comparada con la electrólisis

- Producción biológica:

Este proceso experimental utiliza las algas y las bacterias producen directamente H<sub>2</sub> bajo determinadas condiciones, presenta un ritmo de producción de H<sub>2</sub> lento; un ejemplo de aplicación son las celdas de combustible microbiana para catalizar protones y neutrones liberados por una bacteria dentro de un substrato biodegradable, para producir hidrógeno sobre la aplicación de una pequeña carga al circuito.

### 3.3 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENOS VÍA FOTOCATÁLISIS EMPLEANDO EL MOF 253-Pt.

La reacción fotocatalítica es un término relacionado con el proceso en el cual una determinada reacción se acelera por la presencia de un catalizador que es excitado por la luz. Este proceso tiene lugar a partir de la irradiación del fotocatalizador con luz de una energía igual o mayor a la energía de banda prohibida del semiconductor, produciendo la excitación de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. De este modo se crean pares electrón-hueco (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>), que pueden migrar a la superficie del catalizador, y reaccionar con las especies adsorbidas.

En resumen, el mecanismo puede dividirse en cuatro etapas [90], [92]–[95]:

1. La generación de pares electrón-hueco por foto-excitación del semiconductor.
2. La transferencia de los pares electrón-hueco a la superficie (por ejemplo, a moléculas adsorbidas). Para que esto ocurra, es necesario evitar el mecanismo simultáneo de recombinación

de cargas, que es un proceso indeseado en el cual los electrones y huecos se recombinan sin que ocurra transformación química. A través de este mecanismo, la energía fotónica se disipa en forma de calor y no como energía química, lo que es perjudicial para el proceso fotocatalítico, para evitar dicho proceso se utiliza un agente de sacrificio.

3. Reacciones redox con los adsorbatos en la superficie, debido a la interacción con los electrones y huecos. Esta etapa determina la ruta de reacción de todo el proceso. Es importante tener en cuenta que la posición de los niveles de energía del fotocatalizador determina el potencial químico asociado a los electrones y huecos fotogenerados. Esto se debe a que el potencial redox de las especies donadoras oceptoras debe ubicarse entre los potenciales de las bandas de valencia y de conducción del foto-catalizador. Finalmente, los productos tienen que ser desorbidos y el foto-catalizador debe reconstruir su superficie.

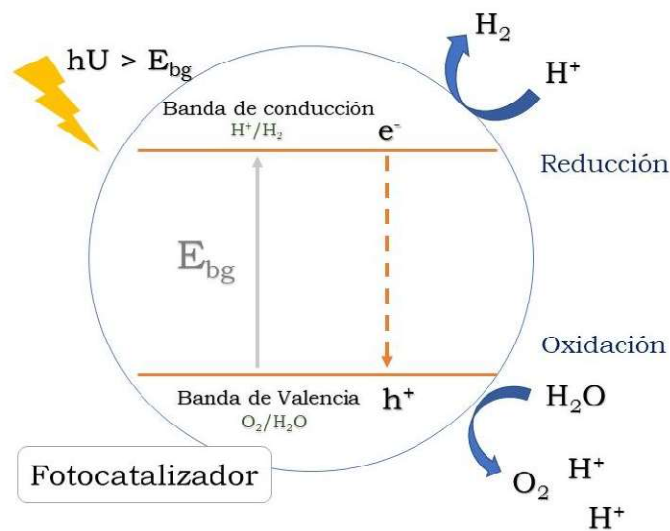


Figura 3.2 Esquema simplificado del proceso fotocatalítico [96].

Para la fotodisociación del agua, los huecos fotogenerados en la banda de valencia reaccionan con moléculas de agua para formar iones hidronio y oxígeno, como se muestra en la Figura 3.2. La producción fotocatalítica del  $H_2$  se lleva a cabo mediante las siguientes reacciones[93], [95]:

:







En donde el cambio de la energía libre de Gibbs tiene un valor de 237.22 kJ/mol, dado que el cambio de energía libre es positivo se considera que la reacción no es espontánea y requiere de un suministro de energía mínimo para que se lleve a cabo la reacción, el agua no puede absorber directamente la energía solar por lo que necesita del semiconductor para que se realice la reacción de manera indirecta con la generación del par electrón hueco e-/ h+. Los catalizadores utilizados para facilitar la reacción deben cumplir las siguientes condiciones[92], [94], [97]:

- Debe presentar una banda prohibida de  $1.23 \text{ eV} < E_g < 3.26 \text{ eV}$ .
- Las posiciones de las bandas deben de estar: la parte inferior de la banda de conducción debe ser más negativa que el potencial redox de  $H^+/H_2$  (0 V vs NHE), mientras tanto, la parte superior de la banda de valencia debería ser más positiva que el potencial redox de  $O_2/H_2O$  (1.23 V) [94]. En la Figura 3.3 se presenta la posición relativa de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores.

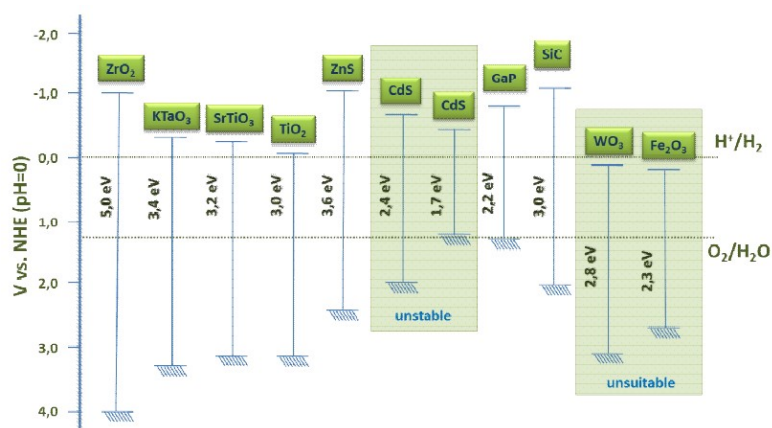


Figura 3.3 Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores [90], [92].

Dentro de la gran cantidad de semiconductores fotoactivos propuestos para la división de agua hasta ahora el  $TiO_2$  es el más eficiente, sin embargo, la eficiencia fotónicas para la obtención de hidrógeno siguen siendo bajas, debido a que no se absorben los fotones de luz visible: el intervalo de banda de  $TiO_2$  es aproximadamente 3.2 eV donde solo absorbe a longitudes de onda menores a 400 nm siendo la luz UV la que puede ser utilizada para la producción de hidrógeno y

representando aproximadamente el 4% de la energía de radiación solar[90], [98]–[102]. El dióxido de titanio tiene tres estructuras polimórficas, que son brookita, anatasa y rutilo. La única fase estable es la de rutilo, mientras que anatasa y brookita son dos fases metaestables para cualquier temperatura, para la oxidación de compuestos orgánicos en agua, se ha obtenido el mejor rendimiento con un catalizador comercial mezcla 80/20 de anatasa/rutilo y denominado Degussa P25[96], [103], [104].

En años recientes se han realizado diversos estudios que tienen la intención de mejorar la actividad del  $\text{TiO}_2$  para la producción de  $\text{H}_2$ , entre ellos se encuentra la adición de metales preciosos (Pt, Au, Ag or Pd) los cuales disminuyen el ancho de banda, los metales nobles generalmente muestran un estado metálico más estable, lo que evitaría su oxidación durante la reacción de disociación del agua haciéndolos útiles como co-catalizadores activos[93], [99], [105]–[107]. El principal inconveniente de un uso generalizado es su escasez y alto precio. Además, este tipo de dopaje metal-semiconductor, permite la transferencia de electrones del semiconductor al metal, que acelera la captura de los electrones por los oxidantes, reacción que suele ser más lenta que la captura de los huecos por los reductores, (ver Figura 3.4 i) adsorción de luz por un semiconductor para generar un par  $e^-/h^+$ , ii) separación de carga y migración a la superficie del semiconductor, iii) reacción en la superficie para la evolución de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ . ) [90], [93], [104], [108].

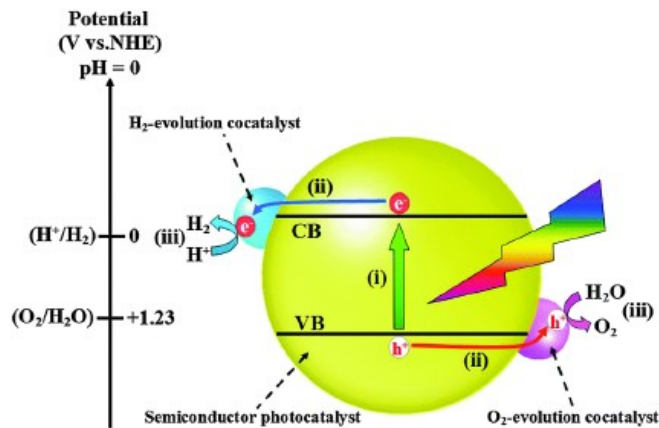


Figura 3.4 Esquema de la disociación de  $\text{H}_2\text{O}$  vía fotocatalisis utilizando un semiconductor con un co-catalizador[106].

El Pt ha sido el metal más activo para la generación de  $\text{H}_2$ , a pesar de ésto, la eficiencia final de producción de  $\text{H}_2$  depende no solo del tipo de co-catalizador de metal sino también de su

naturaleza y concentración, en este sentido, el procedimiento de preparación utilizado para la decoración de metales podría tener una gran influencia en su rendimiento fotocatalítico final[108]–[110].

Actualmente las modificaciones de uniones covalentes han servido para disminuir la energía de banda prohibida para llevar a cabo el proceso de fotocátalisis y los MOF juegan un papel importante en este contexto, la actividad fotocatalítica basados en MOF es determinado por varios factores cruciales, como los sitios activos / co-catalizador y capacidad de transferencia de carga[111]–[113], la mayoría de los MOF no son capaces de absorber la luz visible o carecen de sitios catalíticos para la producción fotocatalítica de H<sub>2</sub>, para lograrlo se adicionan algunos compuestos orgánicos como son las porfirinas o adiciones de metales-complejos que tienen la capacidad de absorber luz solar. En este contexto es el MOF 253- Pt cuya actividad fotocatalítica es cinco veces más alta que cuando solo se utiliza solo el MOF 253[114].

Como se mencionó previamente las reacciones no deseadas o recombinación disminuye la eficiencia de la producción de H<sub>2</sub>, para minimizar dicho efecto se utilizan agentes de sacrificio, que es un compuesto o sustancia que es capaz de consumir los huecos fotogenerados por el semiconductor o fotocatalizador aportando electrones de su estructura, evitando la recombinación de cargas y degradándose conforme avanza la reacción[93], [98], [107], [115]. En ocasiones los subproductos de oxidación o inclusive el mismo agente de sacrificio, al degradarse, son capaces de producir hidrógeno, los agentes de sacrificio que se utilizan son algunos alcoholes sencillos como metanol y etanol favoreciendo el incremento de la velocidad de producción de hidrógeno debido a que los alcoholes más pesados producen intermediarios que dificultan la producción de H<sub>2</sub>. Lo anterior se debe a que requieren más pasos de reacción para llegar a la mineralización completa y finalmente una mayor producción de hidrógeno es notoria en moléculas pequeñas debido a su mayor movilidad a través de los espacios intersticiales del semiconductor facilitando el transporte interno[93], [103].

### 3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### 3.4.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

#### 3.4.1.1 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa

La espectroscopia UV-visible se fundamenta en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando esta interacciona con la materia en el rango de longitudes de onda entre 190 nm y 800 nm. La reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra. El espectro resultante se suele obtener como un porcentaje de reflectancia frente a la longitud de onda, fijando como 100 % de reflectancia la obtenida para una muestra de referencia que no absorba luz en el rango de longitudes de onda utilizado.

La intensidad depende de la absortividad de la muestra a una longitud de onda concreta. Por lo que en estos casos con distorsiones espectrales se puede aplicar la corrección de Kubelka-Munk para linealizar los datos  $f(x)$ , donde se puede establecer una relación entre la intensidad y la concentración si la muestra no está diluida. La importancia del uso de esta técnica, para este caso concreto es que a partir de la obtención de los espectros UV-visible se puede estimar el valor del banda prohibida de un sólido semiconductor[116].

La relación propuesta por Tauc, David y Mott para el cálculo de la energía de banda prohibida de una transición indirecta es la siguiente:

$$(h\nu a)^{\frac{1}{2}} = A(h\nu - E_{bg}) \quad \text{Ec.3.4}$$

Donde  $h$  es la Constante de Planck,  $\nu$  es la Frecuencia de la vibración, es el coeficiente de absorción,  $E_{bg}$  es la energía de banda prohibida y  $A$  es una constante de proporción.

Para emplear el espectro de reflectancia difusa se convierte por la función de Kubelka-Munk

$$(h\nu F(R))^{\frac{1}{2}} = A(h\nu - E_{bg}) \quad \text{Ec. 3.5}$$

Para la obtención de la energía de banda prohibida se grafica en el eje vertical la función de  $(hvF(R))^{\frac{1}{2}}$  con el espectro de reflectancia difusa en el eje vertical, mientras que en el eje horizontal se grafica el valor de  $hv$ .

La unidad de  $hv$  es eV, teniendo como relación con la longitud de onda  $hv = 1239.7/\lambda$ . Posteriormente se traza una línea tangente en la inflexión de la curva y el valor que interseca con el eje horizontal es el valor de la energía de banda prohibida.

### ***3.4.1.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier***

Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula.

La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo: detección de las moléculas presentes en el material[116].

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre 4000 y 1300  $\text{cm}^{-1}$ ) se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados. En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda comprendidas entre 1300 y 400  $\text{cm}^{-1}$  (infrarrojo lejano), la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas). Es la denominada zona de la huella dactilar (flexión de enlaces CH, CO, CN, CC, etc.). En esta zona de longitudes de onda, pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción[116].

### ***3.4.1.3 Difracción de rayos X***

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 10<sup>-6</sup> nm hasta 10 nm, sin embargo, la espectroscopía de rayos X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente 0,01 nm a 2,5 nm[116].

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg.

Dicha ley postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo  $\theta$  una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente 1000 nm, lo que lo hace una técnica másica. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. Los materiales producen picos de difracción cuyas anchuras se relacionan con el tamaño de los cristales (ver Figura 3.5). Los materiales con cristales muy desarrollados producen picos bien definidos, y los menores a  $1 \mu\text{m}$  generan picos de difracción anchos y hasta domos [116].

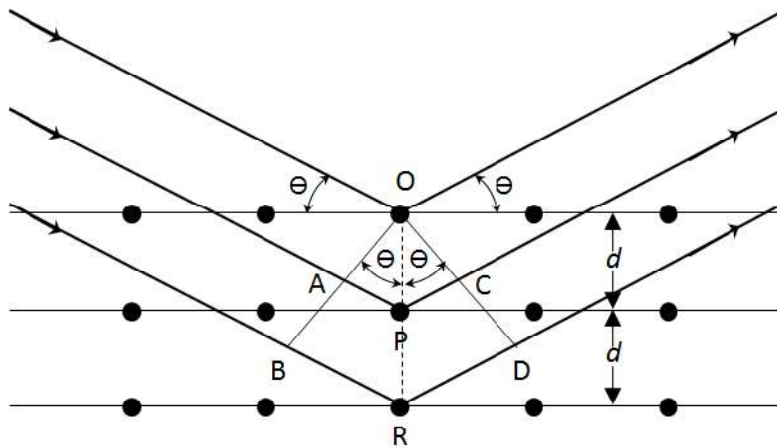


Figura 3.5 Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material.

En 1918 Scherrer demostró que establece que el tamaño de grano es inversamente proporcional al ancho medio del pico máximo de difracción y al coseno del ángulo del pico máximo, conforme a la siguiente ecuación:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Ec. 3.6}$$

Donde consideraremos un factor de forma  $K = 0.9$ ,  $\lambda = 1.5406$ ,  $\beta$  es el ancho medio del pico considerado para el cálculo y  $\theta_B$  es el ángulo correspondiente con el máximo del pico ( $2\theta$ ).

#### ***3.4.1.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)***

Los microscopios electrónicos de transmisión más sencillos constan de dos lentes formadoras de la imagen de forma muy parecida a los microscopios ópticos convencionales. La iluminación proviene de un cañón de electrones emitidos por un filamento de W o LaB6. Los electrones son acelerados al aplicar un potencial negativo (100kV -1000 Kb) y focalizados mediante dos lentes condensadoras sobre una muestra delgada, transparente a los electrones. Después de pasar a través de la muestra los electrones son recogidos y focalizados por la lente objetivo dentro de una imagen intermedia ampliada. La imagen es ampliada aún más gracias a las lentes proyectoras, las cuales controlan la aplicación de la imagen en la pantalla fluorescente. La imagen final se proyecta sobre una pantalla fluorescente o una película fotográfica. Un MET de dos lentes podría llegar hasta 5nm siempre y cuando se consideren aumentos de 50, 000, lo que es posible utilizando un vidrio de aumento sobre la imagen fluorescente en el microscopio, o un incremento fotográfico de la imagen registrada en la película. En la Figura 3.6 se muestra un esquema de un microscopio electrónico de transmisión.



Figura 3.6 Esquema de un MET

En los MET la imagen se forma a partir del haz transmitido que no ha sufrido dispersión, entonces la imagen del objeto es oscura sobre un fondo brillante. Si, por el contrario, se utilizan los electrones dispersados en este caso la imagen aparece brillante sobre un fondo oscuro. Por ello estas dos técnicas se denominan formación de imagen en campo claro y en campo oscuro respectivamente, la primera es la más utilizada.

#### ***3.4.1.5 Microscopia Electrónica de Barrido y análisis químico por EDS***

El microscopio electrónico de barrido posee una fuente luminosa, porta objetos y otros elementos comunes. Este equipo ilumina los objetos por medio de un haz de luz de electrones, proporcionados por un filamento de tungstenos ubicado en el cañón de electrones. Este cañón de electrones, por medio de bobinas magnéticas, los convierte en un haz dirigido hacia la muestra incidiendo en ella. Finalmente el haz es captado por un aparato que lo convierte en imágenes de tres dimensiones [117].

El microscopio electrónico de barrido permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos, está equipado con varios detectores: detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI ( Backscattered Electron Image) y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) que permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de diferentes elementos en la muestra. Este equipo presenta resoluciones de 25 a 1 y de 3.5 a 30 , lentes magnéticas y bomba turbomolecular refrigeradas con agua, detector de centelleo para electrones secundarios, de Si para electrones dispersos y de Si(Li) para rayos X [117].

El sistema de microanálisis de rayos X y EDS, tienen las siguientes características: poseen un detector de Si(Li) refrigerado con nitrógeno líquido para rayos X, espectros de energía de rayos X, el detector de una resolución de 128 eV y detección cualitativa de elementos.

#### ***3.4.1.6 Análisis Superficial de Área (BET)***

El análisis de BET permite analizar el área superficial de un catalizador, es una propiedad que se expresa generalmente en  $\text{m}^2/\text{g}$  que permite conocer la efectividad de material para catalizar y/o



absorber algún elemento de interés, afectando la velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos[116].

El área superficial se obtiene por medio de medida de adsorción física por el llamado método BET, desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller en 1938 extendieron la teoría cinética de Langmuir a la adsorción de múltiples capas (la teoría de Langmuir describe que una molécula se adsorbe en un sitio de superficie libre y que una monocapa de tales especies se puede lograr, teniendo un calor constante de adsorción  $\Delta H_1$ ), la extensión indica que las capas adicionales se pueden adsorber sobre la primera capa formada, con los calores de adsorción equivalentes al calor latente de la vaporización del gas ( $\Delta H_L$ ) como indica la Figura 3.7 (estas capas subsecuentes también se comportan según el modelo de Langmuir). En la mayoría de casos, la segunda capa y la posterior comienzan a formarse antes de que la primera capa esté completa[118].

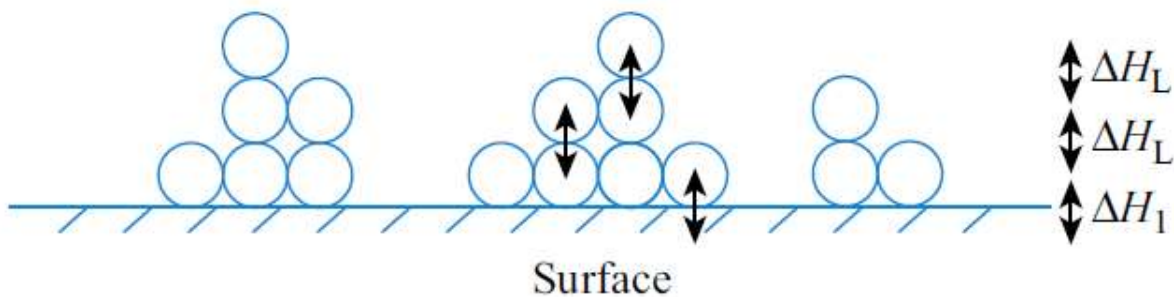


Figura 3.7 Representación esquemática de la formación de la primera y posterior capa de moléculas en la adsorción según la teoría de BET.

Para su deducción se parte de tres supuestos[117]:

- Todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes
- La capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.
- Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes excepto para la primera.

El objetivo es calcular la relación entre el número total de moléculas adsorbidas ( $n$ ) y el número total de centros de adsorción ( $n_0$ ).

Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la ecuación:

$$\frac{P}{P(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[ \frac{C-1}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0} \quad \text{Ec. 3.7}$$

donde V es el volumen de gas adsorbido en condiciones normales (760 mmHg y 273,15 K) a una presión parcial P del adsorbato, P<sub>0</sub> es la presión de saturación del N<sub>2</sub> a 77 K, V<sub>m</sub> es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción. Una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V<sub>m</sub>), se obtiene el área de la superficie (S) de la muestra a partir de la ecuación:

$$S = \frac{V_m A N}{M} \quad \text{Ec.3.8}$$

Donde A es el número de Avogadro, M es el volumen molar del gas y N es el área ocupada por cada molécula de N<sub>2</sub> adsorbida (0.162 nm<sup>2</sup>) [117].

### **3.4.1.7 Conductividad eléctrica**

La medición de la conductividad de semiconductores generalmente medida utilizando el método de cuatro puntas. Como se muestra en la Figura 3.8 hay un arreglo que consiste en cuatro sensores espaciados sobre la superficie de un semiconductor, la distancia entre los sensores se denomina como s; los dos sensores externos conducen una pequeña corriente a través del semiconductor y por los sensores internos son usados para medir el voltaje usando una alta impedancia. El medidor de alta impedancia hace despreciable el flujo de corriente a lo largo de los contactos lo que elimina el efecto de resistencia por contacto, para una muestra cuyo espesor  $w \ll s$  la conductividad de la muestra está dada por la ecuación:

$$\sigma = \frac{I \ln 2}{v \pi w} \quad \text{Ec. 3.9}$$

En la ecuación  $\sigma$  es válida solo si el espesor de la oblea es tal que la corriente está distribuida de manera uniforme a lo largo del espesor y la distancia entre los sensores sea mucho más pequeña que el diámetro de la oblea. Si  $w \gg s$ , la conductividad  $\sigma$  está dada por la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{I}{2 \pi s V} \quad \text{Ec. 3.10}$$

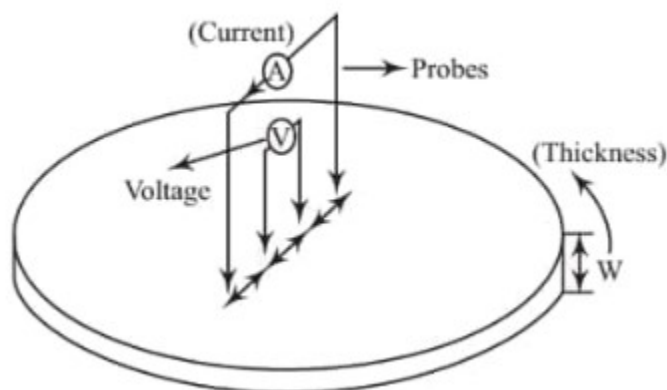


Figura 3.8 Esquema de la técnica de medición de 4 puntas

### 3.4.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Hay diferentes técnicas electroquímicas que pueden ser empleadas para la caracterización de las reacciones electroquímicas y/o las propiedades de los materiales con que son construidos los electrodos. En todas ellas se realiza una perturbación de potencial de un sistema y se obtiene una respuesta en corriente o densidad de corriente.

Dependiendo del tipo de perturbación de voltaje o la forma de la onda de potencial aplicada, es el tipo de señal de corriente resultante y también la información que puede ser obtenida del sistema electroquímico. A continuación se describirán las técnicas electroquímicas utilizadas para la caracterización electroquímica para la realización del presente trabajo.

#### 3.4.2.1 Voltamperometría Cíclica

La voltamperometría Cíclica, es una técnica electroquímica la cual se utiliza para obtener información cualitativa sobre las reacciones electroquímicas, además de proveer información sobre los procesos de adsorción, y la cinética de las reacciones heterogéneas con transferencia de electrones. En voltamperometría cíclica, la variación de potencial en un electrodo estacionario dentro de una solución provoca una señal de forma triangular, tal como se muestra en la Figura 3.9 El potencial varía linealmente desde  $E_0$  hasta  $E_f$ , cuando se ha alcanzado este valor el sentido de barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original  $E_0$ , este ciclo se puede repetir cuantas veces lo requiera la experimentación. Los potenciales a los que tiene lugar la inversión se

llaman potenciales de cambio. El intervalo de potenciales de cambio elegido para un experimento dado, es aquel en el que tiene lugar la oxidación o reducción de especies electroactivas [119].

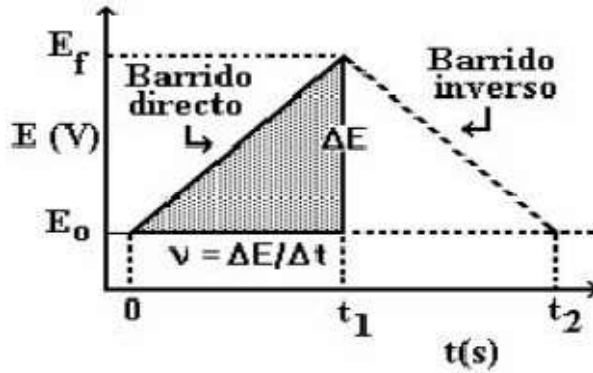


Figura 3.9 Señal de excitación de un voltamperometría cíclica.

Esta señal de excitación triangular de potencial barre el potencial del electrodo de trabajo en dirección de ida y vuelta entre dos valores designados. El triángulo regresa a la misma velocidad y permite la visualización de un voltamperograma completo con las formas de las ondas anódicas (oxidación) y catódicas (reducción), unas sobre la otra como se muestra en la Figura 3.10. durante el barrido de potencial, se registran las mediciones de corriente producidas en el electrodo de trabajo y el gráfico resultante de corriente (a) contra potencial (e) es denominado voltamperograma cíclico[120].

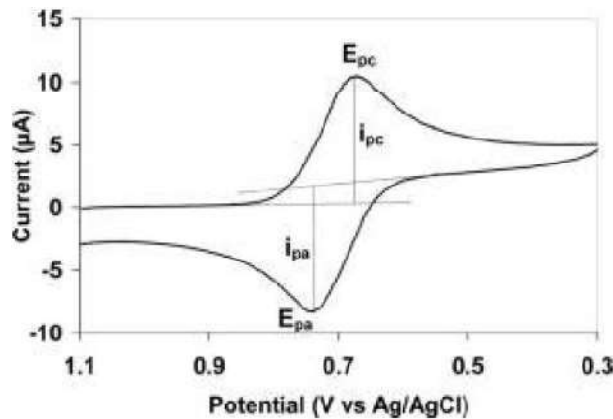


Figura 3.10 Voltamperograma cíclicos para una reacción reversible de óxido-reducción.

Los parámetros importantes en un voltamperograma cíclico son las magnitudes de la corriente anódica en el pico anódico, de la corriente catódica en el pico catódico, el potencial del pico

catódico el potencial del pico anódico, y el potencial de semipico, que es potencial al cual la corriente es la mitad de la corriente del pico correspondiente

El uso de dicha técnica permitirá observar rápidamente el comportamiento global redox de las reacciones de interés (RRO y REO) en un amplio rango de potencial y así se determinará la ventana electroquímica en la cual se realizará el estudio de los soportes de interés para el presente documento. Esta técnica electroquímica además permite realizar la activación de la superficie del electrodo antes de hacer uso de otras técnicas de análisis[120].

### 3.4.2.2 Electrodo Disco Rotatorio

El electrodo de disco rotatorio (EDR) es un dispositivo que ayuda a mantener un patrón de flujo muy bien definido. En esta técnica la corriente limitante correspondiente a un proceso controlado por transporte de materia dependen de la velocidad de giro y permite determinar matemáticamente por diferencia determinar los parámetros cinéticos de la reacción de transferencia de carga que tiene lugar en el mismo. Esta técnica permite conocer los mecanismo y la cinética de una reacción electródica, debido a la facilidad para controlar y variar la velocidad de transporte de masa en un rango muy amplio [120], [121].

La técnica de electrodo disco rotatorio (EDR) está formada por un disco metálico con una cara expuesta a la disolución electrolítica. El movimiento giratorio del electrodo del disco hace que el líquido se mueva en la misma dirección en que éste gira y asegura así un flujo continuo de materia hacia el electrodo (Figura 3.11).

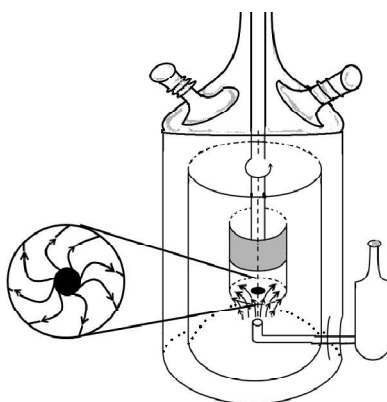


Figura 3.11 Movimiento del líquido aplicando la técnica de EDR

La curva de  $i$ - $E$  obtenida al aplicar la técnica de EDR en este caso tiene forma sigmooidal que se muestra en la Figura 3.12[121].

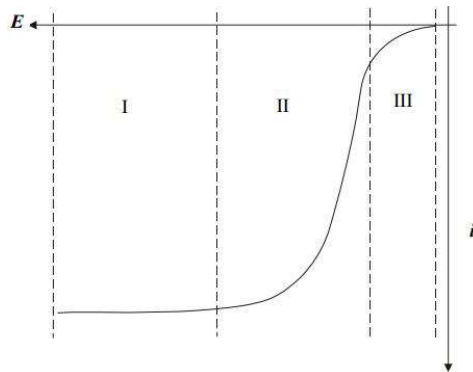


Figura 3.12 Curva aplicando EDR. Zona I: control difusional, zona II: control mixto, zona III: control cinético.

La densidad de corriente ( $j$ ) o corriente ( $i$ ) en función del potencial puede ser dividida en tres regiones diferentes:

Zona I: la meseta corresponde a la corriente límite, la  $j$  solo depende de la velocidad de transporte de masa y la corriente total será proporcional a  $w^{1/2}$ .

Zona II: es la zona de control mixto, la  $j$  se debe en parte al control cinético y la otra parte al transporte de masa, de tal manera que la  $i$  varía en una forma no lineal con  $w^{1/2}$ .

Zona III: Presenta las  $j$  más bajas y ésta es controlada por la cinética de la transferencia electrónica y la velocidad de transporte de masa no tendrá ningún  $i$  efecto en siendo independiente de  $w$ .

Esta técnica permitirá conocer la actividad electroquímica catalizador/soporte así como los parámetros cinéticos: pendiente de Tafel, corriente de intercambio y coeficiente de transferencia de carga, para la RRO.

---

# CAPÍTULO IV

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

---

### 4.1 EQUIPOS UTILIZADOS Y CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LA CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

#### - **Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa**

Se utilizó un espectrofotómetro equipado (Agilent, Cary 5000). La muestra no requiere un proceso de acondicionamiento previo, se coloca la cantidad necesaria en el porta muestras asegurándose de una buena distribución y homogeneidad en la superficie de la muestra.

El valor de la brecha energética ( $E_{bg}$ ) de los materiales fue estimado a partir de los espectros UV-Vis DRS, empleando la ecuación de Kubelka-Munk y el modelo Tauc.

#### - **Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier**

El equipo utilizado fue un Shimadzu IRTracer-100 mediante la técnica de reflectancia atenuada (ATR). La presencia de grupos orgánicos remanentes de la síntesis se analizó con ayuda de un equipo de FT-IR. La muestra no requiere de un proceso previo, solo se monta sobre el porta muestras.

#### - **Difracción de rayos X**

La muestra no requiere de un proceso previo, se monta sobre la porta muestras asegurándose la homogeneidad en la superficie de la muestra. Se empleó un difractómetro Panalytical XpertPRO, usando radiación  $\text{CuK}\alpha$  con una longitud de onda de  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , operado a 35 kV y 25 mA. Los difractogramas se tomaron en el rango  $2\theta$  de  $30^\circ$  a  $80^\circ$ , empleando un tiempo de 0.15 s en cada paso y un tamaño de paso de  $0.01^\circ$ . Para identificar las fases propuestas, se usó como referencia la base de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) de la ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

#### - **Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)**

Para evaluar la estructura físicoquímica y composición microscópica del soporte se hizo uso del microscopio NANOTECH CIMAV modelo JEM-2200FS operado a un potencial de aceleración de 200kV.

- ***Microscopia Electrónica de Barrido y análisis químico por EDS***

Para evaluar la estructura fisicoquímica y composición microscópica del soporte se hizo uso del microscopio NANOTECH CIMAV modelo JSM-7401F operado con un cañón de emisión de campo en frío (cold FE) de 30 kV, con una resolución: 1.0nm (15kV) -1.5nm (1.0kV) con un voltaje acelerador: 0.1 a 30 kV y detectores de electrones secundarios y retractable de retrodispersados y sistema EDS.

- ***Análisis Superficial de Área (BET)***

Para la determinación del área superficial BET se utilizó el equipo MICROMERITICS ChemiSoft TPx, Las superficies específicas de MOF-Pt y MOF -Ru fueron medidas por medio de las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K sobre las muestras previamente desgasificadas. La temperatura de calentamiento durante las desgasificaciones fue de 200°C durante 20 minutos.

- ***Conductividad eléctrica***

La conductividad se evaluó con un Miliohmetro Agilent 4338B, y se utilizó una Prensa mecánica (Carver) para realizar la compactación de los materiales sintetizados empleando un cilindro-pistón de área constante, aplicando la técnica de cuatro puntas.

## ***4.2 EQUIPOS UTILIZADOS Y CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LA CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA***

### ***4.2.1 PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS***

El presente trabajo fue desarrollado utilizando como electrolito soporte una solución acuosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M y  $\text{KOH}$  0.5 M en una celda convencional de tres electrodos y doble compartimiento. Se utilizó un electrodo de referencia de  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/ \text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M (ESM = 0.694 V vs. ENH) para su uso en la CCMIP y otro de  $\text{Hg}/\text{HgO} /\text{KOH}$  (0.1M) (ESM= 0.9 vs ENH) para la oxidación de alcohol; en el momento de realizar los experimento, el electrodo de referencia se colocó en el compartimiento separado y se conectó mediante un capilar de Luggin; como contra electrodo se empleó una malla de Pt y un electrodo de carbón vítreo al cual se le depositó las tintas del material sintetizado. El equipo utilizado para las determinaciones electroquímicas fue un potencióstato/galvanostato (EG&G, PAR Versastat 3) el cual se manejó



con el Software V3. Un rotor de precisión (PINE MSR) fue empleado para controlar las velocidades de rotación del electrodo rotatorio modelo 636. En los resultados mostrados en ésta tesis el potencial es referido al electrodo normal de hidrogeno (ENH) y la corriente se normalizó con respecto a la carga catalítica.

Cada tinta contiene 15  $\mu\text{L}$  de nafión  $\text{\textcircled{R}}$  (5 % en peso, Aldrich), 40 mL de etanol grado espectroscópico, 6 mg de catalizador-MOF (Pt o Ru comercial Aldrich) posteriormente la tinta se traslada a un vial y se coloca dentro de un baño ultrasónico (ULTRASONIDO BRANSON 1510) con el fin de homogenizar la tinta durante 30 minutos. Una vez homogenizada la tinta, se depositó aproximadamente 3  $\mu\text{L}$  de la suspensión sobre el electrodo de trabajo ( $A= 0.07068 \text{ cm}^2$ ) dicho procedimiento se realiza en movimiento del electrodo de trabajo (600 rpm) con el fin de lograr una mejor dispersión de la tinta sobre la superficie del electrodo, se dejó secar durante 10 minutos en un horno a 80°C. Una vez realizado lo anterior el electrodo estaba listo para realizar las pruebas electroquímicas.

#### - *Voltamperometría Cíclica*

Se utilizó Voltamperometría Cíclica (VC) para conocer el perfil electroquímico de los distintos materiales estudiados, realizándose barridos de potencial entre -2 V y 2.5 V a una velocidad de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , en estas determinaciones la solución electrolítica empleada era saturada con  $\text{O}_2$  con el fin de evaluar cualquier cambio en el perfil electroquímico de cada material.

#### - *Electrodo Disco Rotatorio*

Para evaluar la RRO se empleó la técnica de Electrodo Disco Rotatorio (EDR), a una velocidad de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  mediante un barrido de potencial en dirección anódica desde .5 a 1.3 V en una atmósfera saturada de  $\text{O}_2$ , la velocidad del electrodo fue variada a 100, 225, 400, 625, 900 y 1600 rpm en la realización de dicha prueba.

### 4.3. SÍNTESIS DEL MOF-253 CON Pt VÍA SOLVOTÉRMICA

El Pt –MOF fue sintetizado vía solvotérmica, de acuerdo a metodologías descrita a continuación:

La síntesis del MOF-253 comienza pesando 151 mg de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  el cual fue disuelto en 10 mL de Dimetil formamida (DMF) seguido de la adición de 153 mg de 2'2bipiridina-5'5ácido

dicarboxílico, la mezcla obtenida fue colocada en un vial con tapa de teflón y calentada a 120°C por 24 h. El resultado es un polvo blanco el cual es filtrado y lavado con DMF, para lograr la desolvatación completa del MOF, éste fue lavado con metanol vía soxhlet por 24 h después el polvo es filtrado y se seca a vacío a una temperatura de 180 °C por 12 h[1], [122], [123] (Ver Figura 4.1).

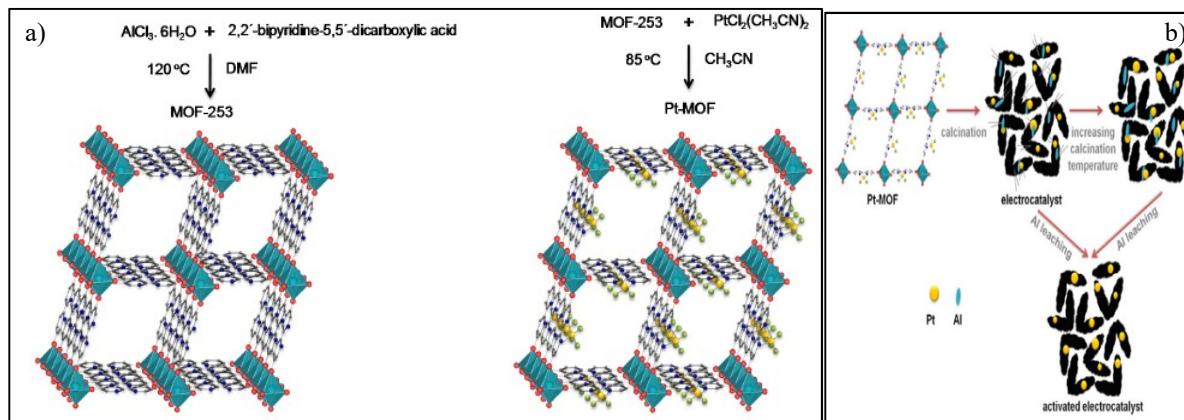


Figura 4.1 a) Síntesis y estructura del Pt-MOF. Átomos de Al (octaedro turquesa), átomos esféricos amarillo, verde, rojo, azul y gris son átomos de Pt, Cl, O, N respectivamente; átomos de H fueron omitidos por simplicidad y b) Es quema del proceso de pirolizado del MOF-Pt[1].

El siguiente paso consiste en introducir los átomos de Platino pesando 500 mg del MOF previamente realizado y se mezcla con 386 mg de  $\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  en 15 mL de acetonitrilo, la mezcla se calienta a 85 °C por 72 h en un vial con tapa de teflón. El polvo resultante es filtrado y se coloca en un vial con acetonitrilo durante tres días y el solvente es reemplazado cada 24 h. Finalmente el producto es recolectado por filtración y secado a 150 °C por 12 h a vacío[1], [124]. El Pt-MOF es sometido a un tratamiento térmico de 1000 °C dentro de un tubo de cuarzo, previo a la calcinación del material, este es purgado durante 1 h con Argón. La velocidad de calentamiento es de 1 °C  $\text{min}^{-1}$  por 4 h dentro de un flujo de Argón (20 mL  $\text{min}^{-1}$ )[1], [124]. (Ver Figura 4.2).

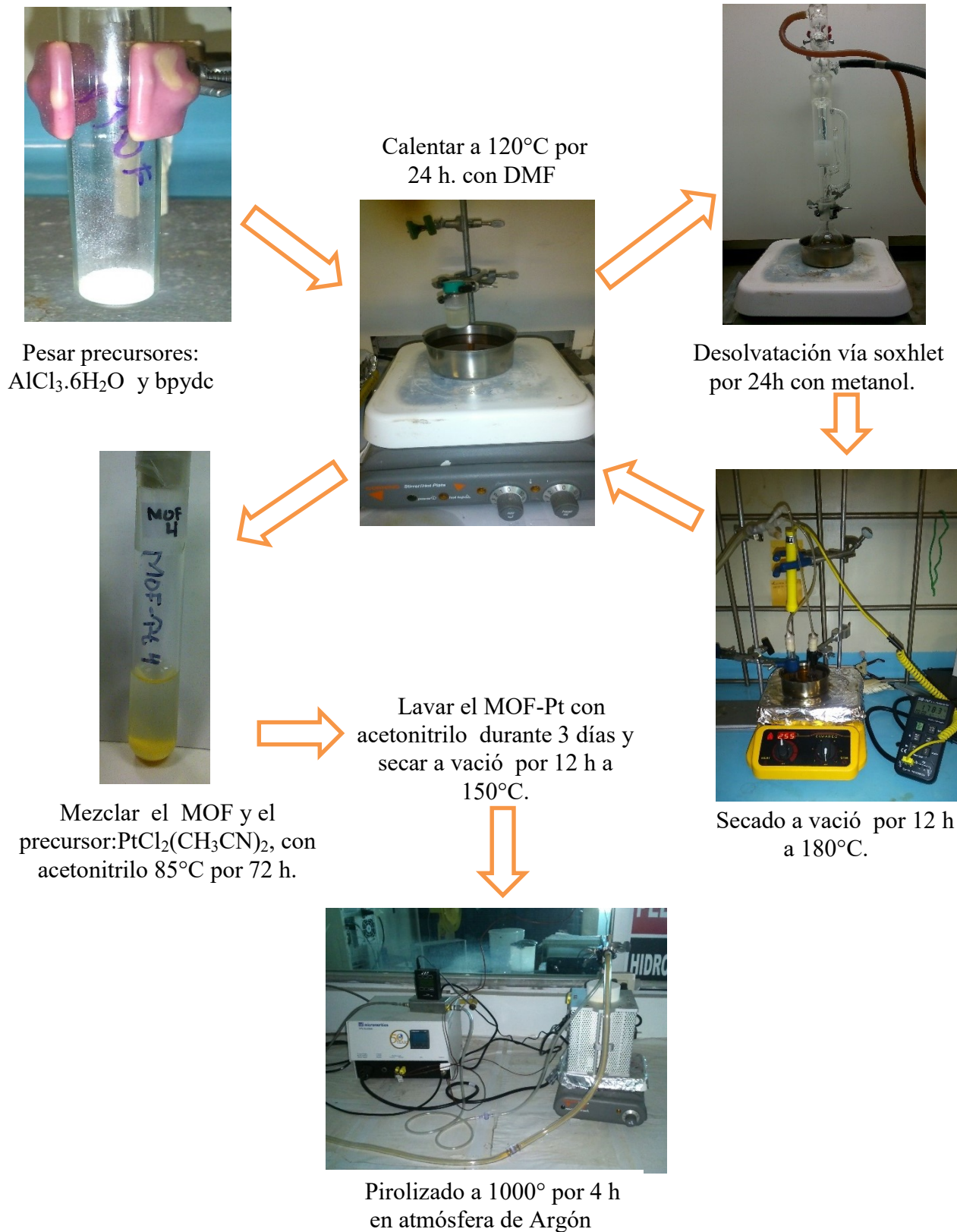


Figura 4.2 Esquema general del proceso de síntesis del MOF-Pt vía solvotérmica.

#### 4.4. SÍNTESIS DEL MOF-253 CON Pt VÍA MICROONDAS

La síntesis vía microondas se llevó a cabo de la manera descrita previamente con las diferencias siguientes. Se pesan 151 mg de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  el cual fue disuelto en 6 mL de Dimetil formamida (DMF) seguido de la adición de 153 mg de 2,2'-bipiridina-5,5'-ácido dicarboxílico, la mezcla obtenida fue colocada en un vial con tapa de teflón y se lleva al microondas por 5 minutos a 200 °C, el polvo obtenido es llevado nuevamente al microondas con metanol durante 5 minutos a 150 °C para realizar la desolvatación del MOF, después el polvo es filtrado y se seca a vacío a una temperatura de 180 °C por 12 h. La adición del Pt se llevó a cabo pesando 500 mg del MOF previamente realizado y se mezcla con 386 mg de  $\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  en 6 mL de acetonitrilo, la mezcla se introduce al microondas por 4.5 minutos a 185 °C.

El polvo resultante es filtrado y se coloca en un vial con acetonitrilo durante tres días y el solvente es reemplazado cada 24 h. Finalmente el producto es recolectado por filtración y secado a 150 °C por 12 h a vacío[1], [124].

El Pt-MOF es sometido a un tratamiento térmico de 1000 °C dentro de un tubo de cuarzo, previo a la calcinación del material, este es purgado durante 1 h con Argón. La velocidad de calentamiento es de 1 °C  $\text{min}^{-1}$  por 4 h dentro de un flujo de Argón (20 mL  $\text{min}^{-1}$ )[1], [124].

Las proporciones de los pesos en cada mezcla fueron definidos de acuerdo al volumen del vial (7.5 mL). El microondas utilizado es modelo MONOWAVE EDU.

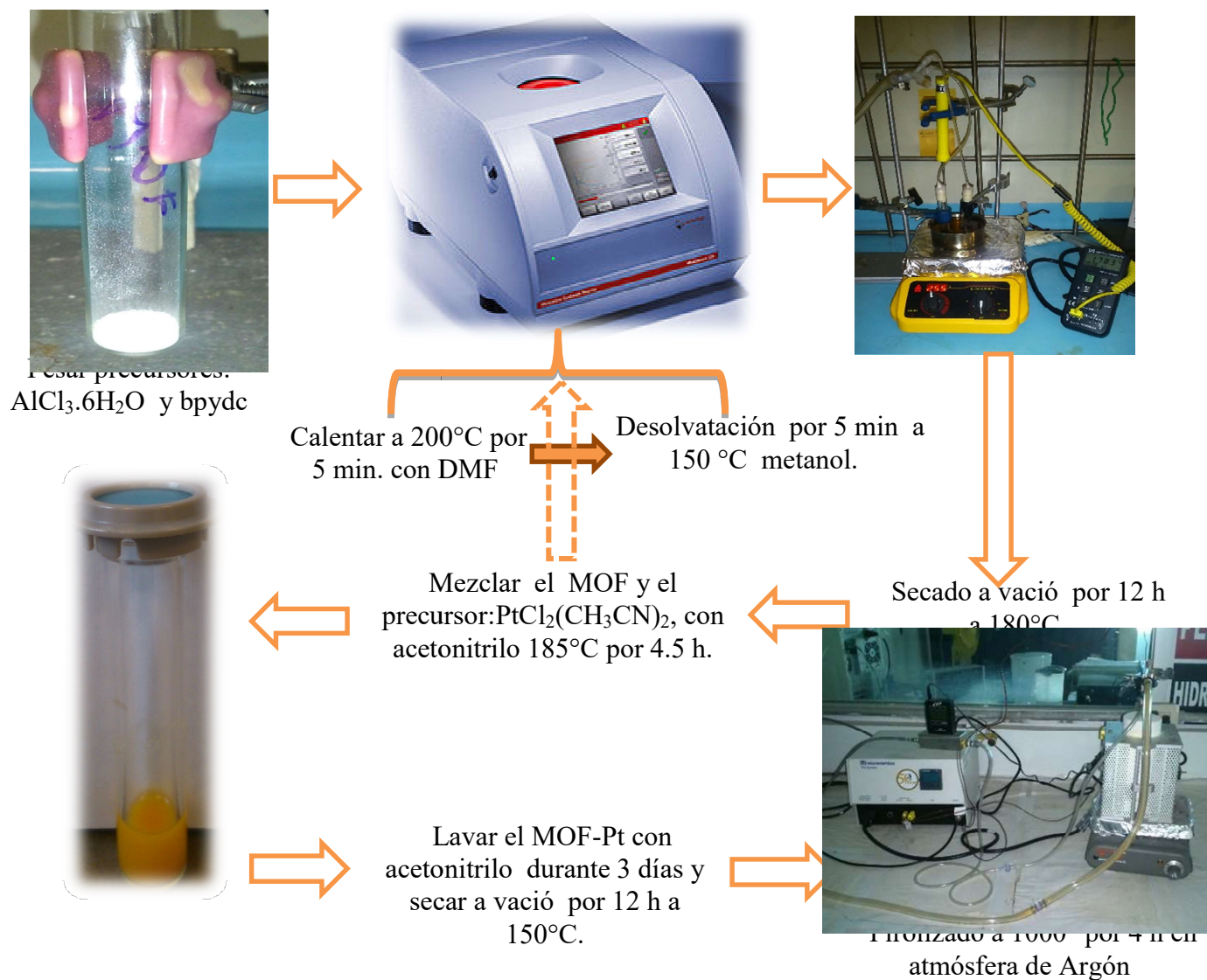


Figura 4.3 Esquema general del proceso de síntesis del MOF-Pt vía microondas.

#### 4.5 SÍNTESIS DEL MOF-253 CON Ru VÍA MICROONDAS

La síntesis vía microondas se llevó a cabo de la manera descrita previamente con las diferencias siguientes. Se pesan 151 mg de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  el cual fue disuelto en 5 mL de Dimetil formamida (DMF) seguido de la adición de 153 mg de 2'2bipiridina-5'5ácido dicarboxílico, la mezcla obtenida fue colocada en un vial con tapa de teflón y se lleva al microondas por 5 minutos a  $200^\circ\text{C}$ , el polvo obtenido es llevado nuevamente al microondas con metanol durante 5 minutos a  $150^\circ\text{C}$  para realizar la desolvatación del MOF, después el polvo es filtrado y se seca a vacío a una temperatura de  $180^\circ\text{C}$  por 12 h. La adición del Ru se llevó a cabo pesando 192 mg del

MOF previamente realizado y se mezcla con 152 mg de  $\text{Ru}_3\text{CO}_{12}$  en 5 mL de acetonitrilo, la mezcla se introduce al microondas por 4.5 minutos a 185 °C.

El polvo resultante es filtrado y se coloca en un vial con acetonitrilo durante tres días y el solvente es reemplazado cada 24 h. Finalmente el producto es recolectado por filtración y secado a 150 °C por 12 h a vacío[1], [124].

El MOF-Ru es sometido a un tratamiento térmico de 1000 °C dentro de un tubo de cuarzo, previo a la calcinación del material, este es purgado durante 1 h con Argón. La velocidad de calentamiento es de 1 °C  $\text{min}^{-1}$  por 4 h dentro de un flujo de Argón (20 mL  $\text{min}^{-1}$ )[1], [124].

Las proporciones de los pesos en cada mezcla fueron definidos de acuerdo al volumen del vial (7.5 mL). El microondas utilizado es modelo MONOWAVE EDU. EL proceso de pirolizado se llevó a cabo como se describió previamente.

#### 4.6 LIXIVIACIÓN DEL AL DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS: MOF-253 CON Pt y Ru

Una vez que todos los MOF- Pt y MOF –Ru fueron pirolizados se realizó la lixiviación del aluminio, ya que éste se encuentra presente por ser parte del precursor para la formación del MOF, para ello a los procedimientos previamente descritos se anexa el siguiente paso: los materiales sintetizados fueron lixivados con una solución de NaOH 5% en peso a 70°C por 6 h. En el caso de solo una prueba experimental se utilizó una solución de HCl (0.05M) a 70°C por 6 h, para aumentar la lixiviación del Al del MOF-Pt.

## 5.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL MOF-Pt VÍA MICROONDAS

El MOF-253 presenta cadenas unidimensionales con puentes de hidróxido, coordinados con un catión octahédrico ( $Al^{3+}$ ) unidos por ligandos de bpydc para dar un marco tridimensional con canales rómbicos. De acuerdo a la literatura la inserción dentro del marco, se espera que el átomo de Pt se ajuste a la geometría cuadrada plana, con 2 iones de  $Cl^-$  y dos átomos de N de bpydc ( ver Figura 5.1)

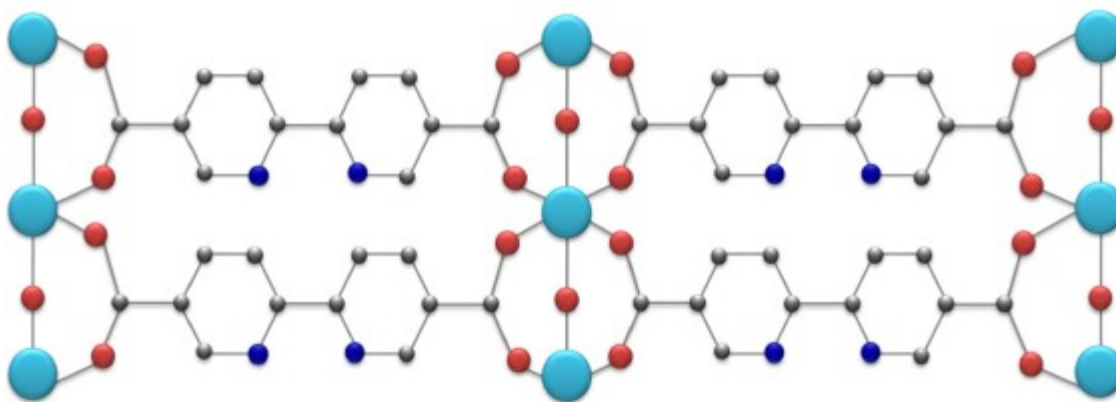


Figura 5.1 Vista de un cristal del MOF 253 (001)[122].

## 5.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL MOF-Pt VÍA MICROONDAS

### 5.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

En la Figura 5.2 a) se muestran los diagramas de rayos X del MOF- Pt sin pirolizar (s/p), del MOF-Pt (pirolizado) y Pt, en los diagramas es posible apreciar los picos de difracción observados en  $2\theta = 39.8^\circ, 46.28^\circ, 67.53^\circ$  son atribuidos a los planos cristalinos del Pt (111), (200, (220) respectivamente representando un cristal típico de estructura cúbica centrada en las caras (FCC, Face Center Cubic, por sus siglas en inglés), los XRD no muestran la presencia de trazas de fases de óxidos de Pt. Los picos de difracción son amplios lo que sugiere la formación de cristales pequeños de Pt. El promedio del tamaño de cristal fue calculado del pico del MOF-Pt correspondiente al plano cristalino (2 2 0) usando la ecuación de Scherrer previamente

mencionada obteniéndose un valor de 2.8 nm que corresponde al tamaño de cristal para el MOF-Pt. Los diagramas de XRD son consistentes con los reportados en la literatura para el material en cuestión como se aprecia en la Figura 5.2 b), por lo que sugiere que el catalizador (Pt) está presente en la muestra del MOF- Pt con los picos característicos previamente mencionados.

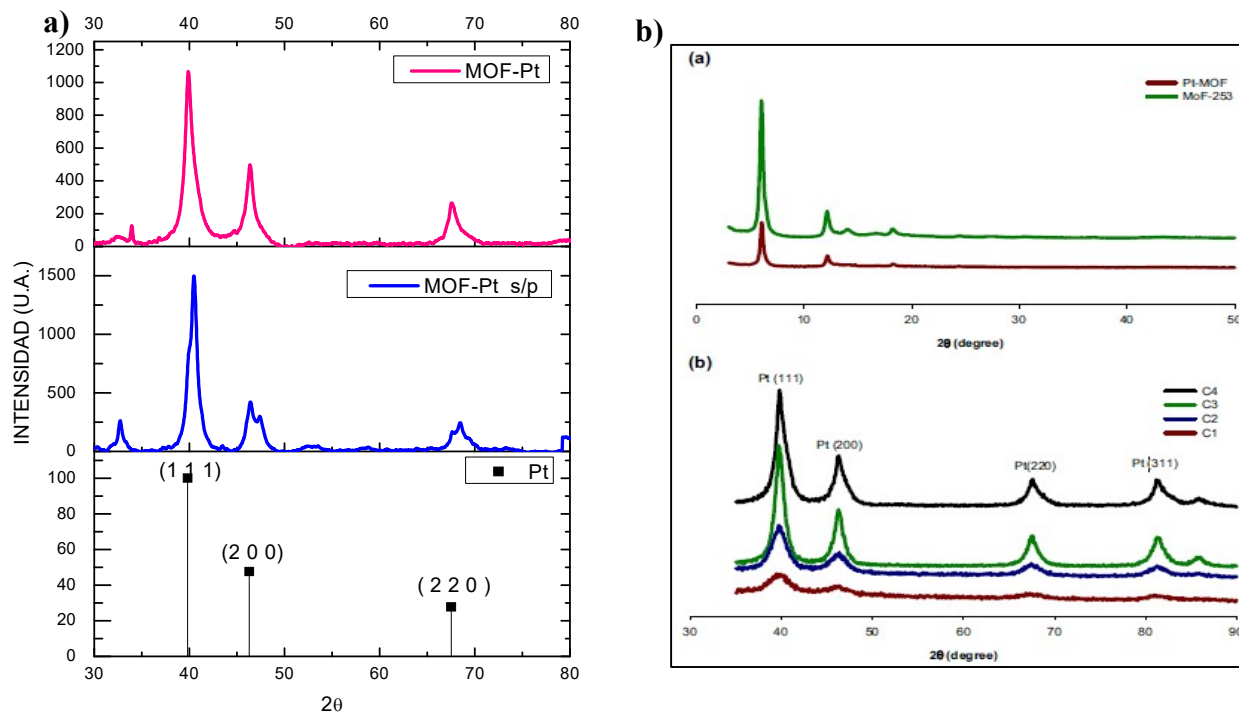


Figura 5.2. Diagramas de XRD para a) Materiales sintetizados en el presente trabajo y b) Materiales sinterizados en [1].

### 5.1.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET) Y ANÁLISIS QUÍMICO POR EDS.

En las primeras síntesis desarrolladas se verificó la reproducibilidad, es por ellos que de acuerdo las metodologías descritas previamente se comenzó con las síntesis del MOF vía microondas ya que el tiempo de reacción es del orden de minutos. En la Figura 5.3 se aprecia la comparación de dos síntesis del MOF, con distintas ampliaciones (10 y 1000nm) lo que se aprecia en las micrografías 5.3 a) y c) son partículas finas no aglomeradas independientemente se ser dos



síntesis distintas, lo que corrobora al menos en términos de morfología son relativamente similares, y en el caso de las Figuras 5.3 b) y d) se aprecian la misma condición con una morfología similar, previamente se mencionó que una de las características de los materiales sintetizado vía microondas presentan un tamaño de partícula pequeño y uniforme, y esta condición se comprobará más adelante con el resto de la caracterización[89].

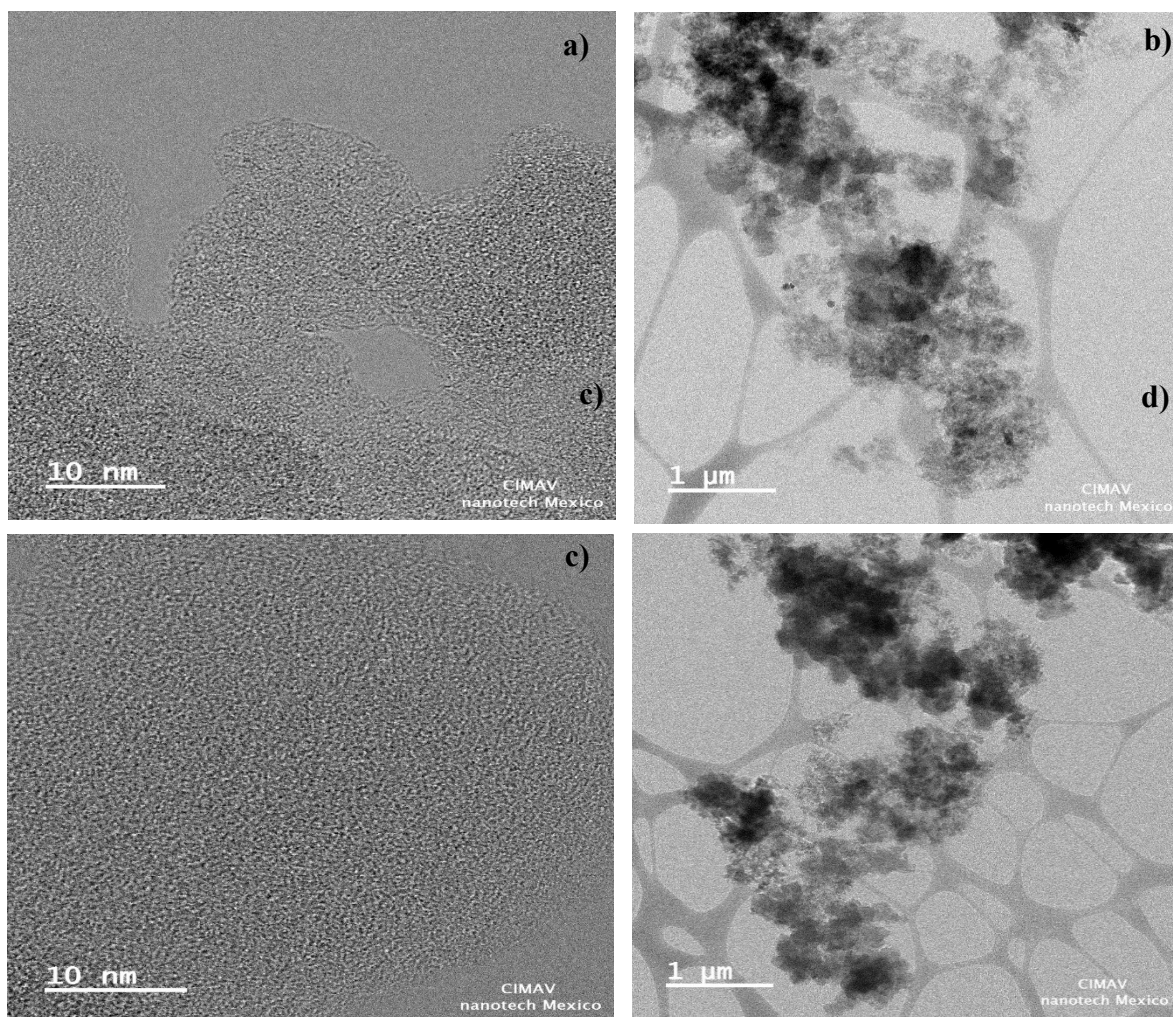


Figura 5.3 Micrografía de TEM para el MOF en distintas ampliaciones de escala (10 y 1000 nm). a) y b) 1<sup>a</sup> síntesis; c) y d) 2<sup>a</sup> síntesis vía microondas.

En la Figura 5.4 se muestran las micrografías de TEM en distintas escalas (20 y 1000 nm) de la segunda etapa de la síntesis donde se añade el Pt al MOF, en la micrografía de menor ampliación de escala es similar a las presentas en la Figura 5.3 a) y c) lo que implica que la morfología se

conserva a pesar de la introducción del Pt, en el caso de la micrografía con una escala de 1000 nm se muestran ligeros cambios con partículas aglomeradas se observan zonas más oscuras que podrían ser asociadas a la presencia de Pt, lo anterior es confirmado en los análisis de EDS realizados.

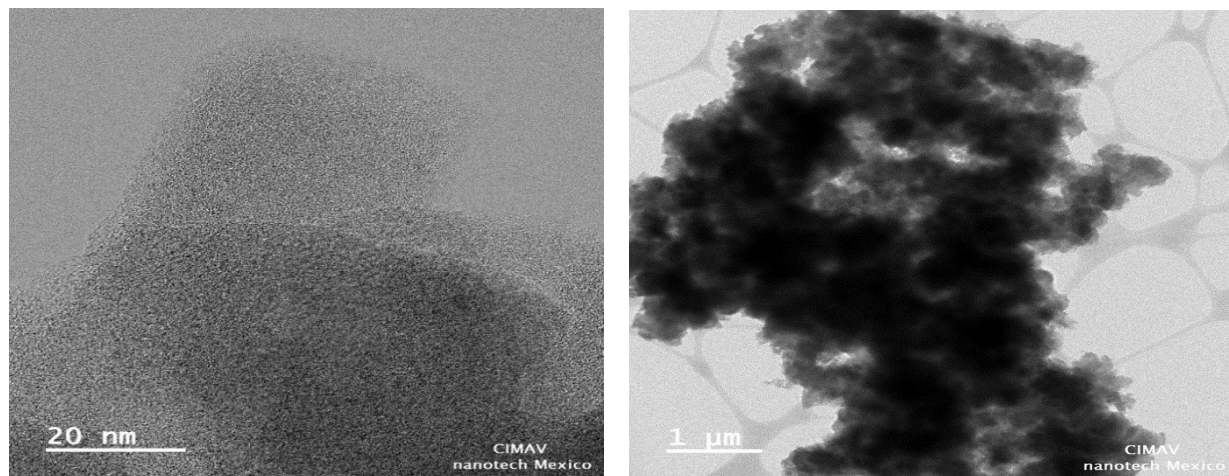


Figura 5.4 Micrografía de TEM para el MOF al que se añadió Pt sin pirolizar en distintas ampliaciones de escala (20 y 1000 nm) sintetizado vía microondas.

En la Figura 5.5 se muestran las micrografías de TEM para el MOF-Pt después de ser pirolizado, en la micrografía donde la escala es de 10 nm se aprecian partículas muy pequeñas semiesféricas de distintos tamaños (más adelante se muestra el histograma de la distribución de tamaños), pero no aglomerados, mientras que en la micrografía con escala de 200 nm se aprecia material que conserva la morfología semiesférica con cierto orden.

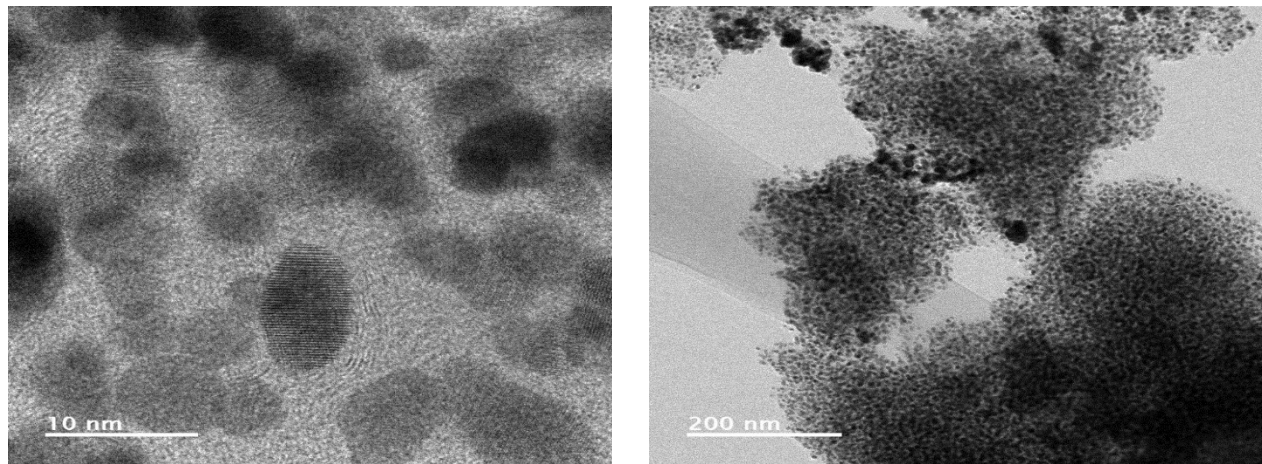


Figura 5.5 Micrografía de TEM para el MOF –Pt pirolizado en distintas ampliaciones de escala (10 y 200 nm) sintetizados vía microondas.

En la Figura 5.6 se muestra una micrografía de TEM del MOF-Pt de la cual se realizó la evaluación de la distribución de tamaños de partículas a través del histograma mostrado a la derecha de la micrografía, el tamaño de la muestra fue de  $N=1031$ . Lo que se puede apreciar es que el tamaño predominante de 8-12 nm con un 79.2% del total de la muestra seguido del tamaño del 4 a 7 nm con un 11.54 %, y entre 13 a 18 nm con 9.21 %, con lo que se demuestra que el material analizado tiene un tamaño de partícula pequeño como regularmente lo presentan en la literatura asociado a la vía de síntesis( microondas)[89]

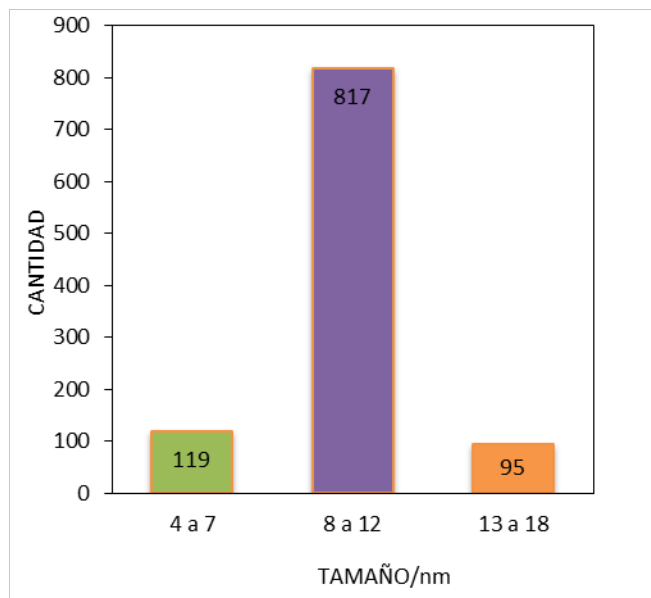
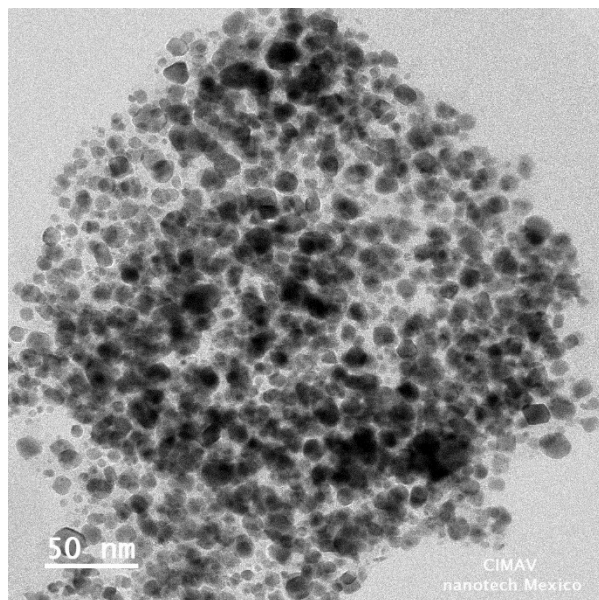


Figura 5.6 Micrografía de TEM del MOF-Pt y su respectivo histograma de distribución de tamaño de partícula. Sintetizado vía microondas

En la Figura 5.7 se muestran las micrografías de TEM de cada una de las etapas de síntesis a) la formación del MOF, b) MOF-Pt sin pirolizar y MOF-Pt pirolizado y lixiviado, en la secuencia de las micrografías se observa que en las etapas de síntesis de la formación del MOF y adición del Pt la morfología no se ve modificada, siendo en la etapa del proceso de pirolizado donde se denotan cambios ya que el material pasa de ser un material particulado fino a pequeñas partículas de mayor tamaño debido que toda la composición orgánica del MOF es pirolizada y transformada en carbón.

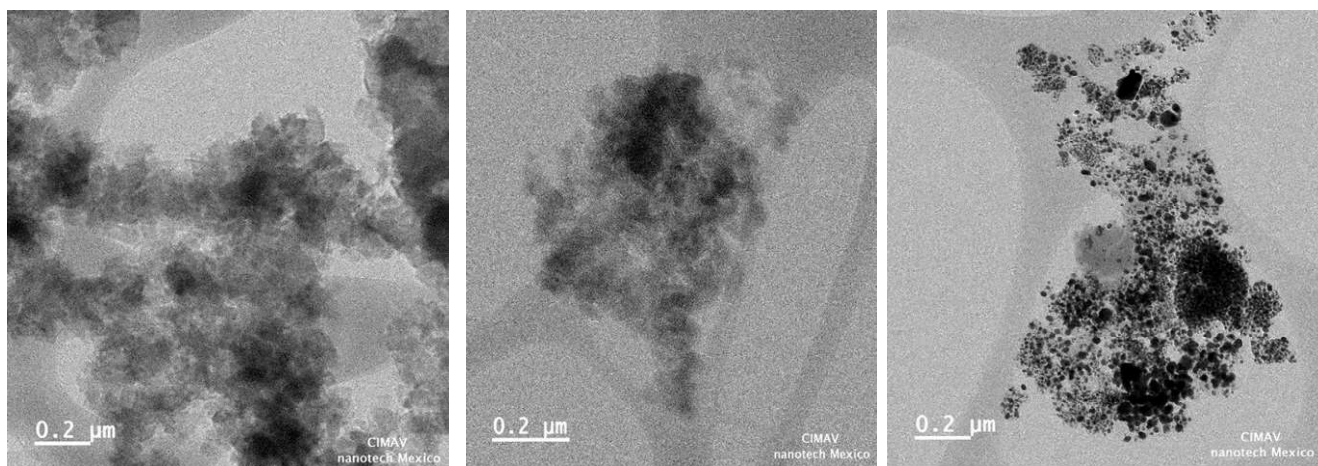


Figura 5.7 Micrografía de TEM para a) MOF, b) MOF-Pt sin pirolizar y c) MOF –Pt pirolizado sintetizados vía microondas.

La composición del material sintetizado se realizó a través de análisis de EDS como se muestra en la Figura 5.8, la micrografía muestra tres zonas que fueron analizadas para determinar la composición química de las mismas. En la Tabla 5.1 se aprecia la composición en % atómico de dichas zonas así como el % teórico y atómico utilizado para hacer la síntesis.

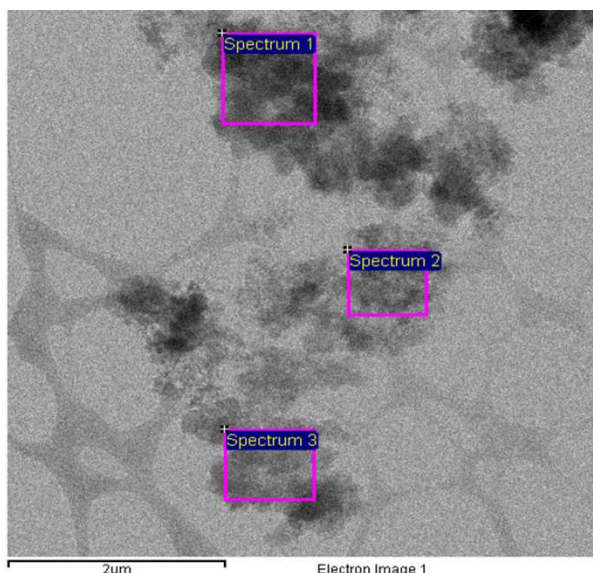


Figura 5.8 Micrografía de TEM donde se muestran las zonas utilizadas para el análisis de EDS del MOF-253 sintetizado vía microondas.

Los elementos presentes identificados son C, O, Al y Cl, siendo en el orden presentado los elementos que se encuentran de mayor a menor proporción en las zonas analizadas, los elementos encontrados son parte de los constituyentes del precursor, los % mostrados representan el contenido de los % atómicos de los elementos en dichas zonas, ya que solo se una pequeña porción del material sintetizado para el análisis y adicionalmente de la muestra solo se seleccionan algunas En la tabla solo se presentan los elementos de interés.

Tabla 5.1 Resultados de EDS para las zonas ubicadas en la micrografía de la Figura 5.8.

Elemento /Espectro	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3	Teórico	
	% atómico			% en peso	% atómico
<b>C</b>	68.82	74.78	72.07	29.67	25
<b>O</b>	26.36	20.39	24.07	32.89	20.83
<b>Al</b>	4.59	4.67	3.62	5.55	2.08
<b>Cl</b>	0.23	0.17	0.16	23.4	6.25

En la Figura 5.9 se muestra la Micrografía de TEM para la etapa de síntesis donde el Pt es añadido al MOF, para el análisis de EDS solo se evaluó una zona, en la Tabla 5.2 se presentan los resultados de la composición elemental de dicha zona y se aprecia la presencia de Pt como elemento adicional respecto a la tabla anterior. Por los que se confirma que la adición del Pt si se llevó a cabo.

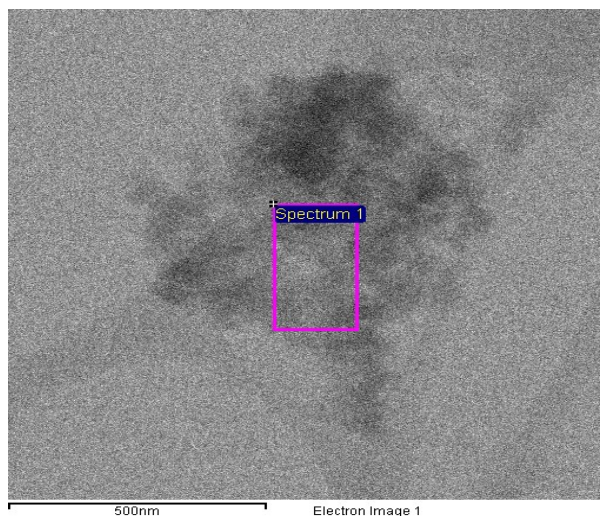


Figura 5.9 Micrografía de TEM donde se muestran la zona utilizada para el análisis de EDS del MOF-Pt sin pirolizar sintetizado vía microondas.

El contenido elemental mantiene el mismo orden (C, O, Al, Cl y finalmente el Pt) de mayor a menor % atómico que en la tabla anterior.

Tabla 5.2 Resultados de EDS para las zonas ubicadas en la micrografía de la Figura 5.9.

Elemento/Espectro	Spectrum 1 % atómico
<b>C</b>	85.40
<b>O</b>	11.35
<b>Al</b>	2.2
<b>Cl</b>	0.72
<b>Pt</b>	0.31

En la Figura 5.10 se presenta la micrografía de TEM con cuatro zonas en las cuales se realizó el análisis de EDS. En la Tabla 5.3 se presenta la composición elemental en % atómico correspondiente a las zonas previamente mencionadas así como los % teórico y atómicos de los elementos presentes en los precursores utilizados en la síntesis.

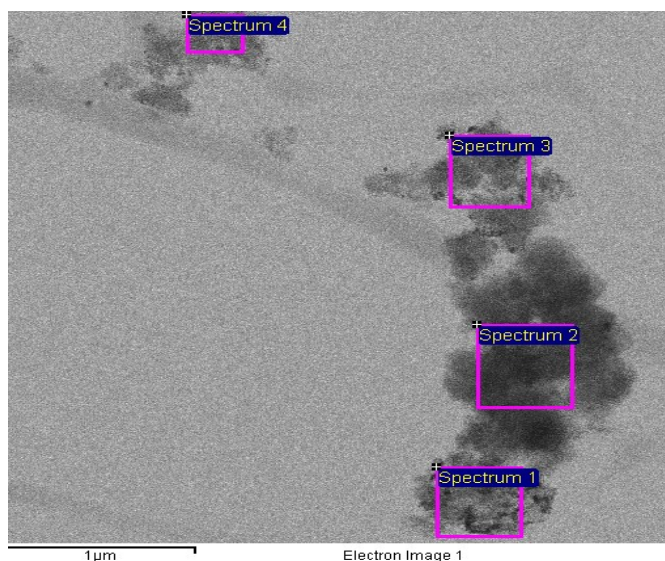


Figura 5.10 Micrografía de TEM donde se muestran las zonas utilizadas para el análisis de EDS del MOF-Pt sintetizado vía microondas.

En la Tabla 5.3 se aprecia que el elemento en mayor proporción atómica es el C, lo anterior es consistente con lo esperado ya que después del proceso de pirolizado toda la parte orgánica de la formación del MOF pasa a ser C, sin embargo el % disminuyó respecto a la etapa previa lo que implica una pérdida de carbón si se asocia lo anterior a la presencia de  $O_2$  es posible suponer que la pérdida de C se asocia a la formación de CO y por otro lado el  $O_2$  en esta etapa implica que durante el proceso de pirolizado había aire y Argón, por lo que no fue posible desprender completamente los átomos de  $O_2$ , adicionalmente, éstos podrían tener un efecto negativo en la actividad electroquímica del material porque pueden atenuar la actividad del Pt enmascarándolo.

Por otro lado la presencia del Al en el material demuestra una baja efectividad en la remoción de éste en el proceso de lixiviado, y también pudiera afectar en la actividad electroquímica del Pt. Es decir, se esperaría que los únicos elementos presentes en el material solo fueran C y Pt.



Tabla 5.3 Resultados de EDS para las zonas ubicadas en la micrografía de la Figura 5.10.

Elemento /Espectro	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3	Spectrum 4	Teórico	
	% atómico				% en peso	% atómico
<b>C</b>	72.20	68.10	76.02	72.92	18.7	25.39
<b>O</b>	8.05	15.60	12.24	16.23	18.3	15.87
<b>Al</b>	2.0	1.52	1.52	1.34	3.07	1.58
<b>Pt</b>	9.51	7.7	5.01	5.58	34.9	1.58

### 5.1.3 DETERMINACIÓN ÁREA SUPERFICIAL (BET)

Se determinó el área superficial de acuerdo al procedimiento descrito en la metodología, a continuación en la Tabla 5.4 se muestran los valores obtenidos asociados al área superficial de material sintetizado en sus diferentes etapas de síntesis. Como es posible apreciar el valor obtenido del área superficial del MOF 253 en el presente trabajo es menor que el reportado en la literatura, el valor del área superficial se incrementa al ser pirolizado el material, sin embargo, en la micrografías presentadas previamente se observa un material con partículas pequeñas, sin embargo el efecto provocado por la temperatura de calcinación favorece la coalescencia de nanopartículas teniendo como resultado un aumento en el tamaño y una disminución del área superficial [1].

Tabla 5.4 Área superficial del MOF-Pt en sus diferentes etapas de síntesis.

ETAPA DE SÍNTESIS DEL MOF -Pt	$S_{BET} \text{ m}^2\text{g}^{-1}$	Ref
MOF 253	81.2	Este estudio
MOF -Pt sin pirolizar	4.5	Este estudio
MOF -Pt	105.8	Este estudio
MOF 253	185	[1]
MOF -Pt sin pirolizar	540	[1]
MOF -Pt	165	[1]
Pt-CV	51.9	[125]

### 5.1.4. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

La conductividad eléctrica fue evaluada de acuerdo al procedimiento mencionado previamente, los valores de conductividad se muestran en la Tabla 5.5 en cada una de las etapas de síntesis. Como se aprecia los valores de conductividad del MOF son bajos comparados con el carbón vólcan que es el soporte de referencia utilizado para la RRO y en la segunda etapa de síntesis cuando se añade al Pt la conductividad disminuye ligeramente, mientras que después del proceso de pirolizado y lixiviado se incrementa a  $40.05 \text{ Scm}^{-1}$  lo que se atribuye a la formación del carbón y que el Pt se encontraría de forma más dispersa sobre la superficie del carbón, y es dos órdenes de magnitud más grande el valor obtenido para el MOF-Pt sintetizado en el presente trabajo que el reportado en la literatura mostrado en la Tabla 5.5. sin embargo, es un orden de magnitud más pequeño que el Pt-CV.

Tabla 5.5 Conductividad de MOF-Pt en sus diferentes etapas de síntesis.

ETAPA DE SÍNTESIS DEL MOF -Pt	$\text{Scm}^{-1}$	Ref
MOF 253	3.2E-4	Este estudio
MOF -Pt sin pirolizar	5.73E-5	Este estudio
MOF -Pt	40.05	Este estudio
MOF -Pt (C4)	0.4	[1]
Vulcan XC-72	4	[126]
Pt-CV	220	[127]

## 5.2 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL PT-MOF SINTETIZADO VÍA MICROONDAS EN MEDIA CELDA

La evaluación de la actividad electroquímica de los materiales comenzó con la realización del MOF como ya se mencionó previamente, se realizaron en principio varias síntesis para evaluar la reproducibilidad en los resultados obtenidos, se caracterizó utilizando las técnicas de Voltamperometría Cíclica, Electrodo Disco Rotatorio.

Los resultados de la caracterización electroquímica de los materiales sintetizados vía microondas se presentará en dos parte, en la primera parte se presentan los resultados de la caracterización electroquímica de material en la cual el proceso de lixiviación de Al no se llevó a cabo y al analizar los datos presentados más adelante se aprecia que es susceptible mejoras por lo que en una segunda parte, se presenta los resultados de la caracterización electroquímica donde se realizó la lixiviación del Al y se realizaron mejoras en el proceso de pirolizado para garantizar una atmósfera de argón adecuada para dicho proceso. En las gráficas se denota como MOF a la

primera parte de formación de la etapa de síntesis, como MOF-Pt s/p o MOF-Ru s/p a la segunda etapa de síntesis donde al MOF se le agrega el metal (catalizador) y no ha sido pirolizado y finalmente se denota como MOF-Pt y MOF-Ru cuando la síntesis se concluyó que implica la realización del pirolizado y la lixiviación del Al, únicamente en la primera parte de la experimentación (vía microondas) relacionada con la caracterización electroquímica no se realizó el proceso de lixiviación y este proceso fue una mejora que se añadió posteriormente dentro de la investigación y se muestra como una segunda parte de la experimentación.

## 5.2.1 PRIMERA PARTE EXPERIMENTAL DE LA CARACTERIZACIÓN (sin lixiviación del Al)

### 5.2.1.1 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

El estudio de VC se realizó en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M saturada con  $\text{N}_2$  en una ventana de potencial que va desde -1.1 a 2.65 V. En la Figura 5.11 se muestran los perfiles electroquímicos que corresponde a 5 síntesis del MOF utilizados y se compara con el voltamperograma del carbón vólcan (CV) ya que es el soporte más utilizado en las CC, en principio la diferencia en la ventana de potencia de los MOF's con respecto al CV es notable ampliándose aprox 0.7 V hacia potenciales catódicos y 1 V hacia potenciales anódicos, por un lado implica que dentro de la ventana amplia de potencial de los MOF se puedan llevar a cabo diferentes reacciones y por otro lado implica que las reacciones son muy irreversibles y requieren mayor energía para llevarse a cabo. Y respecto a las síntesis denominadas MOF1, MOF2 tienen una ventana electroquímica diferente a las otras tres (MOF 3,4 y 5), sin embargo, la ventana electroquímica es igual que para todas las síntesis.

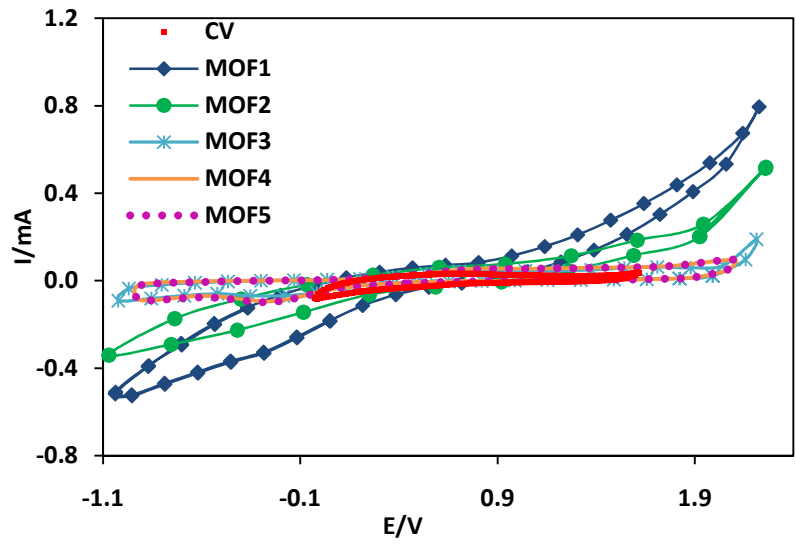


Figura 5.11 Voltamperogramas cíclicos de 5 síntesis de MOF saturado con N<sub>2</sub> sintetizado vía microondas en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M. Velocidad de barrido 50s<sup>-1</sup>.

En la Figura 5.12 se muestra la reproducibilidad de las síntesis, es posible apreciar que las síntesis denominadas MOF 3,4 y 5) presentan un comportamiento electroquímico similar, reproducible, por lo que se puede concluir que el proceso de síntesis de la formación de MOF se lleva a cabo de forma apropiada.

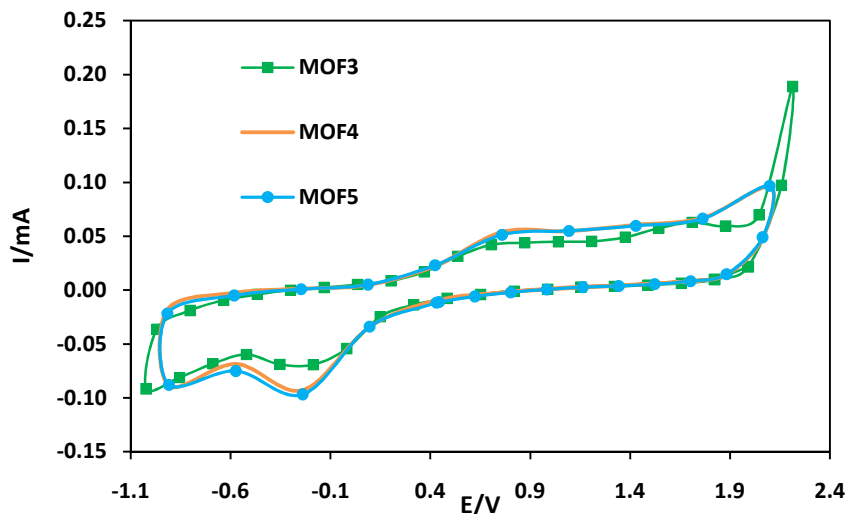


Figura 5.12 Voltamperogramas cíclicos del 3 síntesis de MOF saturado con  $N_2$  sintetizado vía microondas en  $H_2SO_4$  0.5 M. Velocidad de barrido  $50s^{-1}$ .

En la Figura 5.13 se muestra los voltamperogramas de las síntesis mencionas en la Figura anterior a las cuales se añadió el Pt, en esta Figura se muestra solo un ligero cambio en la síntesis denominada MOF5-Pt s/p con respecto a las anteriores en la zona de evolución de  $H_2$  (-1.1V) lo que podría ser asociado a la dispersión del catalizador sobre la superficie del electrodo.

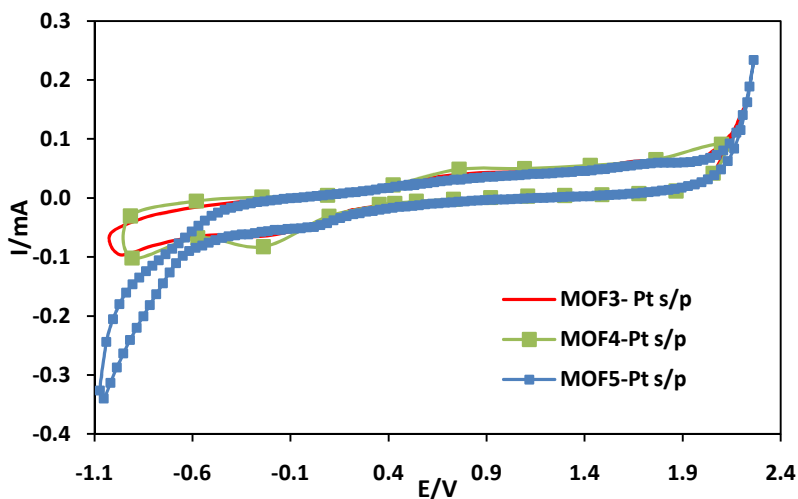


Figura 5.13 Voltamperogramas cíclicos de 3 síntesis de MOF-Pt sin pirolizar saturado con  $N_2$  sintetizado vía microondas en  $H_2SO_4$  0.5 M. Velocidad de barrido  $50s^{-1}$

En la Figura 5.14 a) se muestra la comparación de los voltamperogramas correspondientes al MOF-Pt y Pt-CV, lo primero que se destaca es que la ventana de potencial es más amplia en el MOF-Pt lo que implica que la reacción es más irreversible, la ventana de potencia se incrementa ligeramente con respecto al voltamperograma del MOF ( Figura 5.12), lo que implica que dicho comportamiento puede ser atribuido al material base (MOF) y los cambios que sufre el material al ser pirolizado, a pesar de ello es posible visualizar en el voltamperograma del MOF-Pt las zonas asociadas a la presencia del Pt que se observa en la Figura 5.14 b). La formación de óxidos de Pt en el MOF Pt se presenta a partir de un potencial de 1 V, la zona de evolución de oxígeno se lleva a cabo a 2.3 V, la reducción de los óxidos de Pt comienza a aprox. a - 0.17V en dirección hacia potenciales anódicos, las zonas de adsorción y desorción de H<sub>2</sub> no se aprecian claramente, y la evolución de H<sub>2</sub> se lleva a cabo a -1.9 V .

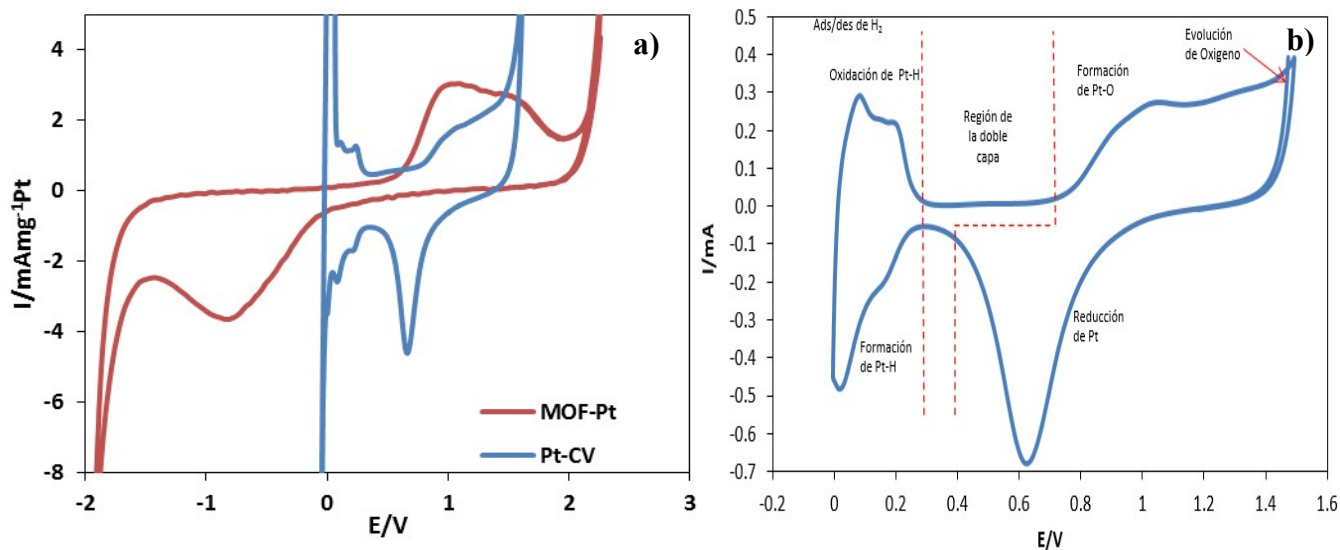


Figura 5.14 a) Voltamperogramas cíclicos del MOF-Pt sintetizado vía microondas y Pt-CV y b) Voltamperograma de Pt-CV donde se identificas las zonas características de la presencia del Pt saturado con N<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M. Velocidad de barrido 50s<sup>-1</sup>.

En la Figura 5.15 se aprecian los voltamperogramas de las etapas de síntesis de la formación del MOF-Pt, en esta figura se aprecian los cambios de una manera más clara, como se comentó previamente a pesar de que el MOF presenta las zonas asociadas a la presencia del Pt, más

adelante a través de la técnica de Electrodo de Disco Rotatorio se evaluará su desempeño del MOF-Pt para catalizar la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO).

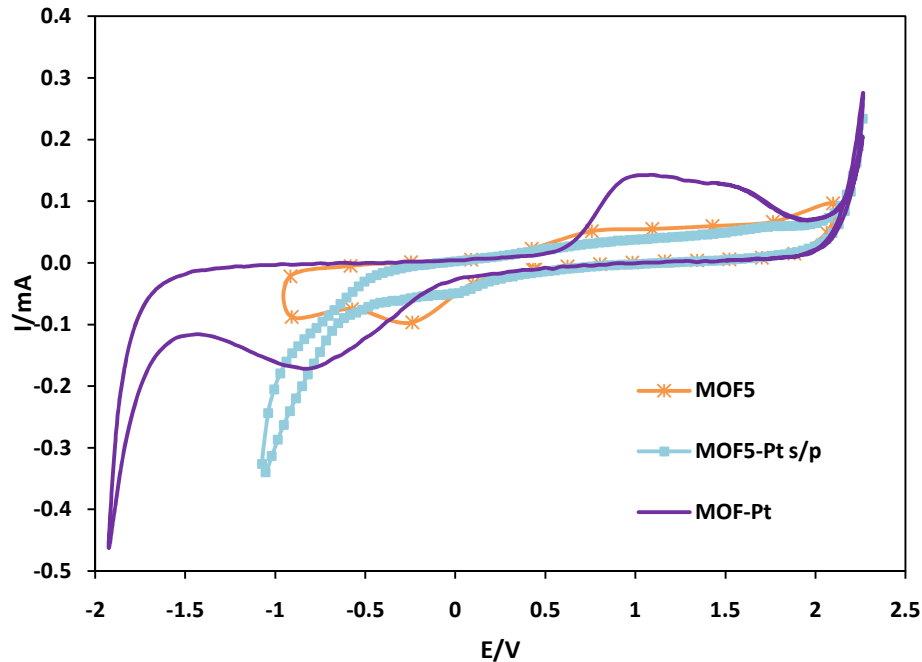


Figura 5.15 Comparación de los Voltamperogramas cíclicos de cada una de las etapas de síntesis del MOF, MOF-Pt s/p y MOF-Pt saturado con  $N_2$  sintetizado vía microondas en  $H_2SO_4$  0.5 M. Velocidad de barrido  $50s^{-1}$ .

### 5.2.1.2 ELECTRODO DISCO ROTATORIO

En la Figura 5.16 se muestra la comparación de las curvas de polarización de las síntesis de los MOF 1-5 (las mismas que se muestran el Figura 5.11) en comparación con el CV obtenidas mediante EDR, con la finalidad de comparar su respuesta electroactiva para la RRO, las curvas fueron obtenidas en una ventana de potencial de 0.75 a -0.02V. En la Figura no se muestra que los materiales tengan alguna actividad electroquímica para la RRO por lo que las zonas (cinética, mixta o difusional) mencionadas en la teoría no están definidas, respecto a la reproducibilidad que se mostró en la Figura 5.12 de las síntesis denominadas MOF3-5, en este caso las curvas de polarización son ligeramente diferentes, lo anterior podría ser atribuido a la actividad propia del material.

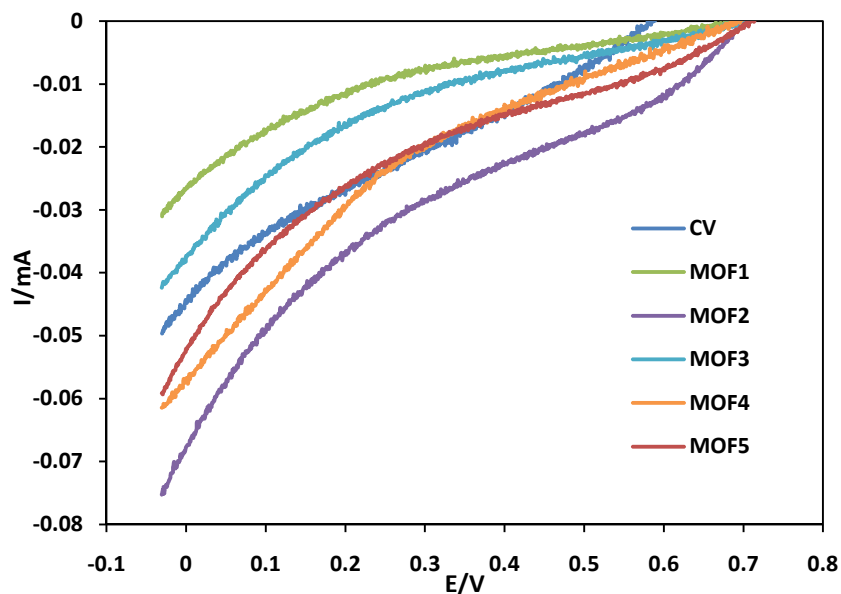


Figura 5.16 Comparación de las curvas de polarización obtenidas por EDRs de 5 síntesis del MOF y CV saturado con  $O_2$  sintetizado vía microondas en  $H_2SO_4$  0.5 M. Velocidad de barrido  $50s^{-1}$ .

En la Figura 5.17 se muestran las curvas de polarización obtenidas a través de la técnica de EDR para síntesis del MO 3-5 en la siguiente etapa de síntesis donde se le agregó el Pt, la ventana de potencial va desde 0.7 a -0.08 V que corresponde a la ventana en la que aparece la reducción de los óxidos de Pt en la Figura 5.13 y por ende bajo las condiciones necesarias en dicha zona se lleva a cabo la RRO, la zona cinética comienza aprox a 0.7 V seguida de la zona mixta y en la ventana de potencia evaluada para la RRO no se alcanza a presentar la zona difusional, la síntesis denominada MOF 3 s/p alcanzó una corriente límite máxima de  $0.9 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ Pt}$  mientras que el resto de las síntesis comparadas tienen una corriente similar de  $1.2 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ Pt}$ .



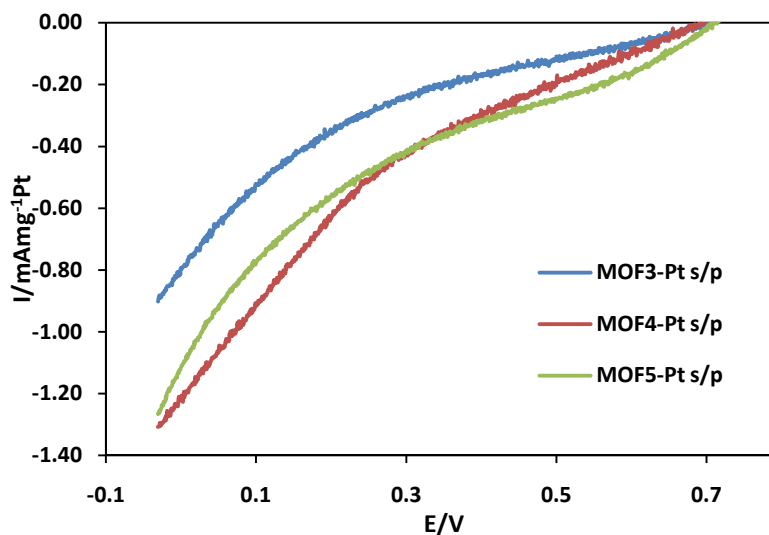


Figura 5.17 Comparación de las curvas de polarización obtenidas por EDRs de 3 síntesis del MOF s/p y CV saturado con  $O_2$  sintetizado vía microondas en  $H_2SO_4$  0.5 M. Velocidad de barrido  $50s^{-1}$ .

En la Figura 5.18 se muestra la comparación de las curvas de polarización del Pt-CV y MOF-Pt obtenidas en una ventana de potencial desde 0.95 a -0.6V, en principio se resalta que en ambas curvas de polarización se muestran las tres zonas mencionadas previamente en la teoría (cinética, mixta y difusional), en el caso de la curva del Pt-CV la zona cinética comienza aprox. 0.9V y rápidamente da paso a la zona mixta (0.8-0.6V aprox.) y posteriormente la zona difusional (0.6-0.4) se presentan, la RRO sobre Pt-CV es catalizada rápidamente, presenta un menor sobrepotencial con el MOF-Pt y una corriente límite de  $1.5 \text{ mA mg}^{-1} \text{ Pt}$ . Por otro lado la curva correspondiente al MOF-Pt se observa que la zona cinética es más amplia comparada con el Pt-CV comenzando en 0.9 V a -0.05V lo que implica que RRO es catalizada lentamente, la zona mixta se presenta desde -0.05 a -0.4V y finalmente la zona difusional va de -0.4 -0.6V alcanzándose una corriente límite de  $3.2 \text{ mA mg}^{-1} \text{ Pt}$ , si se comparan los potenciales necesarios para producir determinada cantidad de corriente ( $1 \text{ mA mg}^{-1} \text{ Pt}$ ) es posible apreciar que a dicho valor de corriente el potencial necesario es de 0.75V en el Pt-CV prácticamente la zona mixta ya está por terminar y se encuentra muy próximo el inicio de la zona difusional, por otro lado en el caso de MOF-Pt para el mismo valor de corriente se requiere de -0.08V y se encuentra casi al inicio de la zona mixta por lo que nuevamente se confirma lo que se mencionaba previamente

que la RRO es menos reversible cuando se utiliza el MOF-Pt con respecto al Pt-CV, sin embargo se tendría que evaluar lo más conveniente ya que en el caso de Pt-CV la carga catalítica utilizada fue de 0.22mg de Pt en cada alícuota que se deposita sobre el electrodo, mientras que para el caso del MOF-Pt la carga catalítica por alícuota fue de 0.047 mg Pt casi 4.5 veces menos carga catalítica que en el Pt-CV proporcionando al menos el doble de corriente para la RRO.

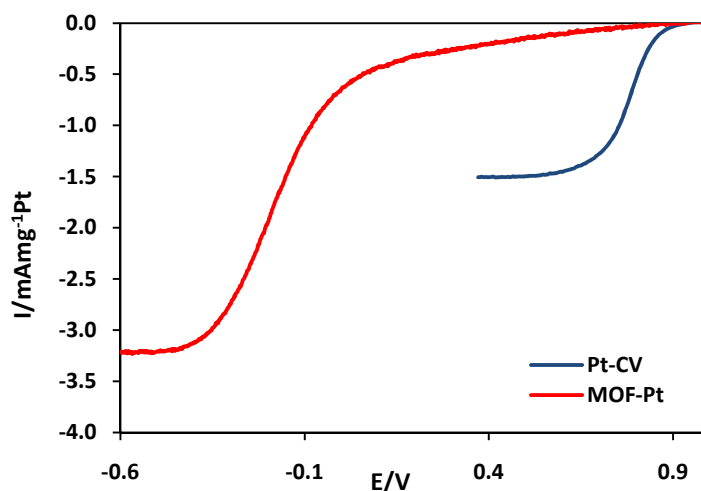


Figura 5.18 EDRs del MOF-Pt y Pt-CV saturado con  $O_2$  sintetizado vía microondas en  $H_2SO_4$  0.5 M. Velocidad de barrido  $50s^{-1}$ .

## 5.2.2 SEGUNDA PARTE EXPERIMENTAL DE LA CARACTERIZACIÓN (Con lixiviación del Al y mejoras en el proceso de pirolizado)

En la información previa se demostró el MOF-Pt presenta actividad electroquímica para la RRO, sin embargo, se realizaron mejoras en el proceso de síntesis en la etapa de pirolizado se trató de asegurar el sellado de las conexiones para garantizar la atmósfera de argón y una vez pirolizado el MOF-Pt se procedió a realizar una lixiviación del Al lo anterior tuvo la intención de mejorar la actividad del material. A continuación se presenta la caracterización del MOF-Pt con los cambios realizados.

### 5.2.2.1 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

En la Figura 5.19 se muestra el voltamperograma cíclico del MOF-Pt al que se le realizaron los cambios en la síntesis previamente mencionados, se muestra el voltamperograma en presencia de  $N_2$  que permite conocer el comportamiento electroquímico del MOF-Pt como lo muestra la

Figura 5.14 b), cuando se satura con O<sub>2</sub> se observa que hay un cambio en la zona donde se lleva a cabo la RRO cercano a -0.01 V lo que implica que el material presenta actividad electroquímica para la reacción.

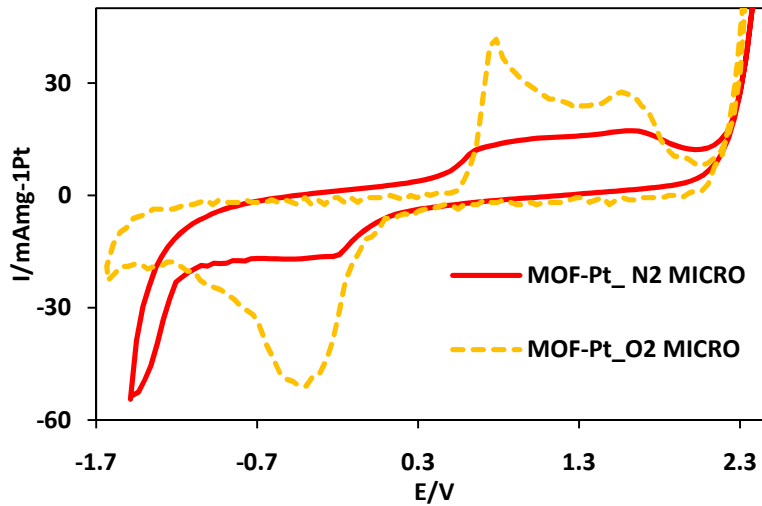


Figura 5.19 Comparación de los Voltamperogramas cíclicos del MOF-Pt saturado con N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> sintetizado vía microondas y mejoras en el proceso de síntesis en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M. Velocidad de barrido 50s<sup>-1</sup>.

### 5.2.2.2 ELECTRODO DISCO ROTARORIO

En la Figura 5.20 se muestra la comparación de las curvas de polarización del Pt-CV a distintas velocidades de rotación obtenidas en una ventana de potencial desde 1.1 a -0.5V, en principio se resalta que en ambas curvas de polarización se muestran las tres zonas mencionadas previamente en la teoría (cinética, mixta y difusional), la zona cinética comienza aprox. 1.1V y rápidamente da paso a la zona mixta (0.9-0.1V aprox.) y posteriormente la zona difusional (-0.1 a -0.5 V) y una corriente límite de 11.5 mA/mg<sup>-1</sup>Pt, si se compara con la Figura 5.18 presente un sobrepotencial similar al MOF-Pt sin haber sufrido cambios mencionados previamente en la síntesis y es obviamente mayor que el Pt-CV, sin embargo la corriente obtenida en la Figura 5.20 es tres veces más grande que el valor obtenido en la Figura 5.18 con respecto al Pt-MOF y casi 7 veces mayor que el Pt.CV. Lo que sugiere que los cambios realizados en el proceso de síntesis tuvieron un impacto positivo en la actividad electroquímica de MOF-Pt, sin embargo el sobrepotencial que presenta para la RRO sigue siendo un área de oportunidad. Se sugiere que

con el proceso de lixiviación fue posible retirar una cantidad importante del Al dejando al Pt más expuesto para catalizar la RRO, en consistencia con el análisis de EDS de las micrografías (Figura 5.10 y Tabla 5.3) mostradas previamente se aprecia una disminución del contenido de Al al final del proceso de síntesis, sin embargo no se alcanza a lixiviar completamente.

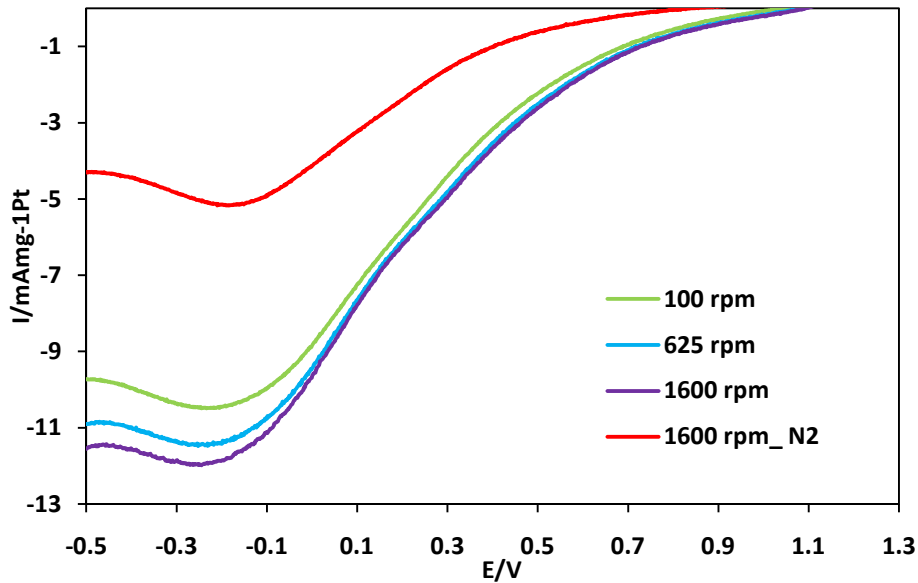


Figura 5.20 Comparación de las curvas de polarización obtenidas por EDRs de MOF-Pt saturado con  $O_2$  sintetizado vía microondas y mejoras en el proceso de síntesis en  $H_2SO_4$  0.5 M. Velocidad de barrido  $50s^{-1}$ .

### 5.2.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL MOF-Pt UTILIZANDO UN ELECTROLITO BÁSICO.

En diferente bibliografía se muestra el uso de los MOF en medio básicos (KOH, NaOH) para diferentes reacciones, en el caso de las CC se busca mayor afinidad química de electrolito - MOF y una reducción del sobrepotencial con respecto al Pt-CV[32], [44], [45], [52]–[54], sin embargo en el caso de las celdas de combustible para la RRO, en la Figura 5.21 se muestra el voltamperograma del MOF-Pt en presencia y ausencia de oxígeno y no es posible observar en la figura el voltamperograma que se atribuye a la presencia del Pt, por lo que se descartó el uso de medios básicos como electrolitos para futuras pruebas.

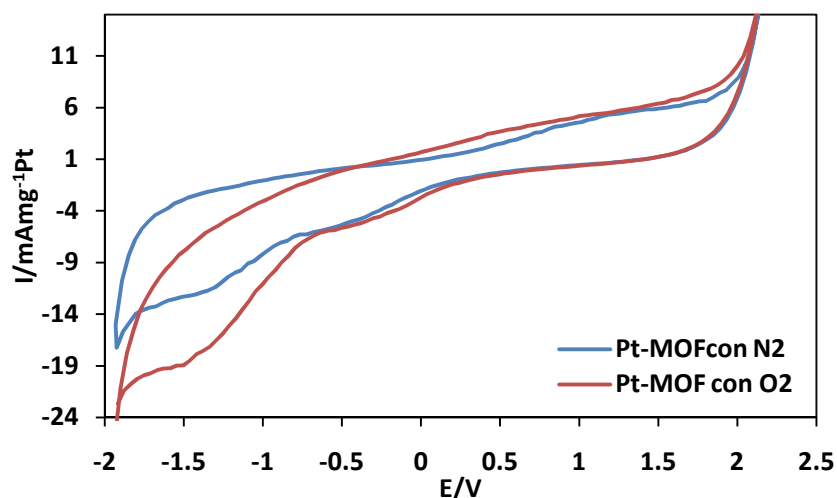


Figura 5.21 Comparación de los Voltamperogramas cíclicos del MOF-Pt saturado con  $N_2$  y  $O_2$  sintetizado vía microondas en KOH 0.5 M. Velocidad de barrido  $50s^{-1}$ .

#### 5.2.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL MOF-Pt LIXIVIADO CON HCl.

Previamente se mencionó que posterior al proceso de síntesis se realizó la lixiviación de Al con la finalidad de mejorar la actividad electroquímica del Pt, y como parte de dicha mejora se probó hacer la lixiviación del Al con HCl, a pesar de que se corre el riesgo de lixiviar también el Pt, en la Figura 5.22 a) se muestran los voltamperogramas del MOF-Pt sintetizados vía microondas lixiviados con HCl, en la figura es posible apreciar que el voltamperograma es el que corresponde a la presencia del Pt descrito previamente, sin embargo cuando el electrolito es saturado con oxígeno para evaluar la RRO no se aprecian cambios en el voltamperograma asociados a dicha reacción; por otro lado en la Figura 5.22 b) se muestran las curvas de polarización obtenidas mediante EDR en una ventana de potencia de 0.8 V a -1.3 V para el mismo material que confirman que el material no presenta la actividad electroquímica deseada para la RRO teniendo un ligero cambio en la densidad de corriente cuando el electrodo aumenta las rpm (revoluciones por minuto) y comparada dicha respuesta con las Figura 5.20, la lixiviación del material con HCl no aporta una mejora a la actividad electroquímica del material.

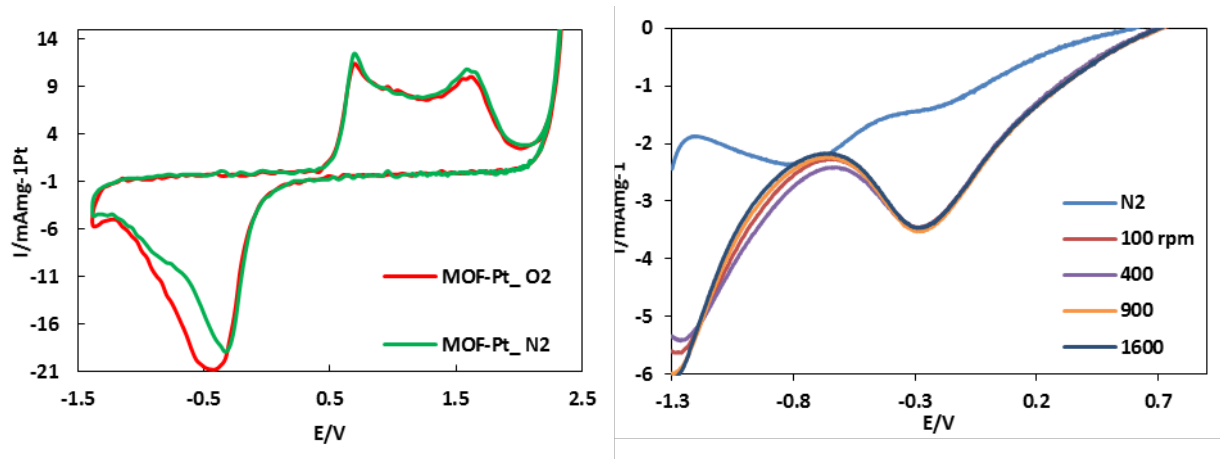


Figura 5.22 a) Comparación de los Voltamperogramas cíclicos del MOF-Pt saturado con  $N_2$  y  $O_2$ , b) Comparación de las curvas de polarización obtenidas por EDRs de MOF-Pt saturado con  $O_2$  sintetizado vía microondas y lixiviados con HCl, en  $H_2SO_4$  0.5 M. Velocidad de barrido  $50s^{-1}$ .

### 5.2.5 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL MOF-Pt EN MEDIO BÁSICO PARA LA OXIDACIÓN DEL METANOL

Adicionalmente a la información presentada previamente se decidió probar como una alternativa del uso del MOF-Pt en celdas de combustible de metanol directo en la reacción de oxidación de alcoholes. En diferentes estudios se ha presentado que el Pt tiene actividad catalítica para reacciones de electro-oxidación de interés en las celdas de combustible a temperatura ambiente, siendo alcoholes de cadena corta como metanol y etanol los más utilizados en las CC[128]–[131]. A continuación en la Figura 5.23 a) se presentan los voltamperogramas obtenidos para la oxidación de metanol en un medio básico de KOH 0.5 M con una ventana de potencial que va de 0.1 V a 2.4 V asociados al MOF-Pt en consistencia con la información presentada previamente, y el cambio en el comportamiento del voltamperograma con la adición de metanol y se compara con el voltamperograma de la Figura 5.23 b) que muestra el voltamperograma asociado a la oxidación de alcohol utilizando el Pt/carbón como catalizador se aprecian los picos característicos de la oxidación del alcohol en sentido catódico (0.4 a 0.9 V) y anódico (0.7 a 0.4

V). Si se comparan los voltamperogramas de ambas figuras, en principio el MOF-Pt tiene una ventana de potencial más amplia, lo que implica que la reacción de oxidación de alcohol es más irreversible comparada cuando solo se usa Pt/carbón, por otro lado el voltamperograma del MOF-Pt solo con electrolito (KOH) en su forma es similar al del blanco (línea delgada) de la Figura 5.23 b), sin embargo cuando al MOF-Pt se le añade metanol, no es posible apreciar los picos asociados a la oxidación de metanol, solo es posible apreciar los picos asociados a la formación de óxidos de Pt aprox a 1.8V y la reducción de los óxidos formados a 0.65 V, y conforme se adiciona el metanol el comportamiento electroquímico cambia posiblemente asociado a uno de los principales problemas del uso del Pt para la oxidación de alcoholes, ya que son dos reacciones las que predominan: la velocidad de transporte de oxígeno y la cantidad de oxígeno presente en la superficie del catalizador tiene una gran influencia en el comportamiento del catalizador desactivándolo, dicha desactivación es un problema importante para el Pt evitando su uso a gran escala en procesos de química fina o en particular en la reacción mencionada. Por lo que el MOF-Pt no es una alternativa para su uso en esta reacción.

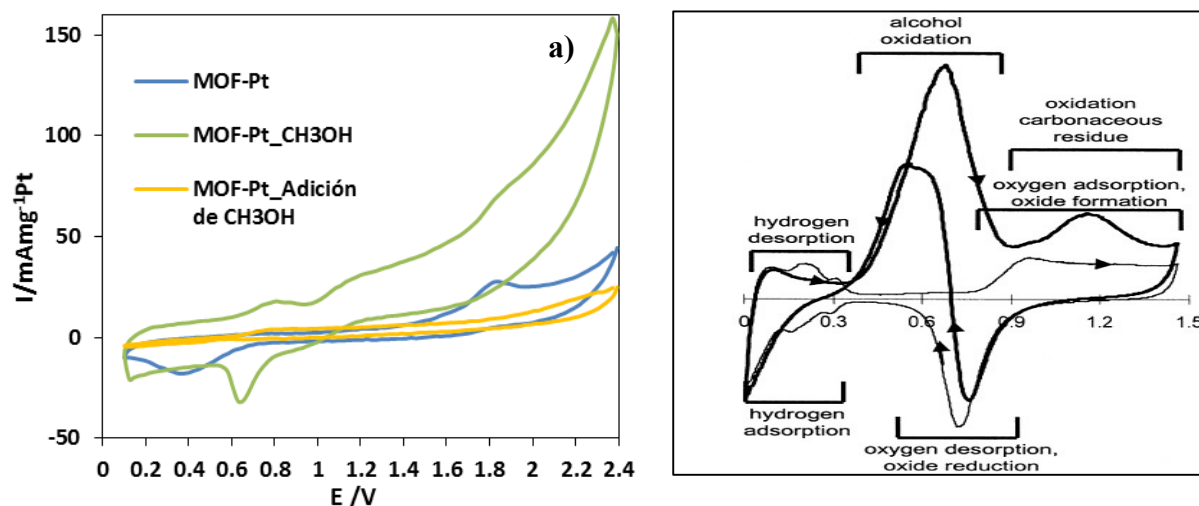


Figura 5.23 a) Voltamperogramas del MOF-Pt saturado en  $N_2$  en KOH 0.5 M para la oxidación de metanol ( $CH_3OH$ ), velocidad de barrido  $50s^{-1}$ ; b) Voltmperograma cíclico en un rango de 0.03–1.46 V, velocidad de barrido 5 mV/s a  $40^{\circ}C$ . Potencial en eje de las x en V, y densidad de corriente en eje y en  $mA/cm^2$  [132].

### 5.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL MOF-Ru VÍA MICROONDAS

#### 5.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

En la Figura 5.24 se muestran los diagramas de rayos X del MOF- Ru pirolizado y Ru, en los diagramas es posible apreciar los picos de difracción observados en  $2\theta = 38.44^\circ, 42.21^\circ, 44.08^\circ, 58.41^\circ, 69.53^\circ, 78.48^\circ$  son atribuidos a los planos cristalinos del Ru (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3). Los picos de difracción son amplios lo que sugiere la formación de cristales pequeños de Ru[133]. El promedio del tamaño de cristal fue calculado del pico del MOF-Ru correspondiente al plano cristalino (1 0 1) usando la ecuación de Scherrer previamente mencionada obteniéndose un valor de 1.8 nm que corresponde al tamaño de cristal para el MOF-Ru.

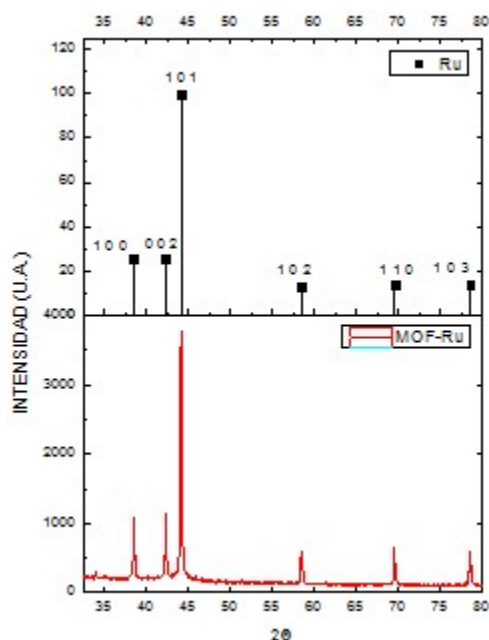


Figura 5.24. Diagramas de XRD para el MOF-Ru

#### 5.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET) Y ANÁLISIS QUÍMICO POR EDS

En la información previa se ha mencionado que la síntesis del material vía microondas presentaba varias ventajas respecto a realizar la síntesis vía solvotérmica es por ello que se probó una alternativa al uso del Pt como catalizador para la RRO, eligiendo al Ru por ser un material que se ha demostrado su actividad electroquímica para catalizar dicha reacción[10], [134]–[137], sin embargo, en este caso será la adición sobre la matriz del MOF[138]–[140]. En



este caso se realizó la síntesis del MOF como se describió previamente y una vez que estaba el MOF se adicionó un precursor de Ru, en este contexto en la Figura 5.25 se presenta las micrografías de TEM para el MOF- Ru previo al proceso de pirolizado en distintas ampliaciones de 10 nm y 0.5  $\mu\text{m}$  apreciándose partículas finas en consistencia con el tamaño de partícula determinado a partir de los XRD, en la micrografía de 0.5  $\mu\text{m}$  se precian aglomerados con tamaños de relativamente más pequeños que la escala, pero en procesos posteriores de la síntesis éstos van a cambiar.

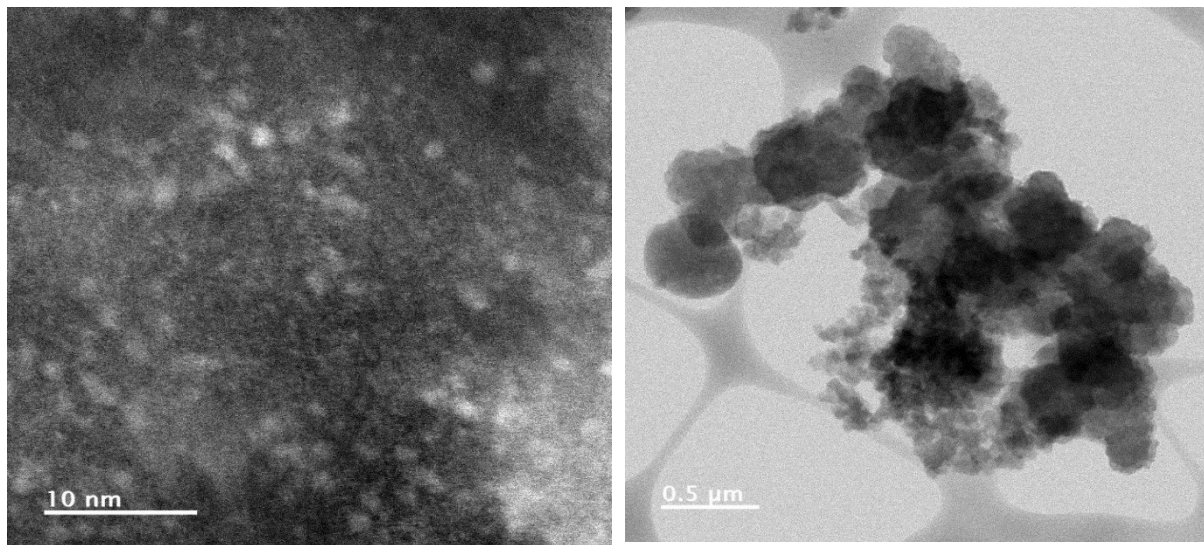


Figura 5.25 Micrografía de TEM para el MOF-Ru sin pirolizar en distintas ampliaciones de escala (10 nm y 0.5  $\mu\text{m}$ ).

En la Figura 5.26 se muestran las micrografías de TEM para el MOF-Ru una vez que se pirolizó y lixivió el Al en distintas ampliaciones 20 nm y 0.5  $\mu\text{m}$ , lo que se observa es que la morfología de la micrografía de menor escala (20 nm) prácticamente se conserva similar con respecto la Figura 5.25 de menor escala (10nm), se aprecia un material esférico con tamaño de partícula pequeño (más adelante se abordará el tema) mientras que en la micrografía con la escala de 0.5 $\mu\text{m}$  se observa una dispersión del material aglomerado con algunos espacios más oscuros , éstos son asociados a la acumulación de material en esos espacios.

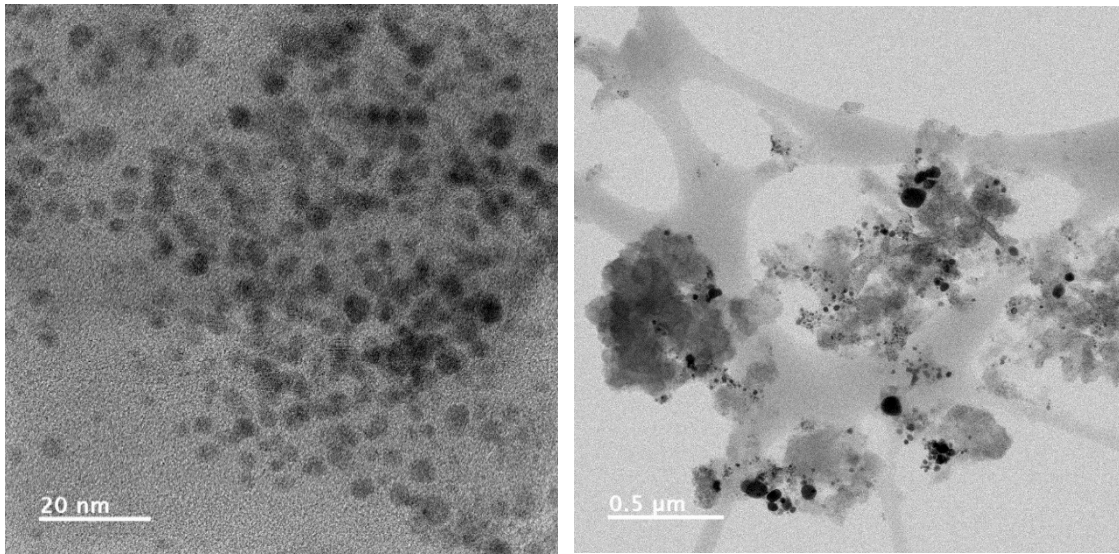


Figura 5.26 Micrografía de TEM para el MOF-Ru pirolizado y lixiviado en distintas ampliaciones de escala (20 nm y 0.5 μm)

En la Figura 5.27 se muestra la secuencia de las micrografías de las diferentes etapas de la síntesis del MOF-Ru, se aprecia diferentes las diferentes etapas de síntesis, en la Figura 5.27 se muestra la micrografía del MOF, donde al igual que en descripciones anteriores es un material de partículas finas, el cual no cambia la morfología con la adición del Ru (Figura 5.27 b) y finalmente en la Figura 5.27 c) se muestra al MOF-Ru pirolizado y lixiviado en el que la morfología cambia a aglomerados asociados a la formación del carbón.

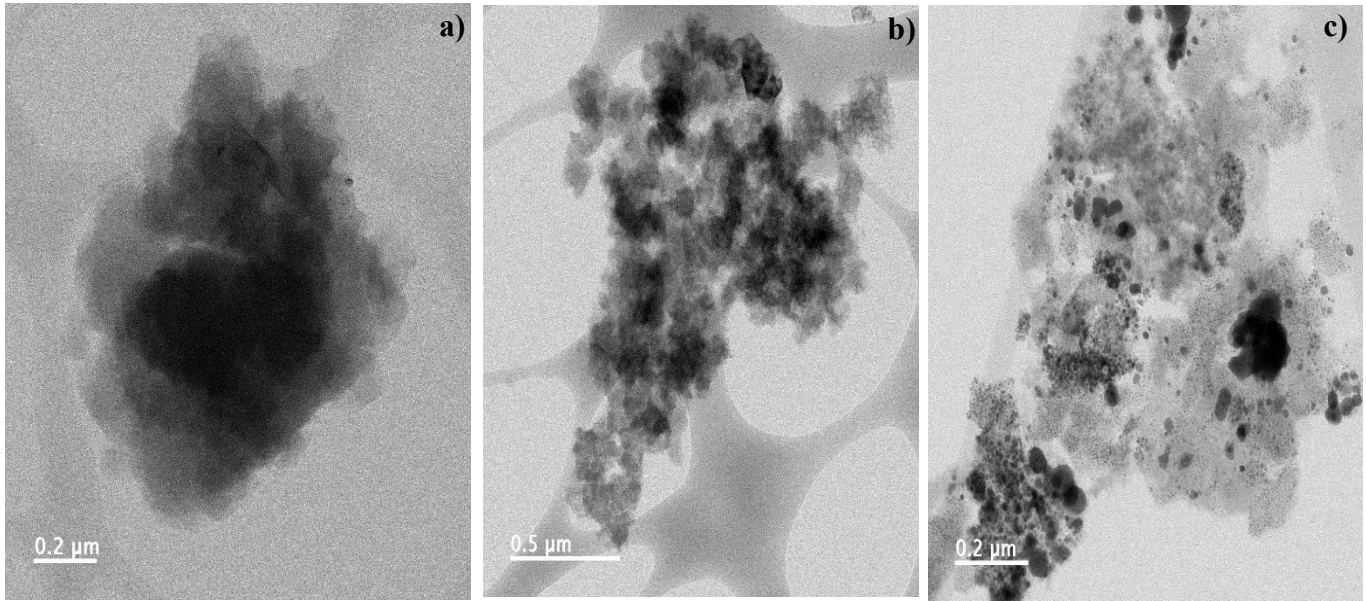
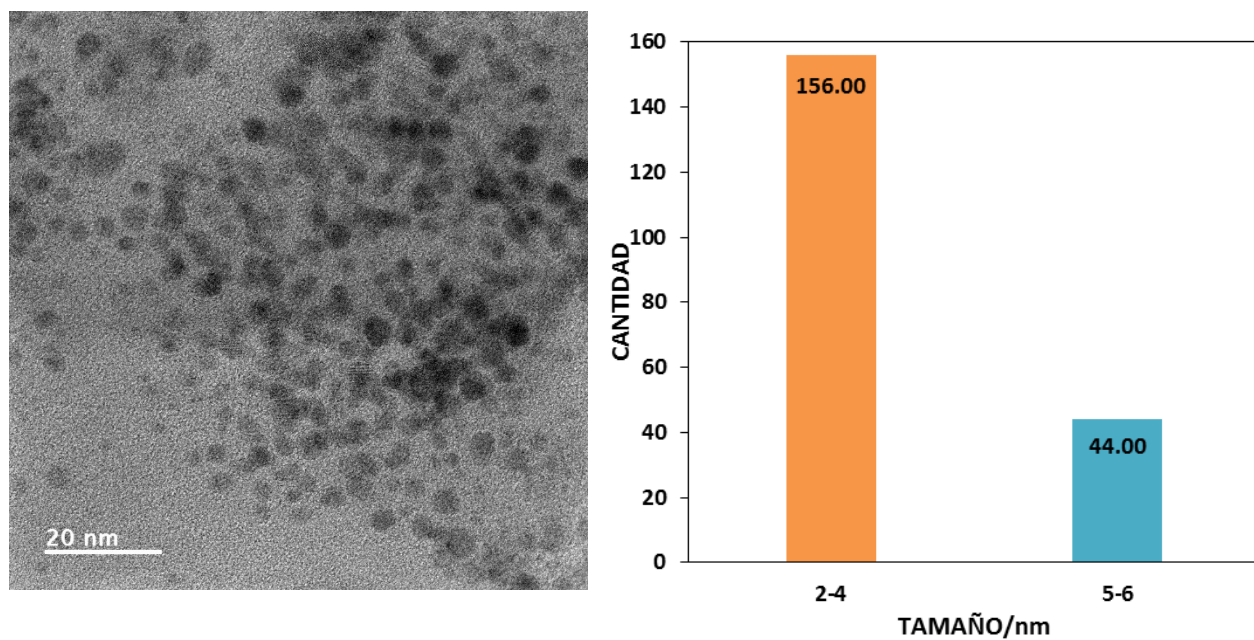


Figura 5.27 Micrografía de TEM para el MOF-Ru a) MOF, b) MOF-Ru sin pirolizar y c) MOF-Ru pirolizado sintetizados vía microondas

En la Figura 5.28 se aprecia el histograma obtenido a partir de la micrografía ubicada a la izquierda del histograma, en la cual el tamaño de partícula predominante es de 2-4 nm, un tamaño ligeramente más pequeño que el MOF-Pt obtenido por la misma vía de síntesis. Se muestra material particulado de forma esférica y uniforme, el tamaño obtenido es similar que el obtenido por XRD (1.8nm), si bien el tamaño de partícula se relaciona con mayores valores de área superficial (que se discutirá más adelante) no necesariamente se relaciona con la actividad electrocatalítica del material.



5.28 Micrografía de TEM del MOF-Ru y su respectivo histograma de distribución de tamaño de partícula. Sintetizado vía microondas MOF-Ru N=200.

La composición del material sintetizado se realizó a través de análisis de EDS como se muestra en la Figura 5.6, la micrografía muestra dos zonas que fueron analizadas para determinar la composición química del MOF-Ru sin pirolizar. En la Tabla 5.6 se aprecia la composición en % atómico de dichas zonas así como el % atómico utilizado para hacer la síntesis.

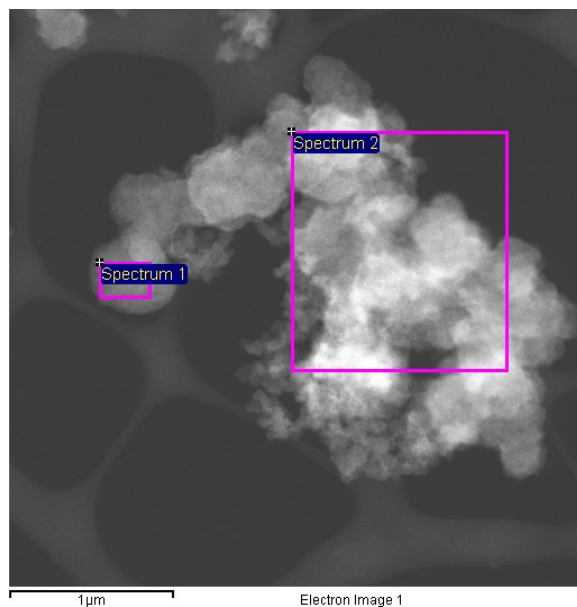


Figura 5.29 Micrografía de TEM donde se muestran las zonas utilizadas para el análisis de EDS del MOF-Ru sin pirolizar sintetizado vía microondas.

En la tabla 5.6 se muestran los resultados de los porcentajes atómicos de los obtenidos de las zonas identificada en la Figura 5.29, básicamente se tiene la presencia de elementos del MOF y del precursor de Ru, donde el C se encuentra en mayor proporción atómica seguido del O, Al y finalmente el Ru, sin embargo, en esta etapa es relevante confirmarla presencia de los elementos y validar cuánta es la proporcionalidad que se preserva cuando se hace el pirolizado y lixiviado.

Tabla 5.6 Resultados de EDS para las zonas ubicadas en la micrografía de la Figura 5.29

Elemento /Espectro	Spectrum 1	Spectrum 2
	%Atómico	
<b>C</b>	64.74	62.78
<b>O</b>	27.8	29.56
<b>Al</b>	6.5	6.19
<b>Ru</b>	0.97	1.16

En la Figura 5.30 se muestra la micrografía de TEM donde se analizó en las 3 zonas que aparecen en la figura el análisis de EDS de la etapa de síntesis final del MOF-Ru pirolizado y lixiviado. Mientras que en la Tabla 5.7 se muestran los resultados del % atómico y teórico de la carga catalítica identificada de los dichas zonas.

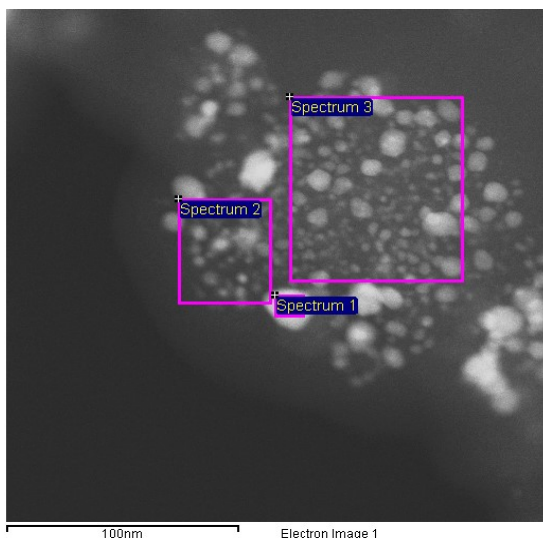


Figura 5.30 Micrografía de TEM donde se muestran las zonas utilizadas para el análisis de EDS del MOF-Ru sintetizado vía microondas.

En la Tabla 5.7 se muestran los resultados del % atómico resultante de los elementos presentes en las zonas mostradas en la Figura 5.30 así como el % atómico y en peso teórico calculado a partir de los pesos de los precursores utilizados en cada etapa de síntesis. Por un lado si se comparan los resultados de las zonas analizadas de la Tabla 5.1 que corresponde al MOF donde claramente está la presencia de todos los elementos del precursor del MOF (Cl, O, C y Al) mientras que en la Tabla 5.7 solo muestra la presencia de C, O y Ru, en este caso (MOF-Ru pirolizado y lixiviado) la presencia del O podría representar una interferencia en la actividad electroquímica del material enmascarando la actividad del Ru para la RRO. Por otro lado el contenido de C aumentó comparando con el % atómico de la tabla 5.6 que muestra los valores de la etapa de síntesis previa al pirolizado respecto a la Tabla 5.7. A diferencia del MOF-Pt en las zonas analizadas en la Figura 5.30 no se presenta Al lo que podría representar una mejorar en la actividad electroquímica para la RRO. Respecto a los % teóricos calculados para el caso del C y O el % atómico disminuye ligeramente al final de la síntesis, el caso del Ce se podría sugerir que

durante el proceso de pirolizado se perdió C en forma de CO<sub>2</sub>, posiblemente asociado a que la atmósfera de argón no se concretó adecuadamente y sería la misma razón por la que sigue habiendo presencia de O, aún y cuando solo debía de haber Ru y C en ésta última etapa de síntesis.

Tabla 5.7 Resultados de EDS para las zonas ubicadas en la micrografía de la Figura 5.30

Elemento /Espectro	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3	Teórico	
	% atómico			% en peso	% atómico
<b>C</b>	93.22	96.0	91.11	15.70	20.3
<b>O</b>	4.32	2.81	7.44	35.43	34.3
<b>Ru</b>	1.67	0.36	0.50	30.59	4.87

### 5.3.3. DETERMINACIÓN ÁREA SUPERFICIAL (BET)

Se determinó el área superficial de acuerdo al procedimiento descrito en la metodología, a continuación en la Tabla 5.8 se muestran los valores obtenidos asociados al área superficial del MOF-Ru. Como es posible apreciar el área superficial se incrementa conforme avanzan las etapas de formación del material, teniendo un ligero incremento de inicio a fin, sin embargo se esperaría áreas superficiales más grandes por la presencia del C, como los muestra el valor obtenido para el complejo de Ru soportado sobre el MOF 253 también mostrado en la tabla siendo dos órdenes de magnitud del valor obtenido en el presente trabajos, sin embargo, en la micrografías presentadas previamente se observa un material con partículas pequeñas, sin embargo el efecto provocado por la temperatura de calcinación favorece la coalescencia de nanopartículas teniendo como resultado un aumento en el tamaño y una disminución del área superficial [1].

Tabla 5.8 Área superficial del MOF-Ru en sus diferentes etapas de síntesis.

ETAPA DE SÍNTESIS DEL MOF -Ru	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Ref
MOF 253	81.2	Este estudio
MOF -Ru sin pirolizar	93.3	Este estudio
MOF-Ru	102.4	Este estudio
MOF-253-Ru(CO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1085	[133]
MOF-253-Ru7	1202	[141]

#### 5.3.4. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

La conductividad eléctrica fue evaluada de acuerdo al procedimiento mencionado previamente, los valores de conductividad se muestran en la Tabla 5.9 en cada una de las etapas de síntesis. EL MOF-Ru presenta una conductividad un orden de magnitud más grande que el MOF-Pt lo que puede reflejarse en una mejora en la actividad electrocatalítica del material más pequeño que el Pt-CV.

Tabla 5.9 Conductividad de MOF-Pt en sus diferentes etapas de síntesis.

ETAPA DE SÍNTESIS DEL MOF -Ru	Scm <sup>-1</sup>	Ref
MOF 253	3.2E-4	Este estudio
MOF -Ru	843.38	Este estudio
Pt-CV	220	[112]

### 5.4 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL MOF-Ru SINTETIZADO VÍA MICROONDAS EN MEDIA CELDA

#### 5.4.1. VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

En la Figura 5.31 se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos del MOF- Ru sin pirolizar en una ventana de potencial que vá desde -1.1 a 2.1 V, se muestran los voltamperogramas del material en presencia de N<sub>2</sub> para conocer cuál es el comportamiento y la ventana de potencial que posee y al saturar con O<sub>2</sub> es posible observar si presenta actividad electroquímica para la RRO y en este caso el comportamiento del material es el mismo con y sin O<sub>2</sub>. Lo que puede ser atribuido a que el catalizador (Ru) no se encuentra accesible para catalizar la reacción.



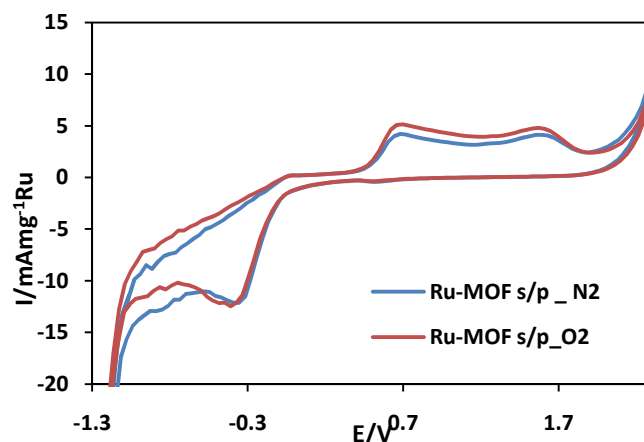


Figura 5.31 Voltamperograma cíclico del MOF-Ru sintetizado vía solvotérmica en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M, saturado de N<sub>2</sub>. Velocidad de barrido 50s<sup>-1</sup>.

En la Figura 5.32 se muestra la comparación de los voltamperogramas del MOF-Ru sin pirolizar y MOF-Ru pirolizado y lixiviado saturado con N<sub>2</sub> en una ventana de potencial que va desde -1.1 a 2.3 V, que es una ventana amplia igual que la presentada por el MOF-Pt, lo que nuevamente puede ser atribuido a la estructura obtenida por el pirolizado del MOF. Se observa un cambio significativo del MOF-Ru cuando ya fue pirolizado y lixiviado observándose la formación óxidos de rutenio aprox a 0.6 V y 1.5V la reducción de los óxidos a prox -0.3 V, la evolución de O<sub>2</sub> se presenta a 2.3 V y la evolución de H<sub>2</sub> a -1.6 V. La actividad electroquímica para la RRO se demostrará con la aplicación de la técnica de EDR.

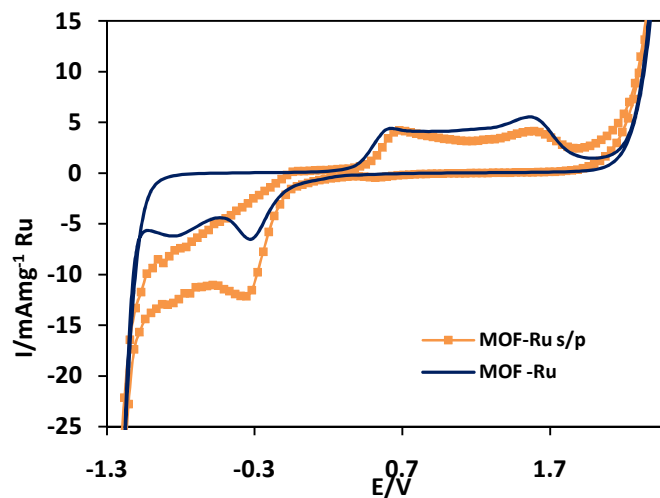


Figura 3.32 Voltamperograma cíclico del MOF-Ru sintetizado vía microondas en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M, saturado de  $\text{N}_2$ . Velocidad de barrido  $50\text{s}^{-1}$ .

En la Figura 5.33 se muestra la comparación de los voltamperogramas del MOF-Ru pirolizado y lixiviado saturado con  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  en una ventana de potencial que va desde -1.1 a 2.3 V lo que implica que la reacción es muy irreversible y por lo tanto lenta, se observa un cambio significativo del MOF-Ru cuando la solución electrolítica es saturada con  $\text{O}_2$  obteniéndose un incremento en la corriente obtenida, observándose la formación óxidos de rutenio aprox a 0.6 V y 1.5V la reducción de los óxidos a prox -0.3 V, la evolución de  $\text{O}_2$  se presenta a 2.3 V y la evolución de  $\text{H}_2$  a -1.6 V. Con el incremento en la corriente no es una prueba de la actividad electroquímica de que el MOF-Ru presente actividad para la RRO, sin embargo al aplicar la técnica de EDR se podrá evaluar su desempeño.

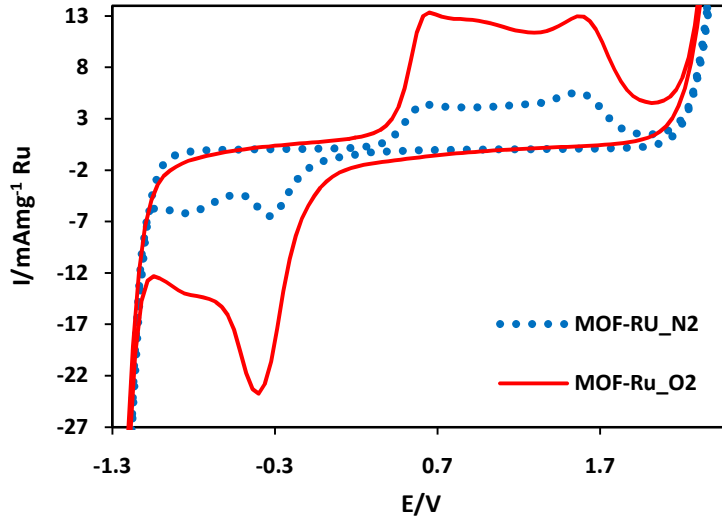


Figura 5.33 Voltamperograma cíclico del MOF-Ru sintetizado vía microondas en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M, saturado con  $\text{O}_2$   $\text{N}_2$ . Velocidad de barrido  $50\text{s}^{-1}$ .

#### 5.4.2 ELECTRODO DISCO ROTATORIO

En la Figura 5.34 se muestran las curvas de polarización obtenidas para MOF-Ru a distintas velocidades de rotación obtenidas en una ventana de potencial desde 1.3 a -0.5V, en principio se observan que las curvas de polarización tienen las tres zonas mencionadas previamente en la teoría (cinética, mixta y difusional), la zona cinética comienza a aprox. 1.1V y rápidamente da paso a la zona mixta (0.9-0V aprox.) y posteriormente la zona difusional (-0.0 a -0.5 V) y una corriente límite de  $5.2 \text{ mA mg}^{-1}\text{Ru}$ , presenta un sobrepotencial similar al MOF-.Pt pero la mitad de la corriente límite obtenida para éste. Sin embargo el sobrepotencial que presenta para la RRO sigue siendo un área de oportunidad.

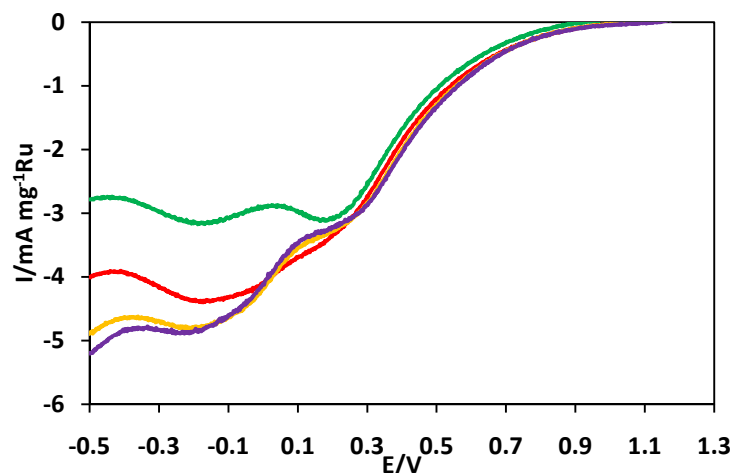


Figura 5.34 Comparación de las curvas de polarización obtenidas por EDR de MOF-Ru saturado con  $O_2$  sintetizado vía microondas en  $H_2SO_4$  0.5 M. Velocidad de barrido  $50s^{-1}$ .

## 5.5 CONCLUSIONES PARCIALES

EL proceso de síntesis vía microondas aplicado para obtener el MOF-Pt y MOF-Ru permitió obtener materiales electrocatalíticos con tamaño de partícula pequeño del orden de nanómetros siendo de 2-4 nm para el MOF-Ru y de 8-12 nm para el MOF-Pt, ambos materiales presentaron actividad electroquímica para la RRO con una ventana de potencial muy amplia comparada con la obtenida por PT-CV lo que implica que en ambos materiales las reacciones son más irreversibles y por lo tanto lentas, sin embargo, para ambos materiales presenta la ventaja de que se puedan llevar a cabo otras reacciones dentro del rango de potencial que abarca dicha ventana. Respecto al proceso de síntesis se tuvieron mejoras durante el proceso y al realizarlas la actividad electrocatalítica del material mejoró incrementando su actividad electroquímica para la RRO mejorando considerablemente la corriente límite obtenida en los EDR comparada con el Pt-CV.

---

*CAPÍTULO VI*  
*RESULTADOS DEL MOF SINTETIZADO VÍA SOLVOTÉRMICA*

---

## 6.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL MOF-Pt VÍA SOLVOTÉRMICA

### 6.1.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ANÁLISIS QUÍMICO POR EDS

En la Figura 6.1 a) se muestra la micrografía de SEM correspondiente al MOF 253 y dentro de la micrografía se aprecia las áreas en color rojo que fueron seleccionadas para el análisis químico de elementos presentes en dicha área, es posible observar pequeños aglomerados y algunos cúmulos de aglomerados de un tamaño menor al de la escala mostrada en la micrografía (20  $\mu\text{m}$ ) así como aglomerados que superan el tamaño de dicha escala. En la Figura 6.1 b) se muestra un histograma obtenido del área 1 identificada en la micrografía lo que se aprecia es la intensidad de los elementos en dicha zona, pero no necesariamente hace referencia a la abundancia en % en peso o atómico. En el histograma se aprecia la presencia del C, Al, O y N de mayor a menor intensidad respectivamente.

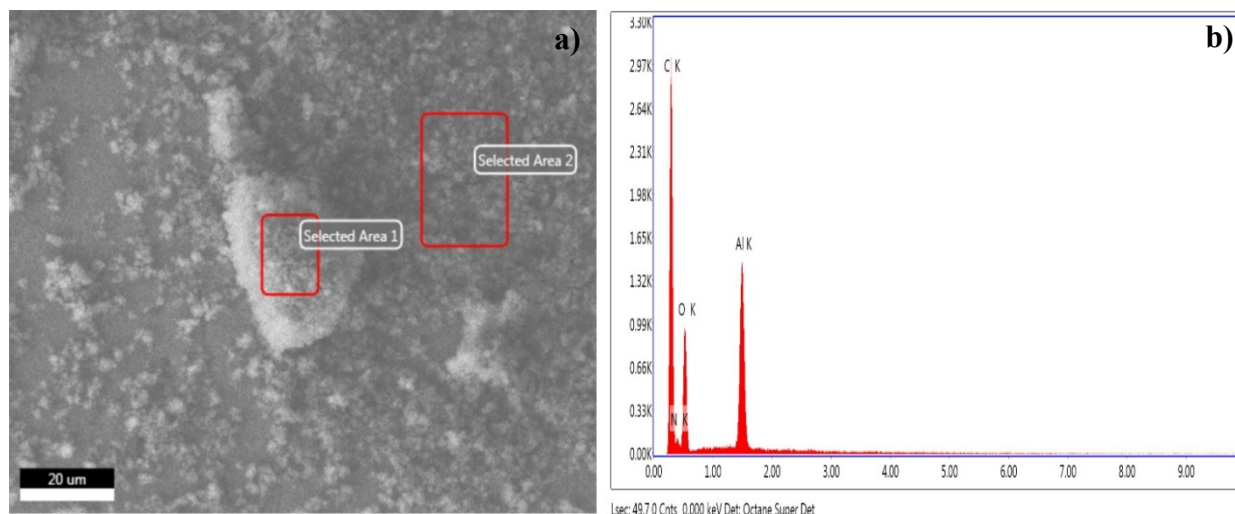


Figura 6.1 a) Micrografía de SEM para el MOF 253 sintetizado vía solvotérmica. b) Histograma de intensidades de los elementos presentes en el área 1.

En la Tabla 6.1 se muestra los resultados de la presencia de los elementos en las áreas mencionadas previamente en % atómicos y en peso, así como la comparación con los valores asociados a los pesos utilizados en el proceso de síntesis. La presencia de dicho elementos es consistente con los precursores utilizados para la formación del MOF, no es posible hacer una comparación en este punto respecto al mapeo realizado en las áreas identificadas en la micrografía de la Figura 6.1 con el que se añadió en la síntesis (teórico) ya que en el mapeo de la micrografía solo son seleccionadas ciertas áreas, por lo que los porcentajes mostrados (zona 1 y 2 de la Tabla 6.1) solo representa la composición elemental de dichas zonas.

Tabla 6.1 Resultados de EDS para las zonas ubicadas en la micrografía de la Figura 6.1.

Elemento	Área 1		Área 2		Teórico	
	% en peso	% atómico	% en peso	% atómico	% en peso	% atómico
<b>C</b>	51.19	59.51	46.67	63.09	29.67	25
<b>N</b>	11.75	11.71	11.58	11.75	5.77	4.16
<b>O</b>	27.04	23.59	0.55	0.37	32.89	20.83
<b>Al</b>	10.03	5.19	41.21	24.80	5.55	2.08

Nota: Solo se presentan valores asociados a los elementos de interés.

En la Figura 6.2 a) se muestra la micrografía de SEM correspondiente al MOF 253 en el cual se añadió el Pt pero aún no ha sido pirolizado, dentro de la micrografía se aprecia las zonas en color rojo que fueron seleccionadas para el análisis químico de elementos presentes en dicha zona, es posible observar pequeños aglomerados como en la micrografía anterior así como cúmulos de aglomerados de un tamaño menor al de la escala mostrada en la micrografía (100  $\mu\text{m}$ ), y aglomerados de cerca de 20  $\mu\text{m}$ , en consistencia con la micrografía anterior lo que indica que el proceso de adición del Pt no afecta la morfología del material y se mantiene en esta etapa de síntesis. En la Figura 6.2 b) se parece el histograma de la intensidad de los elementos presentes en el área 3, en el histograma se aprecia la presencia de Al, Pt, Cl, C, O y N de mayor a menor intensidad respectivamente, la presencia de cada elemento es justificada ya que son los componentes de los precursores de la síntesis.

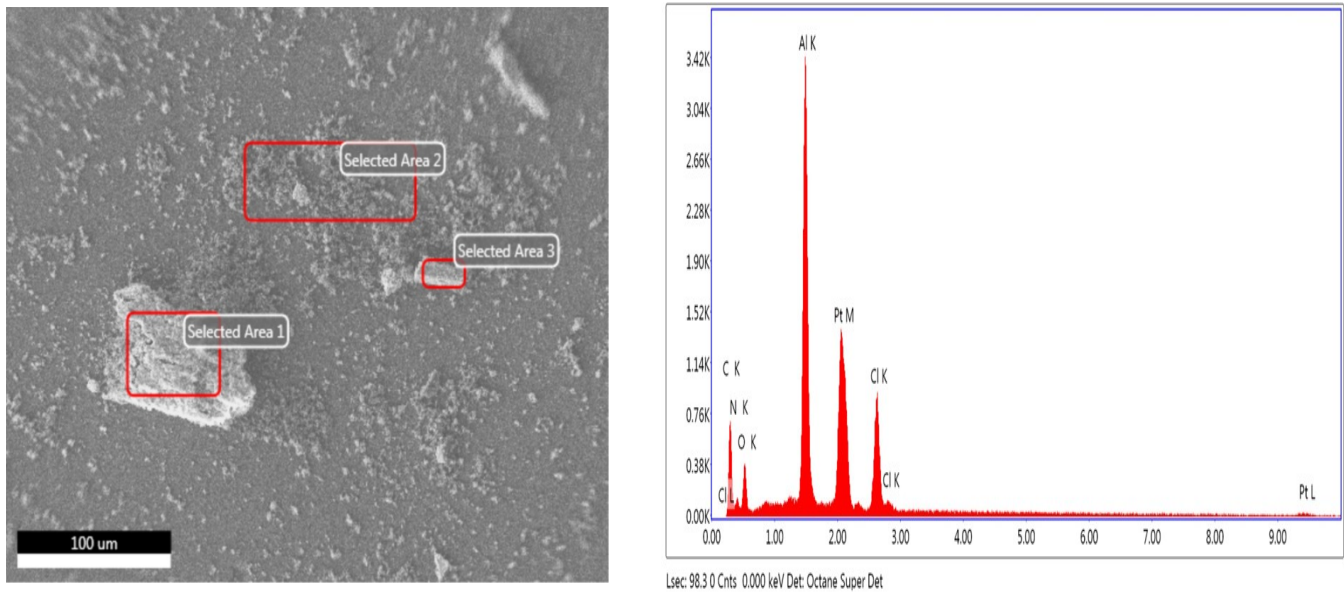


Figura 6.2 a) Micrografía de SEM para el MOF 253-Pt sin pirolizar sintetizado vía solvotérmica.  
 b) Histograma de la intensidad de los elementos presentes en el área 3.

En la Tabla 6.2 se muestran los porcentajes en peso y atómico asociados a las áreas identificadas en color rojo dentro de la micrografía de la Figura 6.2. Es posible apreciar que solo en el área 3 se muestra la presencia del Pt, lo anterior implica que quizás el Pt no está distribuido homogéneamente en todas las muestras que se tomaron para analizar.

Tabla 6.2 Resultados de EDS para las zonas ubicadas en la micrografía de la Figura 6.2.

Elemento	Área 1		Área 2		Área 3	
	% en peso	% atómico	% en peso	% atómico	% en peso	% atómico
<b>C</b>	34.54	52.44	44.3	33.66	26.22	48.82
<b>N</b>	13.11	17.07	-	-	7.89	12.60
<b>O</b>	14.57	16.60	11.87	9.12	8.59	12.01
<b>Al</b>	6.27	4.24	8.98	50.87	20.60	17.39
<b>Cl</b>	10.66	5.48	3.67	1.82	9.71	6.13
<b>Pt</b>	-	-	-	-	26.60	3.05

Nota: Solo se presentan valores asociados a los elementos de interés.

En la Figura 6.3 a) se muestra la micrografía de SEM del MOF-Pt una vez que ya fue pirolizado (última etapa de síntesis), es posible apreciar aglomerados de distintas formas y tamaños ya que

en esta etapa de síntesis el proceso se lleva a cabo a una temperatura de 1000°C, lo que provoca la unión de material en aglomerados, en las micrografías previas era posible observar material particulado agrupado en pequeños cúmulos, mientras que en esta micrografía Las áreas identificadas en color rojo fueron analizadas para determinar los elementos que la componen y en que composición. En la Figura 6.3 b) se muestra el histograma de las intensidades asociadas a los elementos presentes en el área 3, en el histograma se aprecia la presencia de Na, O, Pt, Al y C, de mayor a menor intensidad respectivamente, en esta etapa de la síntesis la presencia de O es un inconveniente ya que en la aplicación para uso en la RRO podría inhibir la actividad catalítica del Pt, su presencia podría ser atribuida a una falla en el sistema de pirolizado, ya que pudiera haberse presentado la entrada de aire durante el proceso de pirolizado; por otro lado la presencia de Al también es un inconveniente ya que éste enmascara la actividad del Pt, por lo que la presencia de O y Al tiene un efecto negativo, disminuyendo la actividad catalítica en las reacciones de interés.

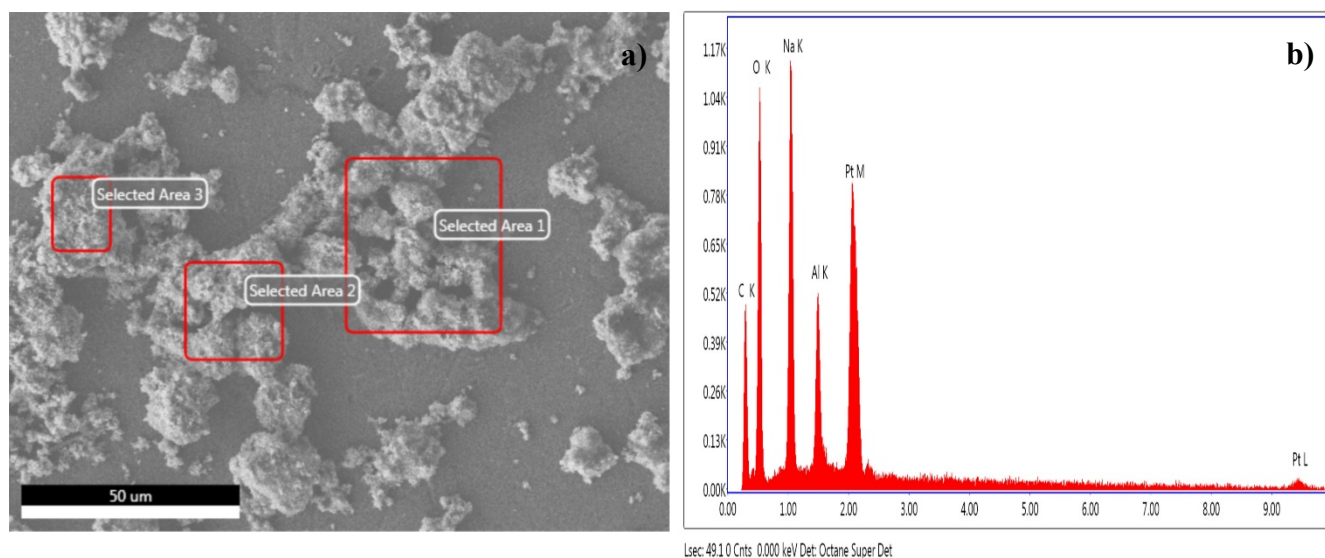


Figura 6.3 a) Micrografía de SEM para el MOF 253-Pt pirolizado sintetizado vía solvotérmica. b) Histograma de la intensidad de los elementos presentes en el área 3.

En la Tabla 6.3 se muestran los porcentajes en peso y atómico asociados a las áreas identificadas en color rojo dentro de la micrografía de la Figura 6.3 Así como los porcentajes teóricos que se



son añadidos en el proceso de la síntesis. Si se comparan los resultados obtenidos de los % en peso de los elementos añadidos en la formación del MOF y los resultados obtenidos en la Tabla 5.3 correspondiente al material final de la síntesis se confirma una ligera pérdida del % en peso de C, O, Al y Pt en las áreas donde se realizó el mapeo se acuerdo a los valores de la Tabla 6.3, lo que implica que el material podría presentar una baja actividad catalítica asociada a la presencia de O y Al ya que el % en peso de Pt supera al menos 3 veces las que se utilizan en procesos de optimización de catalizador en distintas síntesis.

Tabla 6.3 Resultados de EDS para las zonas ubicadas en la micrografía de la Figura 6.3.

Elemento	Área 1		Área 2		Área 3		teórico	
	% en peso	% atómico	% en peso	% atómico	% en peso	% atómico	% en peso	% atómico
<b>C</b>	19.87	35.43	20.39	36.68	18.11	34.26	18.7	25.39
<b>O</b>	24.52	32.84	27.66	37.37	26.63	37.81	18.3	15.87
<b>Al</b>	18.50	14.69	5.96	4.77	6.44	5.42	3.07	1.58
<b>Pt</b>	21.27	2.34	26.59	2.95	29.51	3.44	34.9	1.58

Nota: Solo se presentan valores asociados a los elementos de interés.

En la Figura 6.4 se muestra una secuencia de micrografías de SEM de cada una de las etapas de síntesis a) Formación de MOF 253, b) Adición del Pt al MOF y c) MOF-Pt pirolizado, como se mencionó previamente en el MOF puro hay material particulado fino y algunos cúmulos, cuando es añadido el Pt se ve un cambio significativo en la morfología con cúmulos en forma esférica y cuando es pirolizado el material se aglomera más presentando agrupaciones del material más grandes.

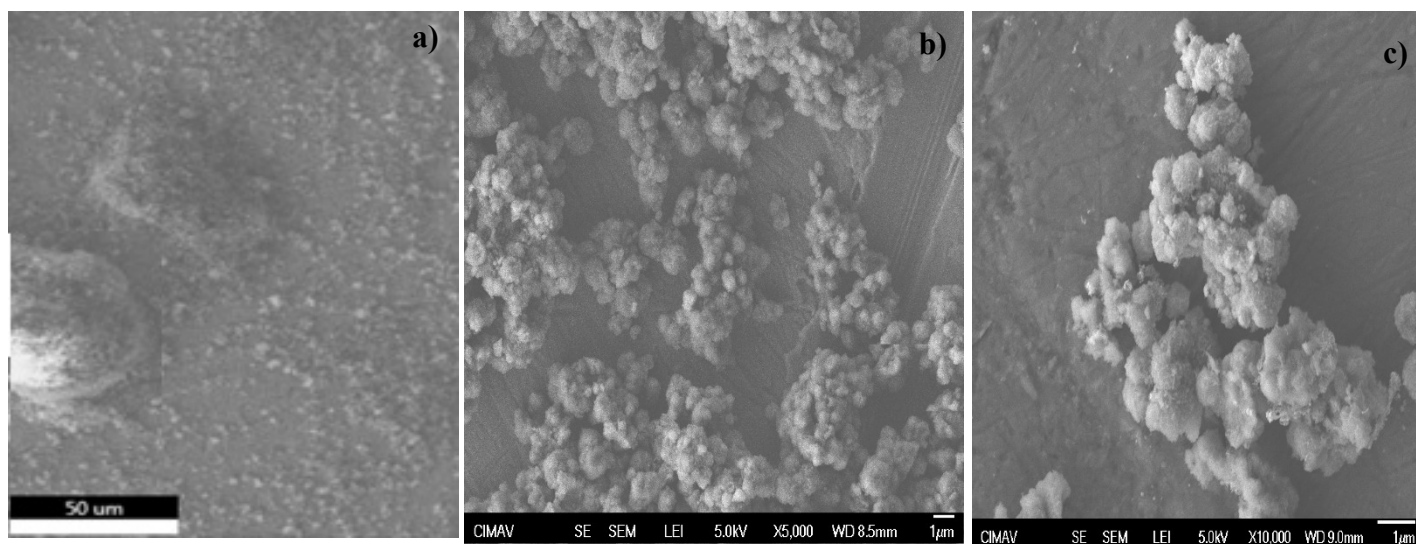


Figura 6.4 Micrografía de SEM para a) MOF, b) MOF-Pt sin pirolizar y c) MOF –Pt pirolizado sintetizado vía solvotérmica.

### 6.1.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

En la Figura 6.5 se muestra la micrografía de TEM del MOF en distintas ampliaciones de escala (10 y 200 nm). Se aprecia que el MOF en la escala más pequeña está compuesto con partículas pequeñas, y conforme la escala se incrementa se aprecia la aglomeración de MOF con agrupaciones que superan los 200 nm de diámetro y que es consistente con las micrografías de SEM previamente presentadas, no es posible apreciar una forma definida del material ya que hay una mezcla formas.

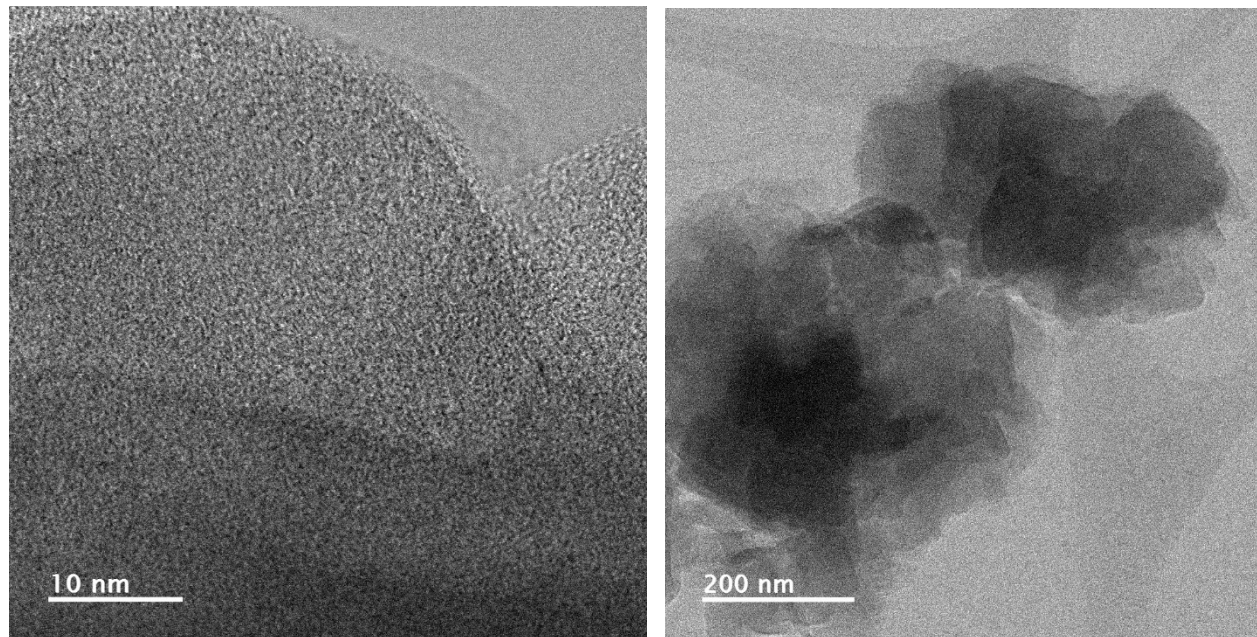


Figura 6.5 Micrografía de TEM para el MOF en distintas ampliaciones de escala (10 y 200 nm), sintetizados vía solvotérmica.

En la Figura 6.6 se muestra la micrografía de TEM del MOF al que se le añadió el Pt sin distintas ampliaciones de escala (50 y 500 nm). Se aprecia que el MOF en la escala de 50 nm hay un cambio en la morfología del material ya que aparecen estructuras semiesféricas de distintos tamaños asociadas al efecto ocasionado por la adición del Pt, en esta etapa aún no es pirolizado el material, y conforme la escala se incrementa se aprecia la aglomeración de MOF con agrupaciones que superan los 500 nm de diámetro y que es consistente con las micrografías de SEM previamente presentadas, aunque la distribución los cúmulos más oscuros no está distribuido homogéneamente, en la micrografía con una escala de 500 nm de las tres agrupaciones que se aprecian solo en una es posible observar puntos en color más oscuro que se podría asociar a una mayor aglomeración del material.

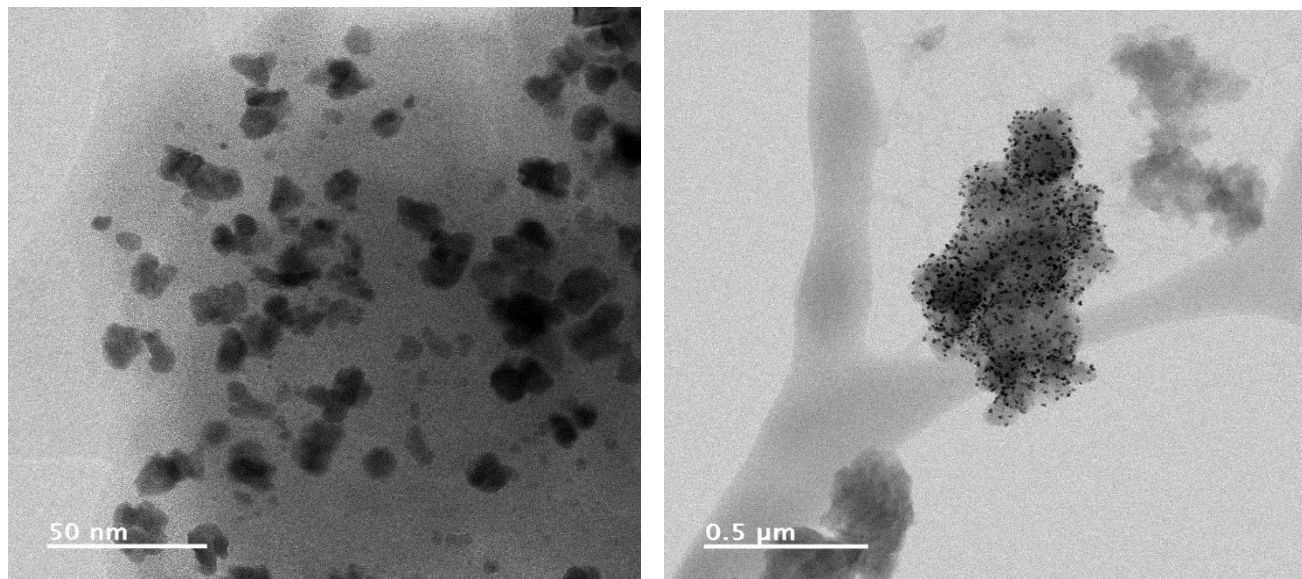


Figura 6.6 Micrografía de TEM para el MOF al que se añadió Pt sin pirolizar en distintas ampliaciones de escala (50 y 500 nm), sintetizados vía solvotérmica.

En la Figura 6.7 se muestra la micrografía de TEM del MOF-Pt pirolizado en distintas ampliaciones de escala (10 y 100 nm). Se aprecia que el MOF en la escala de 10 nm es un material con estructuras principalmente semiesféricas de distintos tamaño ( más adelante se muestra el histograma de los tamaños predominantes), las agrupaciones e incremento del tamaño de éstas se asociado al proceso de pirolizado ya que conforme aumenta la temperatura el material tiende a aglomerarse, el mismo comportamiento se aprecia en la micrografía de mayor escala (100 nm) donde se aprecias agrupaciones del MOF-Pt con diversos tamaños.

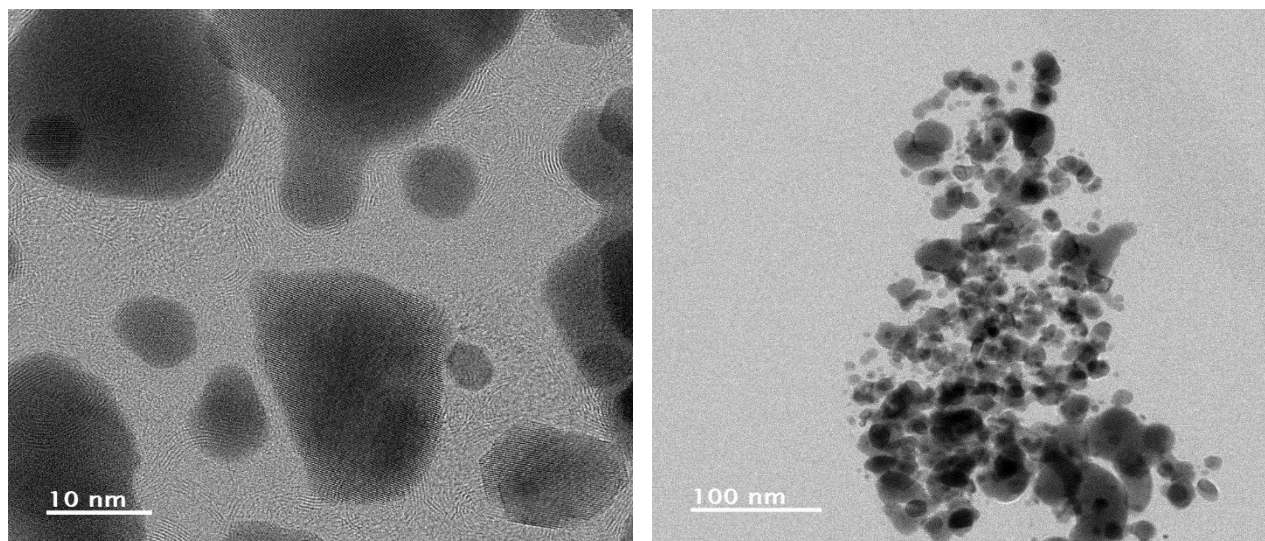


Figura 6.7 Micrografía de TEM para el MOF –Pt pirolizado en distintas ampliaciones de escala (10 y 100 nm), sintetizado vía solvotérmica.

En la Figura 6.8 se muestra una micrografía de TEM del MOF-Pt de la cual se realizó la evaluación de la distribución de tamaños de partículas a través del histograma mostrado a la derecha de la micrografía, el tamaño de la muestra fue de  $N=1000$ . Lo que se puede apreciar es que el tamaño predominante de 20 a 39 nm con un 52.3% del total de la muestra seguido del tamaño del 7 a 19 nm con un 41.8 %, lo que implica que el tamaño de partícula está entre 7 y 40 nm con más del 90%. Como se mencionó previamente el tipo de síntesis utilizado (solvotérmica) tiene la característica de obtener tamaños de partícula mayores a los que se podrían obtenerse vía microondas, pero dicha comparación se realizará más adelante dentro del documento.

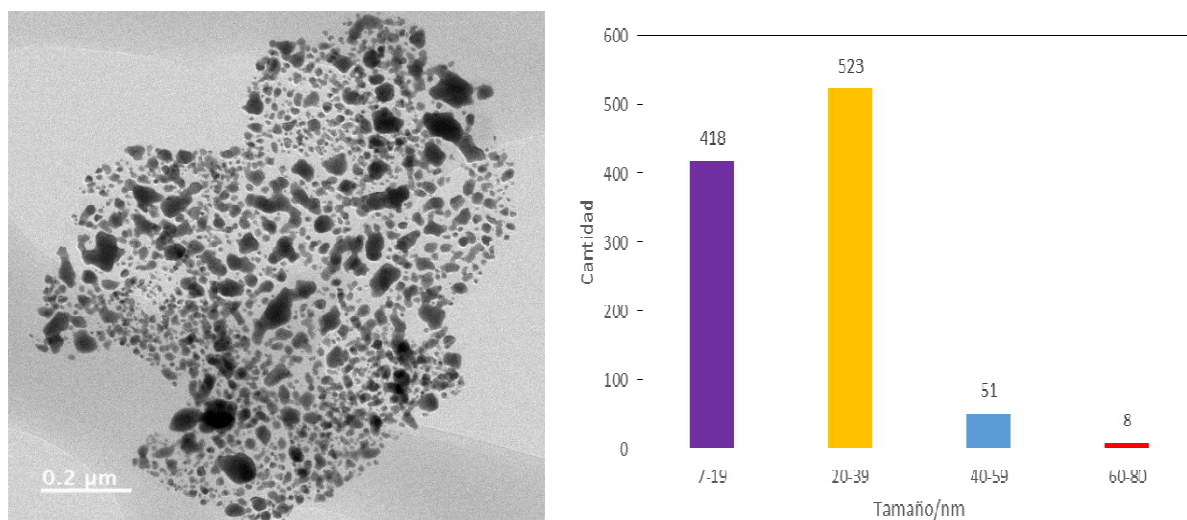


Figura 6.8 Micrografía de TEM del MOF-Pt y su respectivo histograma de distribución de tamaño de partícula sintetizado vía solvotérmica.

En la Figura 6.9 se muestran las micrografías de TEM de cada una de las etapas del proceso de síntesis a) Formación de MOF 253, b) Adición del Pt al MOF y c) MOF-Pt pirolizado, como se mencionó previamente al observar la secuencia de las etapas de síntesis muestra cambios en la morfología conforme pasa de una etapa de síntesis a otra siendo principalmente en el proceso de pirolizado donde predominan agrupaciones con tamaños de 20-39 nm principalmente.

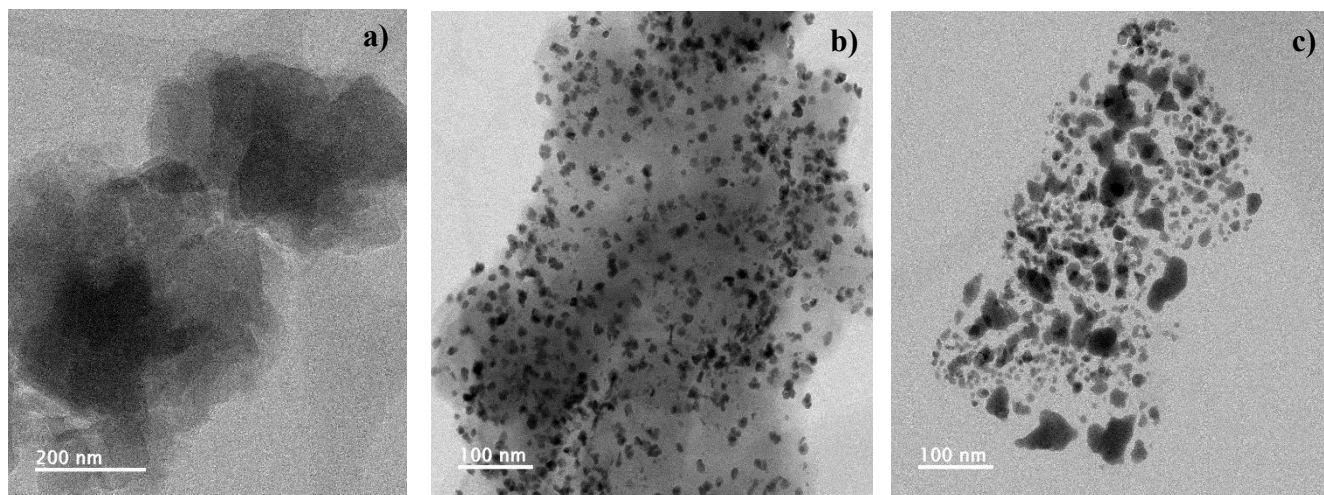


Figura 6.9 Micrografía de TEM para a) MOF, b) MOF-Pt sin pirolizar y c) MOF –Pt pirolizado sintetizados vía solvotérmica.

## 6.2 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL MOF-Pt SINTETIZADO VÍA SOLVOTÉRMICA EN MEDIA CELDA

### 6.2.1. VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

La caracterización electroquímica del MOF sintetizado vía solvotérmica se realizó de acuerdo a la metodología previamente mencionada, una de las características particulares de este método de síntesis es que los tiempos de reacción son de varias horas, sin embargo es una de las opciones más comunes para realizar síntesis de materiales, la primera técnica utilizada para la caracterización electroquímica del material sintetizado fue por voltamperometría cíclica utilizando una ventana de potencial de  $-2\text{ V}$  a  $2.5\text{ V}$  a una velocidad de  $50\text{ mV s}^{-1}$  en este caso en la Figura 6.10 se muestra el voltamperograma del MOF y se compara con el carbón vílcan (CV), el carbón es el soporte utilizado por excelencia para dispositivos electroquímicos como las celdas de combustible; por un lado, la ventana electroquímica del MOF es amplia si se compara con la que presenta el carbón, sin embargo esta diferencia podría presentar una abanico de oportunidades para llevar a cabo reacciones que se lleven a cabo dentro de la ventana de potencial del MOF, por otro lado el voltamperograma permite tener información del comportamiento electroquímico del material y establecer los posibles cambios que se presenten en cada etapa de síntesis ofreciendo una huella dactilar del material, en la comparación del MOF con el carbón en esta etapa se observa que la ventana de potencial del MOF es más amplia que

la presentada por el CV, sin embargo en la etapa final de síntesis del material será el pirolizado y toda la composición orgánica del MOF será convertida en carbón.

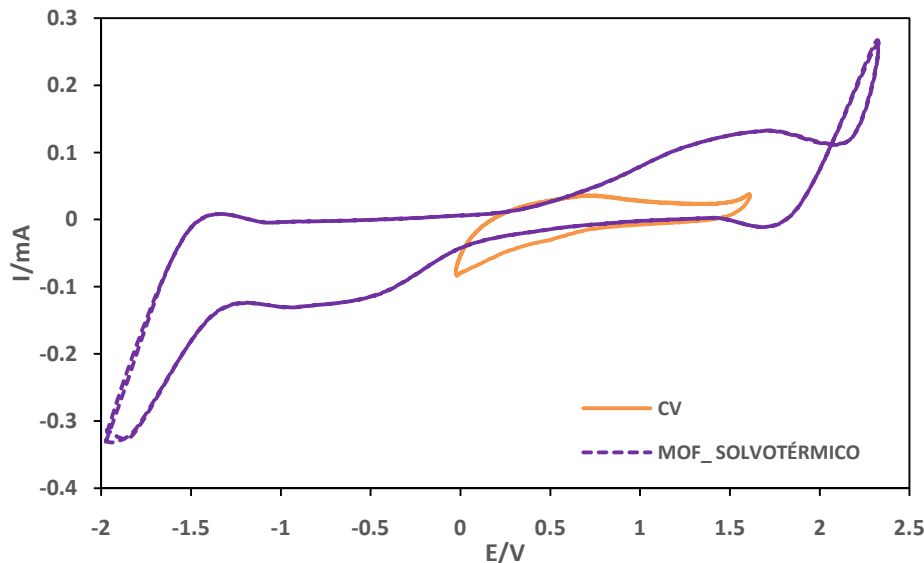


Figura 6.10 Voltamperograma cíclico del MOF sintetizado vía solvotérmica en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M, saturado de  $\text{N}_2$ . Velocidad de barrido  $50\text{s}^{-1}$ .

A continuación en la Figura 6.11 se muestra el voltamperograma del comportamiento electroquímico del MOF-Pt pirolizado y lixiviado y la comparación con el voltamperograma del Pt sobre carbón vólcan, éstos últimos son los patrones de referencia utilizados en las celdas de combustible con los que se compara cualquier material que quiera ser utilizado para su sustitución en las CC, el voltamperograma del Pt-CV presenta una forma característica asociada a la presencia del metal (Pt) donde es posible observar las regiones de adsorción y desorción del  $\text{H}_2$ , la formación de óxidos de Pt (corriente positiva) y la reducción de los óxidos de Pt (corriente negativa) y la evolución de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , por ello cualquier material que contenga Pt como catalizador tendría que tener una forma del voltamperograma similar a la presenta en la Figura.

Al comparar los materiales del Pt-CV y MOF-Pt saturados con  $\text{N}_2$  la principal diferencia radica en la ventana de potencial que presentan, siendo el MOF-Pt el material quien tiene una ventana de potencial más amplia (-2.1 a 2.4 V) mientras que para el Pt-CV es de 0.7 a 1.5 V (en



consistencia con la figura anterior donde el MOF presenta también una ventana de potencial similar por lo que ésta no se ve modificada con la secuencia de la síntesis, dicho comportamiento podría ser atribuido a la presencia de Al como los muestran los análisis de EDS presentados previamente ya que a pesar del lixiviado realizado sigue presente en el MOF-Pt, sin embargo, las regiones previamente descritas asociadas a la presencia del Pt si se pueden apreciar en el voltamperograma de MOF-Pt. Respecto a la comparación del MOF-Pt saturado de  $N_2$  y  $O_2$  se observan cambios en el voltamperograma del MOF-Pt saturado con  $O_2$  ya que la región de la reducción de oxígeno se modifica, lo que implica que el material tiene actividad electroquímica para la reacción de reducción de oxígeno, sin embargo el sobrepotencial del MOF-Pt para la RRO se desplaza aprox 1 V hacia potenciales anódicos, lo que implica que no podría ser considerado un material adecuado para la llevar a cabo la RRO ya que requiere más energía que la que se utilizaría si se usara Pt-CV.

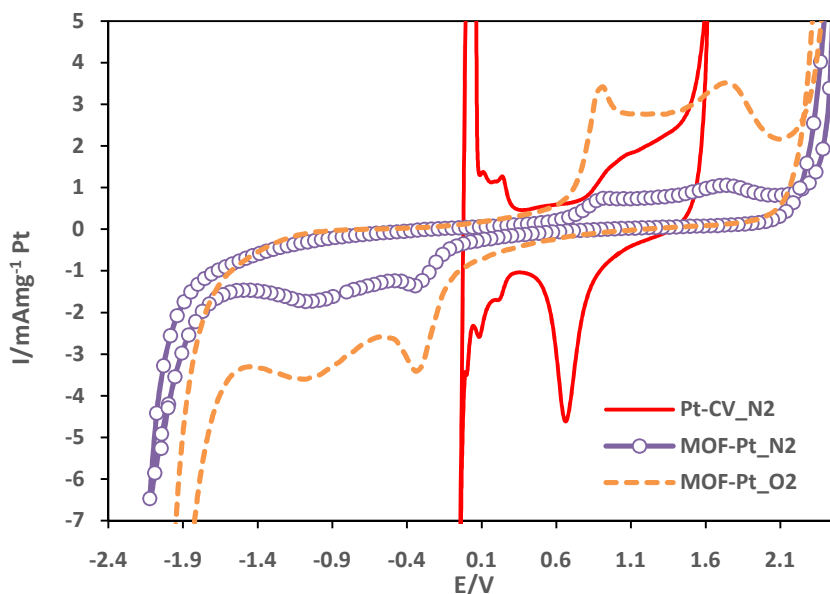


Figura 6.11 Voltamperogramas cíclicos del MOF-Pt saturado con  $O_2$  y  $N_2$  sintetizado vía solvotérmica comparado con Pt-CV en  $H_2SO_4$  0.5 M. Velocidad de barrido  $50s^{-1}$ .

## 6.2.2 ELECTRODO DISCO ROTATORIO

En la Figura 6.12 se muestra la comparación de las curvas de polarización del Pt-CV a distintas velocidades de rotación obtenidas en una ventana de potencial desde 1.5 a -0.7V, en principio se resalta que en ambas curvas de polarización se muestran las tres zonas mencionadas previamente en la teoría (cinética, mixta y difusional), la zona cinética comienza aprox. 1.5V a 0V y da paso a la zona mixta (0.0-0.29V aprox.) y posteriormente la zona difusional (-0.29 a -0.7 V) y una corriente límite de  $3.7 \text{ mA mg}^{-1}\text{Pt}$ , valor que es 3 veces más pequeño que el obtenido para el MOF-Pt sintetizado vía microondas, sin embargo el sobrepotencial que presenta para la RRO sigue siendo un área de oportunidad lo que podría ser atribuido a la presencia de  $\text{O}_2$  y Al obtenido en la micrografía a través de análisis de EDS previamente mencionadas generando un efecto enmascarador al realizar la RRO.

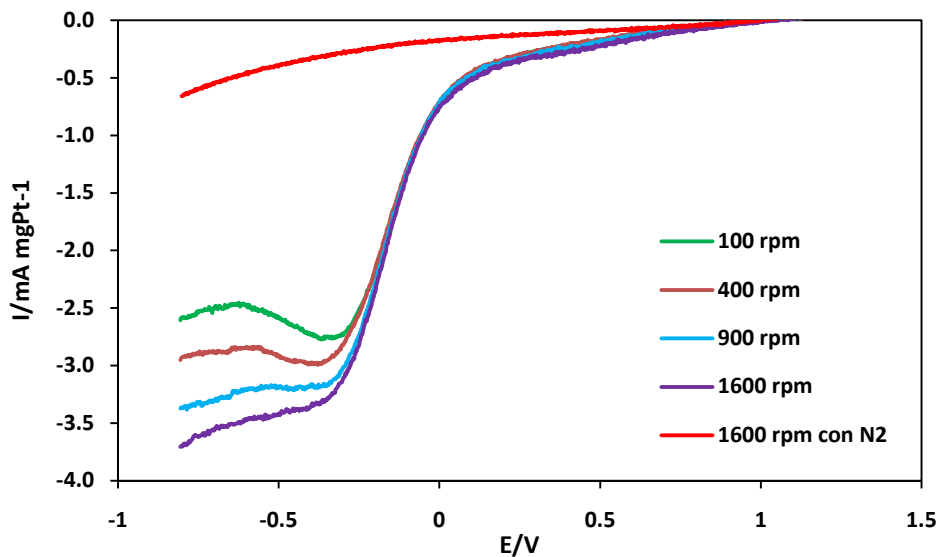


Figura 6.12 Comparación de las curvas de polarización obtenidas por EDRs de MOF-Pt saturado con  $\text{O}_2$  sintetizado vía solvotérmica en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M. Velocidad de barrido  $50\text{s}^{-1}$

## 6.3 COMPARACIÓN DE LA CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL MOF Pt Y Ru SINTETIZADOS VÍA SOLVOTÉRMICA Y MICROONDAS.

### 6.3.1. VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

A continuación en la Figura 6.13 se muestra el voltamperograma del comportamiento electroquímico del MOF sintetizado vía microondas y solvotérmico en comparación con el Carbón vulcan, en principio se aprecia la diferencia en cada uno de los voltamperogramas, en la forma del voltamperograma del MOF son ligeramente similares, sin embargo la ventana de potencial del MOF Pt vía solvotérmica es más amplia (-2.0 a 2.4 V) comparada con el MOF-Pt obtenido vía microondas que es de -1 a 2 V y ambos son aún más grandes que la ventana de potencial de carbón que va de 0.0 a 1.5 V lo que representa que el MOF pudiera ser una alternativa de material como soporte para catalizar otras reacciones que tengan actividad dentro de la ventana de potencial mostrada para el MOF.

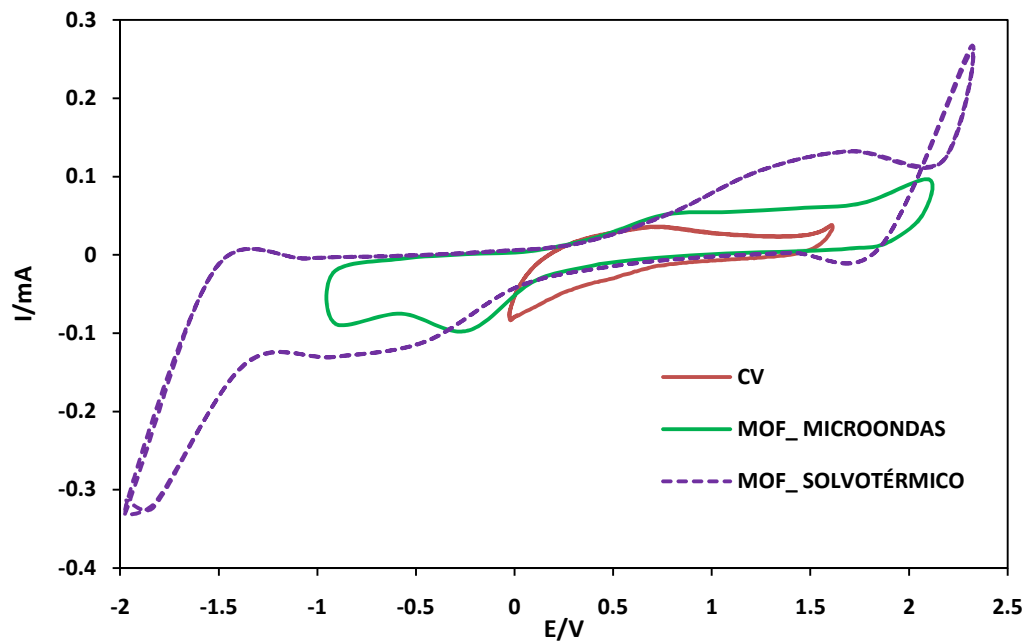


Figura 6.13 Voltamperogramas cíclicos del MOF saturado con  $N_2$  sintetizado vía solvotérmica y microondas comparado con CV en  $H_2SO_4$  0.5 M. Velocidad de barrido  $50s^{-1}$ .

A continuación en la Figura 6.14 se muestra el voltamperograma del comportamiento electroquímico del MOF-Pt sintetizado vía microondas y solvotérmico, en principio se aprecia una forma similar de ambos materiales y en el caso del MOF-Pt sintetizado vía microondas hay una mayor corriente, lo anterior se debe a que quizás la naturaleza de la síntesis provee un material con sitios electrocatalíticos mas disponibles, con mayor homogeneidad que incrementa la actividad del material, sin embargo la ventana de potencial para ambos material es amplia (-1.5 a 2.3 V) y similar para ambos materiales lo que al igual que en la Figura anterior representa una alternativa de material para catalizar otras reacciones que tengan actividad dentro de la ventana de potencial mostrada.

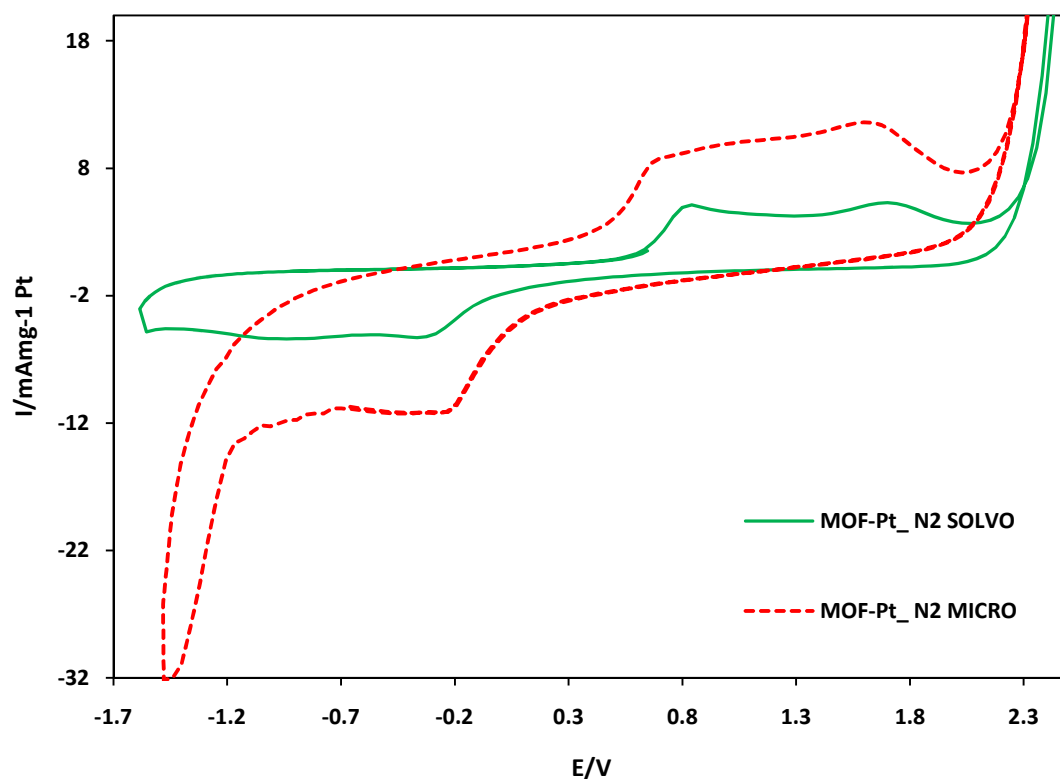


Figura 6.14 Voltamperogramas cíclicos del MOF saturado con N<sub>2</sub> sintetizado vía solvotérmica y microondas comparado con CV en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M. Velocidad de barrido 50s<sup>-1</sup>.

A continuación en la Figura 6.15 se muestra el voltamperograma del comportamiento electroquímico del MOF-Pt y MOF-Ru sintetizado vía microondas y solvotérmico, en principio se aprecia una forma distinta debido a la diferencia de catalizadores utilizados, también hay una ligera disminución de la ventana de potencial obtenida para el MOF-Ru donde la evolución de  $H_2$  se presenta a -1.2 V mientras que en el caso de MOF-Pt se deslaza a -1.5 V.

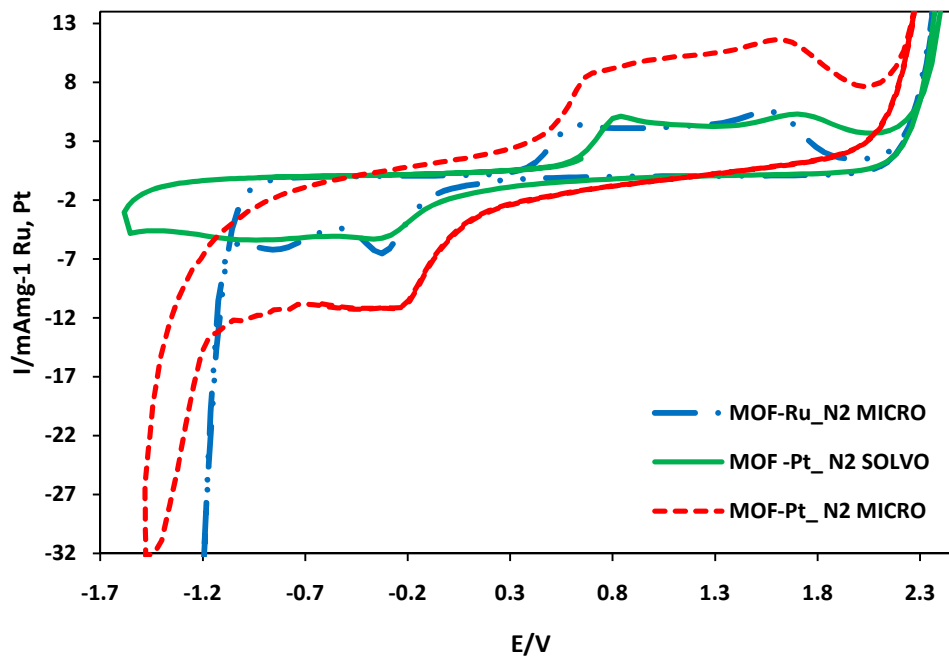


Figura 6.15 Voltamperogramas cíclicos del MOF- Pt y MOF-Ru saturado con  $N_2$  sintetizado vía solvotérmica y microondas en  $H_2SO_4$  0.5 M. Velocidad de barrido  $50s^{-1}$ .

A continuación en la Figura 6.16 se muestra el voltamperograma del comportamiento electroquímico del MOF, CV, Pt-CV, MOF-Pt y MOF-Ru sintetizado vía microondas en este caso se aprecian claramente todas las diferencias entre los materiales que ha sido descritas previamente, destacando básicamente que los materiales sintetizados y descritos en el presente trabajo muestran un desplazamiento hacia potenciales anódicos de 1 V aprox para la evolución del  $H_2$  y de 0.9 V aprox. hacia potenciales catódico para la evolución de  $O_2$  y por ende las reacciones rédox de los óxidos formados se desplazan como se ha mencionado previamente en

comparación con el Pt-CV. Es por ello que los materiales sintetizados en el presente trabajo a pesar de tener actividad electroquímica para catalizar la RRO y una mayor corriente tendrían una desventaja ya que las reacciones son más irreversibles.

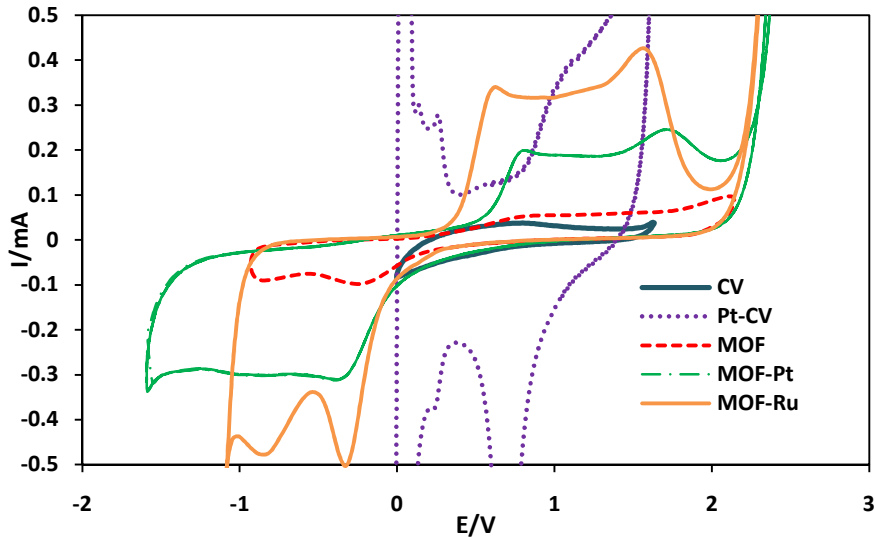


Figura 6.16 Voltamperogramas cíclicos del MOF, Pt-CV, CV, MOF- Pt y MOF-Ru sintetizado vía solvotérmica y microondas comparados con en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M saturado con N<sub>2</sub>. Velocidad de barrido 50s<sup>-1</sup>.

### 6.3.2 ELECTRODO DISCO ROTATORIO

En la Figura 6.17 se muestra la comparación de las curvas de polarización del Pt-CV, MOF-Pt, MOF-Ru a una velocidad de rotación de 1600 rpm obtenidas en una ventana de potencial para el Pt-CV que va de 1.1 a 0.3 V, para el MOF-Pt y MOF-Ru va de 1.3 a -0.5 V, en esta comparación se observa claramente el sobrepotencial tan amplio que presentan los MOF-Ru y Pt en comparación con el Pt-CV, sin embargo también se aprecia la diferencia en la corriente límite obtenida para cada material siendo el MOF-Pt el que presenta 11.2 mA g<sup>-1</sup> Pt seguido del MOF-Ru con 5.1 mA g<sup>-1</sup> y finalmente el Pt-CV con 0.6 mA g<sup>-1</sup> Pt. Contrario al orden mencionado anteriormente para el caso del sobrepotencial obtenidos para la RRO es el Pt-CV el que presenta el menor sobrepotencial para llevar a cabo la RRO seguido del MOF-Ru y finalmente el MOF-Pt. Las zonas cinética, mixta y difusional, aparecen e diferentes potenciales, sin embargo es claro que la reacción de RRO es más lenta cuando es catalizada con el MOF-Pt.

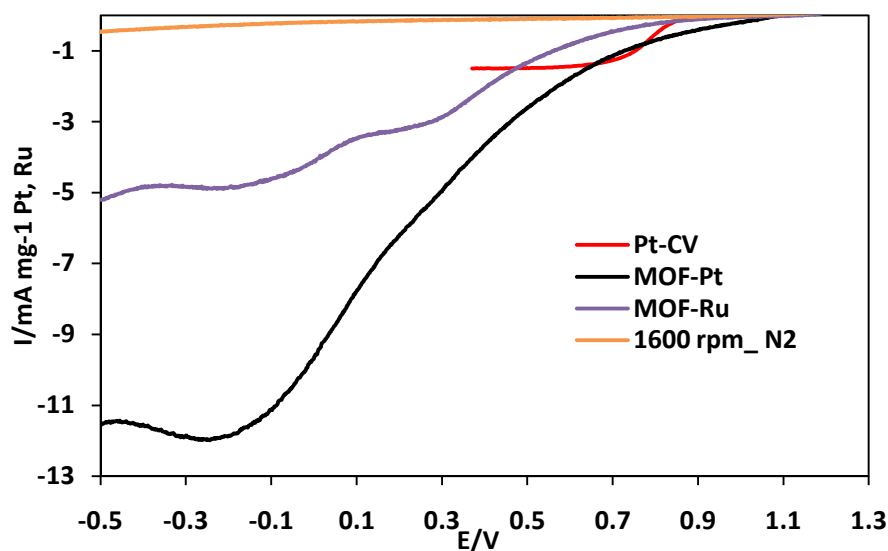


Figura 6.17 Comparación de las curvas de polarización obtenidas por EDRs de Pt-CV, MOF-Pt, MOF-Ru saturado con  $O_2$  a en  $H_2SO_4$  0.5 M a una velocidad de rotación de 1600 rpm. Velocidad de barrido  $50s^{-1}$

#### 6.4. CONCLUSIONES PARCIALES

El MOF-Pt sintetizado vía solvotérmica demostró tener actividad electrocatalítica para la RRO, sin embargo presente un sobrepotencial más grande que el Pt-CV tal y como lo muestra la Figura anterior, el MOF-Pt sintetizado esta vía, aporta una menor corriente límite que el MOF-Pt y tan tamaño de partícula mucho más grande (20-39 nm) que los materiales sintetizados vía microondas, por lo que se comprueba que el método de síntesis afecta directamente el tamaño de partícula y quizás la actividad electroquímica de los materiales.

---

*CAPÍTULO VII*  
*APLICACIÓN DEL MOF 253-Pt EN FOTOCATÁLISIS PARA LA*  
*PRODUCCIÓN DE H<sub>2</sub>*

---

La alternativa propuesta para el uso del MOF-Pt sintetizado fue en su aplicación para la producción de H<sub>2</sub> vía fotocatalisis, para ello a continuación se muestra la caracterización realizada al material obtenido.

### 7.1 ESPECTROSCOPIA UV-VIS DE REFLECTANCIA DIFUSA

En análisis de espectroscopia se realizó utilizando el equipo y las condiciones descritas previamente en la metodología, obteniéndose la gráfica mostrada en la Figura 7.1, lo que se aprecia es que con excepción del MOF-Ru y MOF-Pt, todos los materiales presentan un cambio que está relacionada con las pendientes que se presentan a distintas longitudes de onda. En el caso del MOF-Pt y MOF-Ru no muestran dicho cambio debido a que el material es color oscuro absorbiendo todas la longitudes de onda, por lo que los únicos materiales que tienen actividad ante la presencia de radiación UV-Vis son los que tienen un color diferente al negro ( ver inserto en la figura), para ello el material de referencia como se comentó previamente para catalizar la reacción fotocatalítica para la producción de H<sub>2</sub> es el TiO<sub>2</sub> ( Degusa P25), y al presentar el MOF-Pt sin pirolizar actividad ante la radiación UV-Vis se realizaron dos mezclas con el 2% en peso del TiO<sub>2</sub> y MOF-Pt pirolizado y sin pirolizar mostrando un comportamiento muy similar, destacando un cambio significativo del MOF-Pt sin pirolizar y por ello se decidió probar solo a dicho material para la producción de H<sub>2</sub> en el reactor.



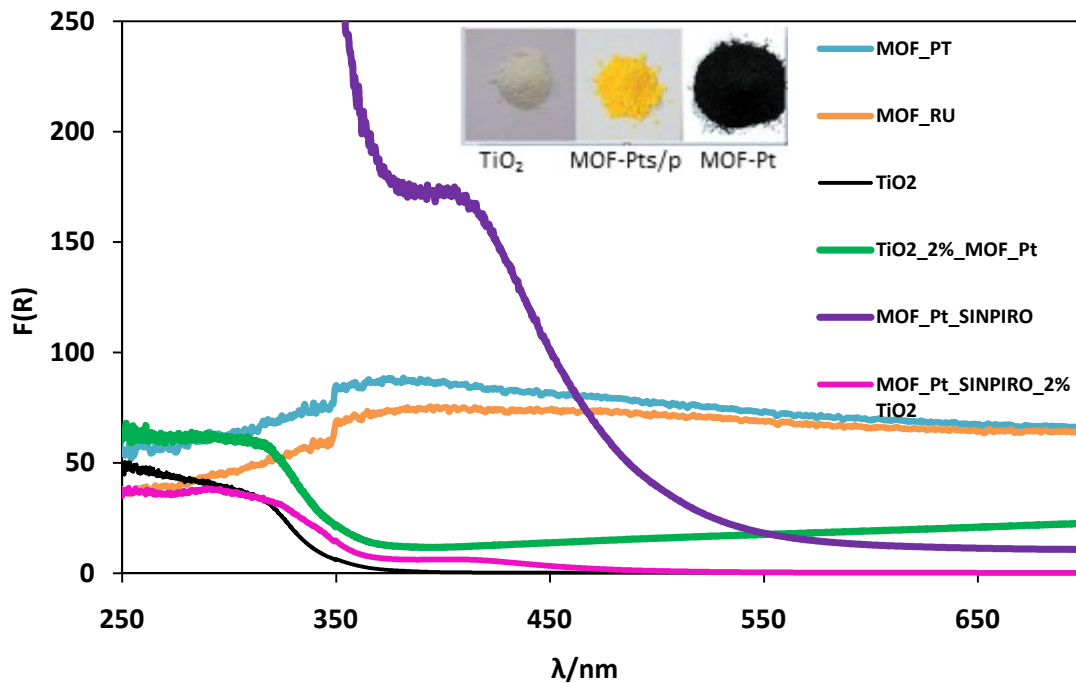


Figura 7.1 Espectro de UV-Vis para los materiales sintetizados.

A partir de la gráfica mostrada en la Figura 7.1 se calculó la energía de banda prohibida ( $E_{bg}$ ) fue estimada a partir de la ecuación de Tauc (Anexo 1). En la Figura 7.2 se muestra la representación gráfica de la ecuación de Tauc para el cálculo de la energía de banda prohibida del material, solo se muestra el cálculo para la  $E_{bg}$  de la muestra MOF-Pt sin pirolizar como un ejemplo representativo de lo que se realizó para el cálculo de todos los materiales mostrados en la Figura anterior, El MOF-Pt sin pirolizar tuvo un valor de 3.1 eV; comparando este valor con la  $E_{bg}$  de 3.32 eV obtenida para el TiO<sub>2</sub> (P25) existe una reducción del 0.22 eV de la energía de banda prohibida.

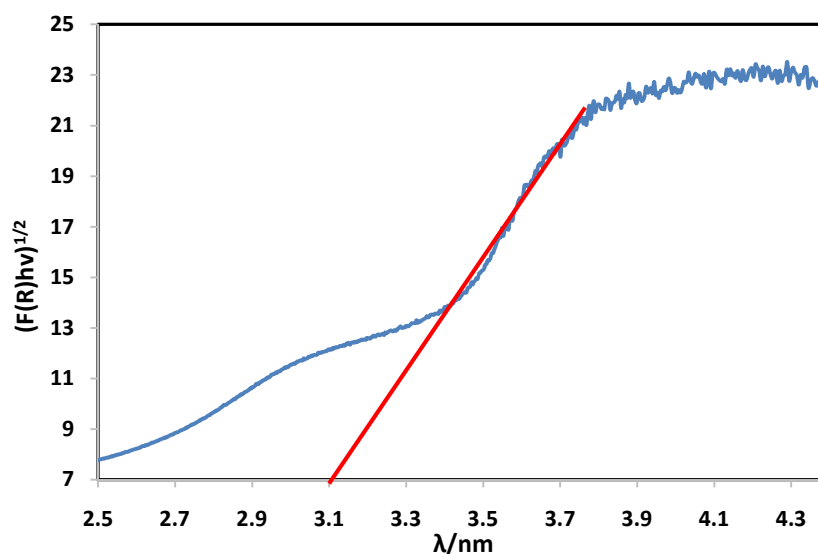


Figura 7.2 Representación gráfica del modelo Tauc para calcular la energía de la banda prohibida ( $E_{bg}$ ) del MOF-Pt sin pirolizar.

En la Tabla 7.1 se muestra el valor obtenido de energía de la banda prohibida ( $E_{bg}$ ) para el resto de los materiales mostrados en la Figura 7.1, se parecía que el material que tiene un menor requerimiento energético es el MOF-Pt sin pirolizar, presentando un valor de banda prohibida más estrecho, mientras que el resto de los materiales exhibe valores relativamente similares al del  $TiO_2$ .

Tabla 7.1 Valores obtenidos de  $E_{bg}$  para distintos materiales

Nombre del material	$E_{bg}$ /eV
TiO <sub>2</sub>	3.32
MOF-Pt sin pirolizar	3.10
MOF Pt con 2% en peso de TiO <sub>2</sub>	3.2
MOF Pt sin pirolizar con 2% en peso de TiO <sub>2</sub>	3.27

## 7.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER

Para determinar los elementos asociados en las muestras sintetizadas se procedió a realizar el análisis de Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (Figura 7.3), en el caso de los

espectros de MOF-Pt y MOF-R no presentan picos que puedan ser evaluados mediante esta técnica ya que toda la parte orgánica del material está pirolizado, para el caso del MOF-Pt sin pirolizar se muestra los picos característicos a  $1500\text{cm}^{-1}$ , estos picos son atribuidos a la unión del  $\text{PtCl}_2$  y la bipyridina. La baja energía del de absorción de MOF-Pt es debida a la transición de transferencia de carga del metal al ligando (( $\text{Pt}^{\text{II}}$  bipyridina  $\pi^*$ )).

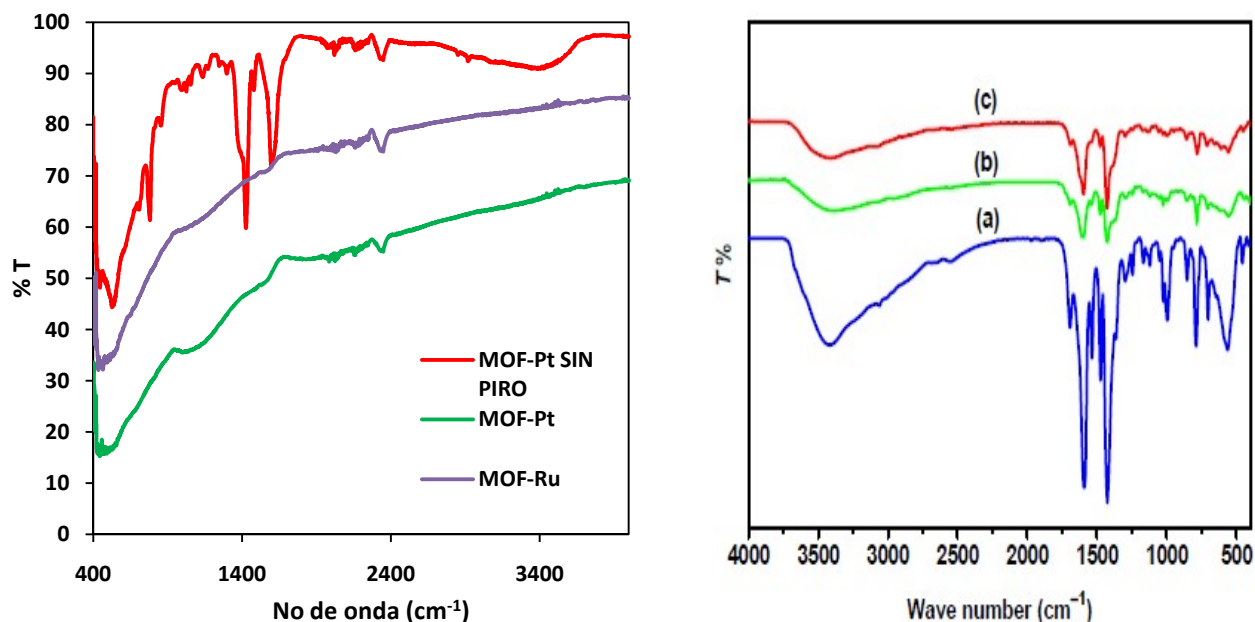


Figura 7.3 Espectros de IR izquierdo: MOF-Pt sin pirolizar, MOF-Pt y MPF-Ru y derecho:(a)MOF-253, (b) MOF-253-Pt antes de la reacción fotocatalítica (c) MOF-253-Pt después de la reacción fotocatalítica.[114]

### 7.3 EVALUACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE $\text{H}_2$ UTILIZANDO EL MOF 253 –Pt VÍA FOTOCATALÍTICA.

Finalmente se llevó a cabo la evaluación de  $\text{H}_2$  con una radiación de 254 nm, la cual corresponde de acuerdo con el espectro de luz, a la región UV-Vis y observar si existía producción de  $\text{H}_2$  con esta energía y posteriormente pasar a una radiación de que se aproxime al espectro visible. Para llevar a cabo el experimento se mezcló e el reactor 100 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada, 100 mL de etano y 10 g de MOF-Pt sin pirolizar a diferencia de los experimentos con los que se va a comparar en los cuales la carga catalítica de 50 mg.

En la Figura 7.4 a) se muestra la gráfica de producción de H<sub>2</sub> a lo largo de la duración del experimento obteniéndose en el caso del MOF-Pt sin pirolizar un total de 128 μmol de H<sub>2</sub> en 8h que duró el experimento que represente el 49% aproximadamente de lo máximo obtenido de H<sub>2</sub> en el mismo de tiempo de reacción con los materiales comparados, sin embargo el H<sub>2</sub> producido por el MOF-Pt fue obtenida con 1/5 del peso de lo que se usó con los materiales comparado y comparando con el TiO<sub>2</sub> el valor de 223 μmol de H<sub>2</sub>, la cantidad de H<sub>2</sub> producida con el MOF-Pt sin pirolizar representa el 57.39% de la cantidad obtenida con el TiO<sub>2</sub>. En el anexo 2 se muestra la tabla con la notación de la gráfica mostrada en la Figura 7.4 b).

Para la evaluación de la producción de H<sub>2</sub> con el cromatógrafo de gases se empleó la ecuación que resultó de la curva de calibración:

$$x = \frac{y-0.0767}{0.0293} \quad \text{Ec 7.1}$$

En donde el valor de “y” hace referencia a el área debajo de la curva (mV\*min), dada por el software del cromatógrafo de gases.

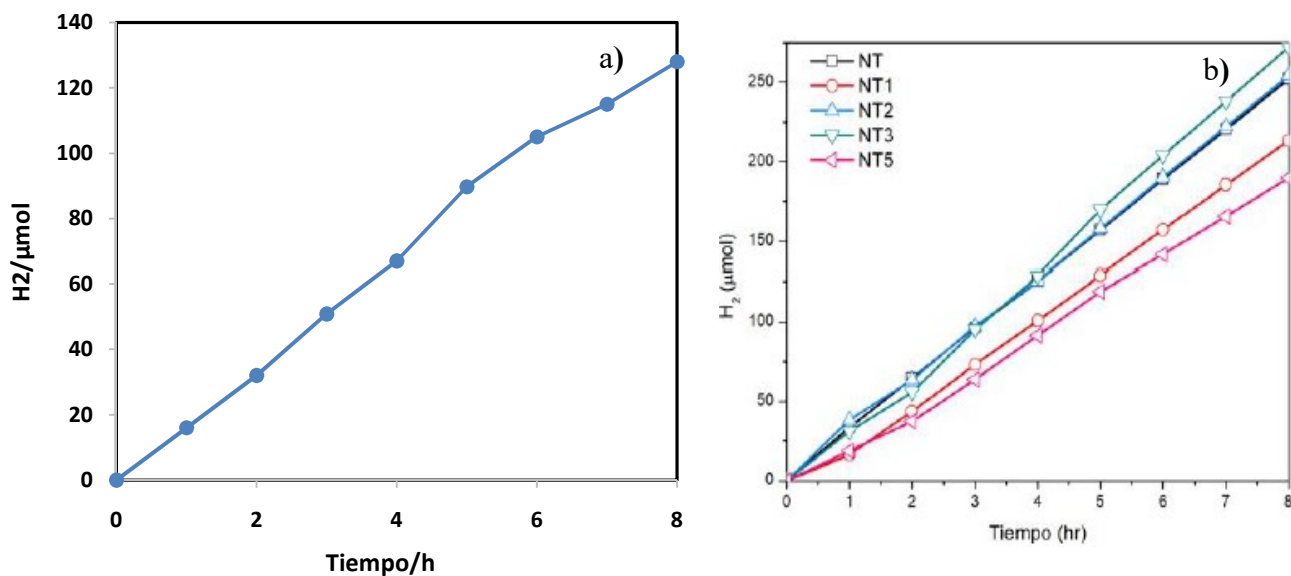


Figura 7.4 Evaluación de la Producción de H<sub>2</sub> con el: a) MOF-Pt sin pirolizar y b) otros materiales catalíticos

#### 4.4 CONCLUSIONES PARCIALES

De acuerdo con los experimentos realizados el material denominado MOF-Pt sin pirolizar presentó actividad fotocatalítica para producción de H<sub>2</sub>, una energía de banda prohibida de 3.1 eV un valor menor que el TiO<sub>2</sub> por lo que necesita menos energía para que una electrón salte de la banda de valencia a la banda de conducción y llevar a cabo el proceso de fotocátalisis previamente descrito. Adicionalmente en las pruebas de producción de H<sub>2</sub> se demostró que con una carga catalítica de 1/5 el peso utilizado en otros experimentos se pudo lograr producir 128 μmol de H<sub>2</sub> lo que representa aprox. el 50% del H<sub>2</sub> producido con otros materiales con los que se comparó; por lo que el MOF-Pt sin pirolizar es una alternativa con grandes ventajas para la producción de H<sub>2</sub> vía fotocátalisis.

#### CONCLUSIONES FINALES

- Se sintetizaron 3 materiales diferentes utilizando como base un material denominado MOF 253 al cual se le añadieron como catalizadores al Pt y Ru para probar su actividad electroquímica en la RRO, siendo el MOF-Pt el que mejor actividad electroquímica presento para catalizar dicha reacción.
- Se comparó el efecto dos métodos de síntesis: microondas y solvotérmico para la generación del MOF-Pt y MOF-Ru, la actividad electrocatalítica para la RRO se favoreció cuando el material fue sintetizado vía microondas.
- El MOF- Pt sintetizado vía solvotérmica presentó un tamaño de partícula más grande (20-39 nm) de acuerdo a los análisis de EDS de las micrografías y de 2.8 nm calculada a partir de la ecuación de Scherrer, en comparación con el MOF-Pt sintetizado vía microondas presentaron un tamaño de 4-6 nm. Y finalmente para el MOF-Ru el valor 2-4 nm obtenidos del análisis de EDS y de 1.8 nm a partir de la ecuación previamente mencionada; lo que significa que el método de síntesis afecta considerablemente las características físicas y morfológicas del material.
- La estructura morfológica de los materiales sintetizados consistió en formas esféricas para los materiales sintetizados vía microondas y formas irregulares amorfas para el

MOF-Pt sintetizado vía solvotérmica, lo anterior se puede atribuir a que a través del microondas es posible tener mayor control de parámetros como lo es la temperatura y el tiempo de reacción.

- El área superficial obtenida para el MOF, MOF- Pt sin pirolizar y MOF- Pt sintetizado vía microondas fue de 81.2, 4.5 y 105  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  respectivamente y para el MOF-Ru sin pirolizar y MOF Ru de 93.3 y 102.4  $\text{Scm}^{-1}$  respectivamente. Lo que implica un valor relativamente bajo comparado con otros valores obtenidos en distintas bibliografía que son al menos un orden de magnitud más grande que los valores mencionados previamente, dicho parámetro pudo haber afectado la respuesta electroquímica del material en la RRO disminuyendo su actividad.
- La conductividad obtenida para MOF, MOF- Pt sin pirolizar y MOF- Pt sintetizado vía microondas fue de 3.2 E-4, 5.73E-5 y 40.05  $\text{Scm}^{-1}$  y para el MOF-Ru es de 843.38  $\text{Scm}^{-1}$ .
- El efecto en la mejora del proceso de síntesis fue una mejora en el proceso de pirolizado y llevar a cabo el proceso de lixiviación para ambos métodos de síntesis, con lo anterior la actividad electrocatalítica del MOF-Pt sintetizado vía microondas se mejoró considerablemente obteniéndose un valor de 3.2  $\text{mA}\text{mg}^{-1}\text{Pt}$  para el MOF-Pt que fue sintetizado sin ninguna mejora en el proceso de síntesis pasó a 11.5  $\text{mA}\text{mg}^{-1}\text{Pt}$  cuando ya se hicieron las mejoras en el proceso de síntesis; para el MOF-Pt sintetizado vía microondas se obtuvo un valor de corriente límite de 3.7  $\text{mA}\text{mg}^{-1}\text{Pt}$  y finalmente para el MOF-Ru se obtuvo un valor de corriente límite en la RRO de 5.2  $\text{mA}\text{mg}^{-1}\text{Ru}$ . Los valores de corriente límite son los obtenidos de las curvas de polarización de EDR considerando que la carga catalítica de cada electrodo era de 0.047 mg de Pt (MOF-Pt), 0.07 mg Ru (MOF-Ru) y de 0.22 mg de Pt para la mezcla de Pt-CV, lo anterior demuestra que a pesar de que la cantidad utilizada del Pt y Ru con el MOF es un orden de magnitud más pequeña que la utilizada con Pt-CV se obtienen valores de corriente iguales o incluso mayores a los presentados por el Pt-CV.
- Los MOF-Pt y Ru presentaron una ventana de potencial muy amplia comparada con el Pt-CV (cerca de 1V hacia potenciales catódicos y anódicos respecto a los potenciales obtenidos del Pt-CV), lo que implica un mayor grado de irreversibilidad para catalizar la

RRO y por lo tanto la reacción es lenta, dicho comportamiento es atribuido a la naturaleza propia del MOF en conjunto con el centro metálico ( Ru y Pt) y del Al que a pesar a pesar de las mejoras en el proceso de síntesis, éste elemento persiste.

- Se realizó la lixiviación del Al del MOF-Pt con HCl para evaluar la posibilidad de eliminar completamente el Al del MOF-Pt y MOF-Ru, sin embargo no se presentó dicha mejora.
- Se evaluó el desempeño del MOF-Pt para catalizar la reacción de oxidación de alcoholes, sin embargo no presentó los resultados deseados por lo que ésta aplicación se descartó.
- Se evaluó el MOF-Pt para catalizar la RRO en medio alcalino, sin embargo no presentó actividad catalítica para dicha reacción a pesar del cambio del electrolito, por lo que también se descartó dicha aplicación
- La actividad fotocatalítica del MOF-Pt para la producción de H<sub>2</sub> se evaluó y ésta no presentó actividad fotocatalítica, sin embargo el MOF-Pt sin pirolizar también fue evaluado y éste produjo 128 μmol de H<sub>2</sub> en 8h con una carga catalítica de 10 mg, mientras que con el TiO<sub>2</sub> produjo 223 μmol de H<sub>2</sub> con una carga catalítica de 50 mg, por lo anterior el MOF-Pt sin pirolizar es una alternativa viable para ser utilizada en la producción de H<sub>2</sub> vía fotocátalisis.

## PARICIPACIÓN EN CONGRESOS

- **XXXII CONGRESO DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE ELECTROQUÍMICA, Ciudad de Guanajuato, Gto. del 5 al 8 de junio del 2017**
- **"XVII International Congress of the Mexican Hydrogen Society" Guanajuato, Gto. del 19 al 22 de Septiembre del 2017**

---

## REFERENCIAS

- [1] F. Afsahi, H. Vinh-Thang, S. Mikhailenko, y S. Kaliaguine, «Electrocatalyst synthesized from metal organic frameworks», *J. Power Sources*, vol. 239, pp. 415-423, oct. 2013.
- [2] R.-H. Lin, X.-N. Xi, P.-N. Wang, B.-D. Wu, y S.-M. Tian, «Review on hydrogen fuel cell condition monitoring and prediction methods», *Int. J. Hydrog. Energy*, oct. 2018.
- [3] P. Breeze, «Chapter 1 - An Introduction to Fuel Cells», en *Fuel Cells*, P. Breeze, Ed. Academic Press, 2017, pp. 1-10.
- [4] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, y X. C. Adroher, «A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research», *Appl. Energy*, vol. 88, n.º 4, pp. 981-1007, abr. 2011.
- [5] N. L. Garland, D. C. Papageorgopoulos, y J. M. Stanford, «Hydrogen and Fuel Cell Technology: Progress, Challenges, and Future Directions», *Fuel Cells 2012 Sci. Technol. – Grove Fuel Cell Event*, vol. 28, pp. 2-11, ene. 2012.
- [6] E. H. Majlan, D. Rohendi, W. R. W. Daud, T. Husaini, y M. A. Haque, «Electrode for proton exchange membrane fuel cells: A review», *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 89, pp. 117-134, jun. 2018.
- [7] P. Breeze, «Chapter 4 - The Proton Exchange Membrane Fuel Cell», en *Fuel Cells*, P. Breeze, Ed. Academic Press, 2017, pp. 33-43.
- [8] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, y X. C. Adroher, «A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research», *Appl. Energy*, vol. 88, n.º 4, pp. 981-1007, abr. 2011.
- [9] S. J. Peighambaroust, S. Rowshanzamir, y M. Amjadi, «Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, n.º 17, pp. 9349-9384, sep. 2010.
- [10] K. Priya, K. Sathishkumar, y N. Rajasekar, «A comprehensive review on parameter estimation techniques for Proton Exchange Membrane fuel cell modelling», *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 93, pp. 121-144, oct. 2018.
- [11] T. Zhang, P. Wang, H. Chen, y P. Pei, «A review of automotive proton exchange membrane fuel cell degradation under start-stop operating condition», *Appl. Energy*, vol. 223, pp. 249-262, ago. 2018.
- [12] H. Chen, Z. Song, X. Zhao, T. Zhang, P. Pei, y C. Liang, «A review of durability test protocols of the proton exchange membrane fuel cells for vehicle», *Appl. Energy*, vol. 224, pp. 289-299, ago. 2018.



- [13] «Fuel Cell Catalysis: A Surface Science Approach», *Wiley.com*. [En línea]. Disponible en: <https://www.wiley.com/en-us/Fuel+Cell+Catalysis%3A+A+Surface+Science+Approach-p-9780470463741>. [Accedido: 30-nov-2018].
- [14] E. M. Benbow, S. P. Kelly, L. Zhao, J. W. Reutenauer, y S. L. Suib, «Oxygen Reduction Properties of Bifunctional  $\alpha$ -Manganese Oxide Electrocatalysts in Aqueous and Organic Electrolytes», *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n.º 44, pp. 22009-22017, nov. 2011.
- [15] F. Barbir, «PEM Fuel Cells», en *Fuel Cell Technology: Reaching Towards Commercialization*, N. Sammes, Ed. London: Springer London, 2006, pp. 27-51.
- [16] K. Ono, Y. Yasuda, K. Sekizawa, N. Takeuchi, T. Yoshida, y M. Sudoh, «Evaluation of Pt/C catalyst degradation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formation changes under simulated PEM fuel cell condition by a rotating ring-disk electrode», *Electrochimica Acta*, vol. 97, pp. 58-65, may 2013.
- [17] M. Ouattara-Brigaudet *et al.*, «Influence of the carbon texture of platinum/carbon aerogel electrocatalysts on their behavior in a proton exchange membrane fuel cell cathode», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, n.º 12, pp. 9742-9757, jun. 2012.
- [18] L. N. M. L. y Loera Serna Sandra, «Redes metalorgánicas: materiales que respiran», *Mater. Av.*, vol. 9, pp. 27-33, 2009.
- [19] P. Falcaro, R. Ricco, C. M. Doherty, K. Liang, A. J. Hill, y M. J. Styles, «MOF positioning technology and device fabrication», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, n.º 16, pp. 5513-5560, 2014.
- [20] M. J. Rosseinsky, «Recent developments in metal-organic framework chemistry: design, discovery, permanent porosity and flexibility», *Met.-Org. Open Framew.*, vol. 73, n.º 1, pp. 15-30, ago. 2004.
- [21] Y.-S. Ho y H.-Z. Fu, «Mapping of metal-organic frameworks publications: A bibliometric analysis», *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 73, pp. 174-182, nov. 2016.
- [22] Q.-L. Zhu y Q. Xu, «Metal-organic framework composites», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, n.º 16, pp. 5468-5512, 2014.
- [23] L. Jiao, J. Y. R. Seow, W. S. Skinner, Z. U. Wang, y H.-L. Jiang, «Metal-organic frameworks: Structures and functional applications», *Mater. Today*, nov. 2018.
- [24] Gándara Felipe, «Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades», *An. Real Soc. Esp. Quím.*, n.º 3, pp. 190-196, 2012.
- [25] J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang, y C.-Y. Su, «Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, n.º 16, pp. 6011-6061, 2014.
- [26] A. Mahmood, W. Guo, H. Tabassum, y R. Zou, «Metal-Organic Framework-Based Nanomaterials for Electrocatalysis», *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, n.º 17, p. 1600423, may 2016.
- [27] Z. W. Seh, J. Kibsgaard, C. F. Dickens, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, y T. F. Jaramillo, «Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design», *Science*, vol. 355, n.º 6321, ene. 2017.
- [28] Y. Xu, Q. Li, H. Xue, y H. Pang, «Metal-organic frameworks for direct electrochemical applications», *Coord. Chem. Rev.*, vol. 376, pp. 292-318, dic. 2018.
- [29] S. Lin *et al.*, «Electrochemical Water Oxidation by a Catalyst-Modified Metal-Organic Framework Thin Film», *ChemSusChem*, vol. 10, n.º 3, pp. 514-522, dic. 2016.

- [30] C. A. Downes y S. C. Marinescu, «Electrocatalytic Metal–Organic Frameworks for Energy Applications», *ChemSusChem*, vol. 10, n.º 22, pp. 4374-4392, oct. 2017.
- [31] J. Wei *et al.*, «Nitrogen-Doped Nanoporous Carbon/Graphene Nano-Sandwiches: Synthesis and Application for Efficient Oxygen Reduction», *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, n.º 36, pp. 5768-5777, sep. 2015.
- [32] D. Zhu, L. Li, J. Cai, M. Jiang, J. Qi, y X. Zhao, «Nitrogen-doped porous carbons from bipyridine-based metal-organic frameworks: Electrocatalysis for oxygen reduction reaction and Pt-catalyst support for methanol electrooxidation», *Carbon*, vol. 79, pp. 544-553, nov. 2014.
- [33] L. Ge *et al.*, «High activity electrocatalysts from metal–organic framework-carbon nanotube templates for the oxygen reduction reaction», *Carbon*, vol. 82, pp. 417-424, feb. 2015.
- [34] H. Zhong *et al.*, «ZIF-8 Derived Graphene-Based Nitrogen-Doped Porous Carbon Sheets as Highly Efficient and Durable Oxygen Reduction Electrocatalysts», *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 53, n.º 51, pp. 14235-14239, dic. 2014.
- [35] V. P. Santos *et al.*, «Metal organic framework-mediated synthesis of highly active and stable Fischer-Tropsch catalysts», *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 6451, mar. 2015.
- [36] R. Das, P. Pachfule, R. Banerjee, y P. Poddar, «Metal and metal oxide nanoparticle synthesis from metal organic frameworks (MOFs): finding the border of metal and metal oxides», *Nanoscale*, vol. 4, n.º 2, pp. 591-599, 2012.
- [37] L. Zhang, H. B. Wu, S. Madhavi, H. H. Hng, y X. W. (David) Lou, «Formation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Microboxes with Hierarchical Shell Structures from Metal–Organic Frameworks and Their Lithium Storage Properties», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, n.º 42, pp. 17388-17391, oct. 2012.
- [38] L. Zhang, X. Wang, R. Wang, y M. Hong, «Structural Evolution from Metal–Organic Framework to Hybrids of Nitrogen-Doped Porous Carbon and Carbon Nanotubes for Enhanced Oxygen Reduction Activity», *Chem. Mater.*, vol. 27, n.º 22, pp. 7610-7618, nov. 2015.
- [39] W. Yang, X. Yue, X. Liu, J. Zhai, y J. Jia, «IL-derived N, S co-doped ordered mesoporous carbon for high-performance oxygen reduction», *Nanoscale*, vol. 7, n.º 28, pp. 11956-11961, 2015.
- [40] Y. Fu, Y. Huang, Z. Xiang, G. Liu, y D. Cao, «Phosphorous–Nitrogen-Codoped Carbon Materials Derived from Metal–Organic Frameworks as Efficient Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reactions», *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2016, n.º 13-14, pp. 2100-2105, may 2016.
- [41] Song, Z.; Cheng, N.; Lushington, A.; Sun, X, «Recent Progress on MOF-Derived Nanomaterials as Advanced Electrocatalysts in Fuel Cells», *Catalysts*, vol. 6, n.º 116, pp. 1-19, 2016.
- [42] S. Zhao *et al.*, «Carbonized Nanoscale Metal–Organic Frameworks as High Performance Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction», *ACS Nano*, vol. 8, n.º 12, pp. 12660-12668, dic. 2014.
- [43] W. Yang, Y. Zhang, X. Liu, L. Chen, y J. Jia, «In situ formed Fe–N doped metal organic framework@carbon nanotubes/graphene hybrids for a rechargeable Zn–air battery», *Chem. Commun.*, vol. 53, n.º 96, pp. 12934-12937, 2017.
- [44] H. Wang, F. Yin, B. Chen, y G. Li, «Synthesis of an ε-MnO<sub>2</sub>/metal–organic-framework composite and its electrocatalysis towards oxygen reduction reaction in an alkaline electrolyte», *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, n.º 31, pp. 16168-16176, 2015.

- [45] H. Xia, J. Zhang, Z. Yang, S. Guo, S. Guo, y Q. Xu, «2D MOF Nanoflake-Assembled Spherical Microstructures for Enhanced Supercapacitor and Electrocatalysis Performances», *Nano-Micro Lett.*, vol. 9, n.º 4, p. 43, mar. 2017.
- [46] Y. Wang *et al.*, «Nanoporous carbon derived from a functionalized metal–organic framework as a highly efficient oxygen reduction electrocatalyst», *Nanoscale*, vol. 9, n.º 2, pp. 862-868, 2017.
- [47] J. Mao, L. Yang, P. Yu, X. Wei, y L. Mao, «Electrocatalytic four-electron reduction of oxygen with Copper (II)-based metal-organic frameworks», *Electrochem. Commun.*, vol. 19, pp. 29-31, jun. 2012.
- [48] M. Jahan, Q. Bao, y K. P. Loh, «Electrocatalytically Active Graphene–Porphyrin MOF Composite for Oxygen Reduction Reaction», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, n.º 15, pp. 6707-6713, abr. 2012.
- [49] F. Yin, G. Li, y H. Wang, «Hydrothermal synthesis of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/MIL-101(Cr) composite and its bifunctional electrocatalytic activity for oxygen reduction/evolution reactions», *Catal. Commun.*, vol. 54, pp. 17-21, sep. 2014.
- [50] «Journal of Energy Chemistry». [En línea]. Disponible en: [http://www.jenergychem.org/EN/volumn/volumn\\_1241.shtml#](http://www.jenergychem.org/EN/volumn/volumn_1241.shtml#). [Accedido: 04-dic-2018].
- [51] M. Jiang, L. Li, D. Zhu, H. Zhang, y X. Zhao, «Oxygen reduction in the nanocage of metal–organic frameworks with an electron transfer mediator», *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, n.º 15, pp. 5323-5329, 2014.
- [52] A. Aijaz, N. Fujiwara, y Q. Xu, «From Metal–Organic Framework to Nitrogen-Decorated Nanoporous Carbons: High CO<sub>2</sub> Uptake and Efficient Catalytic Oxygen Reduction», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, n.º 19, pp. 6790-6793, may 2014.
- [53] J.-S. Li *et al.*, «Heteroatoms ternary-doped porous carbons derived from MOFs as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction», *Sci. Rep.*, vol. 4, p. 5130, may 2014.
- [54] L. Zhang *et al.*, «Highly graphitized nitrogen-doped porous carbon nanopolyhedra derived from ZIF-8 nanocrystals as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reactions», *Nanoscale*, vol. 6, n.º 12, pp. 6590-6602, 2014.
- [55] X. Zhao *et al.*, «One-step synthesis of nitrogen-doped microporous carbon materials as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction», *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, n.º 30, pp. 11666-11671, 2014.
- [56] J. Li *et al.*, «Metal–organic framework templated nitrogen and sulfur co-doped porous carbons as highly efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reactions», *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, n.º 18, pp. 6316-6319, 2014.
- [57] S. Pandiaraj, H. B. Aiyappa, R. Banerjee, y S. Kurungot, «Post modification of MOF derived carbon via g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> entrapment for an efficient metal-free oxygen reduction reaction», *Chem. Commun.*, vol. 50, n.º 25, pp. 3363-3366, 2014.
- [58] S. Ma, G. A. Goenaga, A. V. Call, y D.-J. Liu, «Cobalt Imidazolate Framework as Precursor for Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts», *Chem. – Eur. J.*, vol. 17, n.º 7, pp. 2063-2067, ene. 2011.
- [59] X. Wang *et al.*, «MOF derived catalysts for electrochemical oxygen reduction», *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, n.º 34, pp. 14064-14070, 2014.
- [60] W. Xia, J. Zhu, W. Guo, L. An, D. Xia, y R. Zou, «Well-defined carbon polyhedrons prepared from nano metal–organic frameworks for oxygen reduction», *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, n.º 30, pp. 11606-11613, 2014.

- [61] J.-S. Li *et al.*, «Nitrogen-doped Fe/Fe<sub>3</sub>C@graphitic layer/carbon nanotube hybrids derived from MOFs: efficient bifunctional electrocatalysts for ORR and OER», *Chem. Commun.*, vol. 51, n.º 13, pp. 2710-2713, 2015.
- [62] Q. Li *et al.*, «Graphene/Graphene-Tube Nanocomposites Templated from Cage-Containing Metal-Organic Frameworks for Oxygen Reduction in Li–O<sub>2</sub> Batteries», *Adv. Mater.*, vol. 26, n.º 9, pp. 1378-1386, nov. 2013.
- [63] P. Su *et al.*, «Nitrogen-doped carbon nanotubes derived from Zn–Fe-ZIF nanospheres and their application as efficient oxygen reduction electrocatalysts with in situ generated iron species», *Chem. Sci.*, vol. 4, n.º 7, pp. 2941-2946, 2013.
- [64] A. Morozan, M. T. Sougrati, V. Goellner, D. Jones, L. Stievano, y F. Jaouen, «Effect of Furfuryl Alcohol on Metal Organic Framework-based Fe/N/C Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells», *Electrochimica Acta*, vol. 119, pp. 192-205, feb. 2014.
- [65] Y.-Z. Chen *et al.*, «From Bimetallic Metal-Organic Framework to Porous Carbon: High Surface Area and Multicomponent Active Dopants for Excellent Electrocatalysis», *Adv. Mater.*, vol. 27, n.º 34, pp. 5010-5016, jul. 2015.
- [66] F. Bai, H. Huang, C. Hou, y P. Zhang, «Porous carbon-coated cobalt sulfide nanocomposites derived from metal organic frameworks (MOFs) as an advanced oxygen reduction electrocatalyst», *New J. Chem.*, vol. 40, n.º 2, pp. 1679-1684, 2016.
- [67] W. Xia, R. Zou, L. An, D. Xia, y S. Guo, «A metal–organic framework route to in situ encapsulation of Co@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C core@shell nanoparticles into a highly ordered porous carbon matrix for oxygen reduction», *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, n.º 2, pp. 568-576, 2015.
- [68] J. Wei *et al.*, «A graphene-directed assembly route to hierarchically porous Co–Nx/C catalysts for high-performance oxygen reduction», *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, n.º 32, pp. 16867-16873, 2015.
- [69] H. Hu, L. Han, M. Yu, Z. Wang, y X. W. (David) Lou, «Metal–organic-framework-engaged formation of Co nanoparticle-embedded carbon@Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> double-shelled nanocages for efficient oxygen reduction», *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, n.º 1, pp. 107-111, 2016.
- [70] J. Shui, C. Chen, L. Grabstanowicz, D. Zhao, y D.-J. Liu, «Highly efficient nonprecious metal catalyst prepared with metal–organic framework in a continuous carbon nanofibrous network», *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 112, n.º 34, p. 10629, ago. 2015.
- [71] K. Strickland *et al.*, «Highly active oxygen reduction non-platinum group metal electrocatalyst without direct metal–nitrogen coordination», *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 7343, jun. 2015.
- [72] Q. Li *et al.*, «Metal–Organic Framework-Derived Bamboo-like Nitrogen-Doped Graphene Tubes as an Active Matrix for Hybrid Oxygen-Reduction Electrocatalysts», *Small*, vol. 11, n.º 12, pp. 1443-1452, nov. 2014.
- [73] H. Wang, F. Yin, G. Li, B. Chen, y Z. Wang, «Preparation, characterization and bifunctional catalytic properties of MOF(Fe/Co) catalyst for oxygen reduction/evolution reactions in alkaline electrolyte», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, n.º 28, pp. 16179-16186, sep. 2014.
- [74] X. He, F. Yin, y G. Li, «A Co/metal–organic-framework bifunctional electrocatalyst: The effect of the surface cobalt oxidation state on oxygen evolution/reduction reactions in an alkaline electrolyte», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, n.º 31, pp. 9713-9722, ago. 2015.

- [75] M. Jahan, Z. Liu, y K. P. Loh, «A Graphene Oxide and Copper-Centered Metal Organic Framework Composite as a Tri-Functional Catalyst for HER, OER, and ORR», *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, n.º 43, pp. 5363-5372, may 2013.
- [76] Y. Ren, G. H. Chia, y Z. Gao, «Metal–organic frameworks in fuel cell technologies», *Nano Today*, vol. 8, n.º 6, pp. 577-597, dic. 2013.
- [77] H.-L. Jiang, T. A. Makal, y H.-C. Zhou, «Interpenetration control in metal–organic frameworks for functional applications», *Coord. Chem. Rev.*, vol. 257, n.º 15, pp. 2232-2249, ago. 2013.
- [78] P. M. P. de Sousa *et al.*, «Insights into the electrochemical behaviour of composite materials: Monovacant polyoxometalates @ porous metal-organic framework», *Electrochimica Acta*, vol. 87, pp. 853-859, ene. 2013.
- [79] E. Antolini, «Composite materials: An emerging class of fuel cell catalyst supports», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 100, n.º 3, pp. 413-426, oct. 2010.
- [80] Y. Liu, D. Liu, y C. Wang, «Bivalent metal-based MIL-53 analogues: Synthesis, properties and application», *Met.-Org. Framework.-Promis. Solid State Porous Mater. 21st Century*, vol. 223, pp. 84-94, mar. 2015.
- [81] B. Gui, G. Hu, T. Zhou, y C. Wang, «Pore surface engineering in a zirconium metal–organic framework via thiol-ene reaction», *Met.-Org. Framework.-Promis. Solid State Porous Mater. 21st Century*, vol. 223, pp. 79-83, mar. 2015.
- [82] L. Yang, N. Larouche, R. Chenitz, G. Zhang, M. Lefèvre, y J.-P. Dodelet, «Activity, Performance, and Durability for the Reduction of Oxygen in PEM Fuel Cells, of Fe/N/C Electrocatalysts Obtained from the Pyrolysis of Metal-Organic-Framework and Iron Porphyrin Precursors», *Electrochimica Acta*, vol. 159, pp. 184-197, mar. 2015.
- [83] K. L. Yeung y W. Han, «Zeolites and mesoporous materials in fuel cell applications», *Catal. Today*, vol. 236, pp. 182-205, nov. 2014.
- [84] N. Stock y S. Biswas, «Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites», *Chem. Rev.*, vol. 112, n.º 2, pp. 933-969, feb. 2012.
- [85] «Industrial MOF Synthesis - Metal&#x2010;Organic Frameworks - Wiley Online Library». [En línea]. Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527635856.ch14>. [Accedido: 06-dic-2018].
- [86] C. Li *et al.*, «Synthesis of porphyrin@MOFs type catalysts through “one-pot” self-assembly», *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 393, pp. 166-170, nov. 2014.
- [87] C. A. Fernandez *et al.*, «Synthesis, Characterization, and Application of Metal Organic Framework Nanostructures», *Langmuir*, vol. 26, n.º 24, pp. 18591-18594, dic. 2010.
- [88] Lee, YR., Kim, J. & Ahn, WS. Korean, «Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review», *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 30, pp. 1667-1680, 2013.
- [89] N. A. Khan y S. H. Jung, «Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction», *Coord. Chem. Rev.*, vol. 285, pp. 11-23, feb. 2015.
- [90] G. Colón, «Towards the hydrogen production by photocatalysis», *Hydrog. Oxyg. Mol.*, vol. 518, pp. 48-59, may 2016.
- [91] European Commission y Directorate-General for Energy and Transport, *La Energía del hidrógeno y las Pilas de combustible: una visión para nuestro futuro*. Luxemburgo: EUR-OP, 2003.

- [92] A. Fujishima, K. Hashimoto, y T. Watanabe, *TiO<sub>2</sub> photocatalysis: fundamentals and applications*. Tokyo: Bkc, 1999.
- [93] O. Rosseler, M. V. Shankar, M. K.-L. Du, L. Schmidlin, N. Keller, y V. Keller, «Solar light photocatalytic hydrogen production from water over Pt and Au/TiO<sub>2</sub>(anatase/rutile) photocatalysts: Influence of noble metal and porogen promotion», *J. Catal.*, vol. 269, n.º 1, pp. 179-190, ene. 2010.
- [94] F. Cai *et al.*, «Graphene oxide-assisted synthesis and photocatalytic hydrogen production of mix-phase titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanosheets», *CrystEngComm*, vol. 17, n.º 5, pp. 1086-1091, 2015.
- [95] A. L. Linsebigler, G. Lu, y J. T. Yates, «Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results», *Chem. Rev.*, vol. 95, n.º 3, pp. 735-758, may 1995.
- [96] J. Cihlar, V. Kasperek, M. Kralova, y K. Castkova, «Biphasic anatase-brookite nanoparticles prepared by sol-gel complex synthesis and their photocatalytic activity in hydrogen production», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, n.º 7, pp. 2950-2962, feb. 2015.
- [97] I. Dincer y C. Acar, «Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, n.º 34, pp. 11094-11111, sep. 2015.
- [98] J. Xing *et al.*, «Stable Isolated Metal Atoms as Active Sites for Photocatalytic Hydrogen Evolution», *Chem. – Eur. J.*, vol. 20, n.º 8, pp. 2138-2144, feb. 2014.
- [99] F. F. Schweinberger *et al.*, «Cluster Size Effects in the Photocatalytic Hydrogen Evolution Reaction», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, n.º 36, pp. 13262-13265, sep. 2013.
- [100] A. J. Bard y M. A. Fox, «Artificial Photosynthesis: Solar Splitting of Water to Hydrogen and Oxygen», *Acc. Chem. Res.*, vol. 28, n.º 3, pp. 141-145, mar. 1995.
- [101] R. Lin *et al.*, «Enhanced photocatalytic hydrogen production activity via dual modification of MOF and reduced graphene oxide on CdS», *Chem. Commun.*, vol. 50, n.º 62, pp. 8533-8535, 2014.
- [102] J. He *et al.*, «A dye-sensitized Pt@UiO-66(Zr) metal-organic framework for visible-light photocatalytic hydrogen production», *Chem. Commun.*, vol. 50, n.º 53, pp. 7063-7066, 2014.
- [103] H. de Lasa, B. Serrano, y M. Salices, *Photocatalytic Reaction Engineering*. Springer US, 2005.
- [104] Q. Tay, X. Liu, Y. Tang, Z. Jiang, T. C. Sum, y Z. Chen, «Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production with Synergistic Two-Phase Anatase/Brookite TiO<sub>2</sub> Nanostructures», *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n.º 29, pp. 14973-14982, jul. 2013.
- [105] J. B. Joo, R. Dillon, I. Lee, Y. Yin, C. J. Bardeen, y F. Zaera, «Promotion of atomic hydrogen recombination as an alternative to electron trapping for the role of metals in the photocatalytic production of H<sub>2</sub>», *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 111, n.º 22, p. 7942, jun. 2014.
- [106] J. Ran, J. Zhang, J. Yu, M. Jaroniec, y S. Z. Qiao, «Earth-abundant cocatalysts for semiconductor-based photocatalytic water splitting», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, n.º 22, pp. 7787-7812, 2014.
- [107] N. Strataki, N. Boukos, F. Paloukis, S. G. Neophytides, y P. Lianos, «Effect of the conditions of platinum deposition on titania nanocrystalline films on the efficiency of photocatalytic oxidation of ethanol and production of hydrogen», *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 8, n.º 5, pp. 639-643, 2009.
- [108] J. Yang, D. Wang, H. Han, y C. Li, «Roles of Cocatalysts in Photocatalysis and Photoelectrocatalysis», *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, n.º 8, pp. 1900-1909, ago. 2013.

- [109] M. Wen, K. Mori, T. Kamegawa, y H. Yamashita, «Amine-functionalized MIL-101(Cr) with imbedded platinum nanoparticles as a durable photocatalyst for hydrogen production from water», *Chem Commun*, vol. 50, n.º 79, pp. 11645-11648, 2014.
- [110] A. Fateeva *et al.*, «A Water-Stable Porphyrin-Based Metal–Organic Framework Active for Visible-Light Photocatalysis», *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 51, n.º 30, pp. 7440-7444, jul. 2012.
- [111] W. Wang, X. Xu, W. Zhou, y Z. Shao, «Recent Progress in Metal-Organic Frameworks for Applications in Electrocatalytic and Photocatalytic Water Splitting», *Adv. Sci.*, vol. 4, n.º 4, p. 1600371, abr. 2017.
- [112] J. Zhu, P.-Z. Li, W. Guo, Y. Zhao, y R. Zou, «Titanium-based metal–organic frameworks for photocatalytic applications», *Coord. Chem. Rev.*, vol. 359, pp. 80-101, mar. 2018.
- [113] S. Pullen y S. Ott, «Photochemical Hydrogen Production with Metal–Organic Frameworks», *Top. Catal.*, vol. 59, n.º 19, pp. 1712-1721, dic. 2016.
- [114] T. Zhou *et al.*, «Post-synthesis modification of a metal–organic framework to construct a bifunctional photocatalyst for hydrogen production», *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, n.º 11, pp. 3229-3234, 2013.
- [115] M. Luo, W. Yao, C. Huang, Q. Wu, y Q. Xu, «Shape effects of Pt nanoparticles on hydrogen production via Pt/CdS photocatalysts under visible light», *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, n.º 26, pp. 13884-13891, 2015.
- [116] Delgado Espitia Paola Janet, «SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS A PARTIR DE TiO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PARA LA PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE H<sub>2</sub>», Instituto Politécnico Nacional, Zacatecas, 2018.
- [117] María Victoria Curia, «Estudio Fisicoquímico y Catalítico del Sistema Mn-O-V», La Plata, CINDECA (Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. J. Ronco” CONICET - UNLP, 2010.
- [118] LUIS ANDRÉS CHUNGATA CABRERA, «ESTUDIO DEL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA EN LA CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES A UTILIZARSE EN LA GASIFICACIÓN CATALÍTICA PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO», Universidad de Cuenca, Ecuador, 2017.
- [119] Y. Luo y N. Alonso-Vante, «Application of Metal Organic Framework (MOF) in the electrocatalytic process», en *Electrochemistry: Volume 14*, vol. 14, The Royal Society of Chemistry, 2017, pp. 194-256.
- [120] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2a ed. 2000.
- [121] Joseph Wang, *Analytical Electrochemistry*, 3a ed. .
- [122] E. D. Bloch *et al.*, «Metal Insertion in a Microporous Metal–Organic Framework Lined with 2,2'-Bipyridine», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, n.º 41, pp. 14382-14384, oct. 2010.
- [123] I. Senkovska, F. Hoffmann, M. Fröba, J. Getzschmann, W. Böhlmann, y S. Kaskel, «New highly porous aluminium based metal-organic frameworks: Al(OH)(ndc) (ndc=2,6-naphthalene dicarboxylate) and Al(OH)(bpdc) (bpdc=4,4'-biphenyl dicarboxylate)», *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 122, n.º 1, pp. 93-98, jun. 2009.
- [124] S. D. Mikhailenko, F. Afsahi, y S. Kaliaguine, «Complex Impedance Spectroscopy Study of the Thermolysis Products of Metal–Organic Frameworks», *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n.º 17, pp. 9165-9175, may 2014.

- [125] L. Calvillo, V. Celorrio, R. Moliner, A. B. Garcia, I. Caméan, y M. J. Lazaro, «Comparative study of Pt catalysts supported on different high conductive carbon materials for methanol and ethanol oxidation», *Electrochimica Acta*, vol. 102, pp. 19-27, jul. 2013.
- [126] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, L. Sümchen, y C. Roy, «Electrical conductivity of thermal carbon blacks: Influence of surface chemistry», *Carbon*, vol. 39, n.º 8, pp. 1147-1158, jul. 2001.
- [127] E. Fabbri, A. Rabis, Y. Chino, M. Uchida, y T. J. Schmidt, «Boosting Pt oxygen reduction reaction activity by tuning the tin oxide support», *Electrochem. Commun.*, vol. 83, pp. 90-95, oct. 2017.
- [128] Z. Liu, X. Y. Ling, X. Su, y J. Y. Lee, «Carbon-Supported Pt and PtRu Nanoparticles as Catalysts for a Direct Methanol Fuel Cell», *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, n.º 24, pp. 8234-8240, jun. 2004.
- [129] T. H. T. Vu *et al.*, «Solvothermal synthesis of Pt -SiO<sub>2</sub>/graphene nanocomposites as efficient electrocatalyst for methanol oxidation», *Electrochimica Acta*, vol. 161, pp. 335-342, abr. 2015.
- [130] L. Li *et al.*, «A green method to prepare Pd–Ag nanoparticles supported on reduced graphene oxide and their electrochemical catalysis of methanol and ethanol oxidation», *J. Power Sources*, vol. 263, pp. 13-21, oct. 2014.
- [131] Z. Liu, X. Y. Ling, X. Su, y J. Y. Lee, «Carbon-Supported Pt and PtRu Nanoparticles as Catalysts for a Direct Methanol Fuel Cell», *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, n.º 24, pp. 8234-8240, jun. 2004.
- [132] A. . Markusse, B. F. . Kuster, y J. . Schouten, «Platinum catalysed aqueous alcohol oxidation: experimental studies and reaction model discrimination», *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 158, n.º 1, pp. 215-222, sep. 2000.
- [133] D. Sun, Y. Gao, J. Fu, X. Zeng, Z. Chen, y Z. Li, «Construction of a supported Ru complex on bifunctional MOF-253 for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction under visible light», *Chem. Commun.*, vol. 51, n.º 13, pp. 2645-2648, 2015.
- [134] C. Zhang *et al.*, «Single-Atomic Ruthenium Catalytic Sites on Nitrogen-Doped Graphene for Oxygen Reduction Reaction in Acidic Medium», *ACS Nano*, vol. 11, n.º 7, pp. 6930-6941, jul. 2017.
- [135] C. Gunanathan y D. Milstein, «Bond Activation and Catalysis by Ruthenium Pincer Complexes», *Chem. Rev.*, vol. 114, n.º 24, pp. 12024-12087, dic. 2014.
- [136] L. Duan *et al.*, «A molecular ruthenium catalyst with water-oxidation activity comparable to that of photosystem II», *Nat. Chem.*, vol. 4, p. 418, mar. 2012.
- [137] L. Liu, J.-W. Lee, y B. N. Popov, «Development of ruthenium-based bimetallic electrocatalysts for oxygen reduction reaction», *Spec. Issue Sel. Pap. Int. Power Sources Symp. 2005 Together Regul. Pap.*, vol. 162, n.º 2, pp. 1099-1103, nov. 2006.
- [138] Y.-B. Huang, J. Liang, X.-S. Wang, y R. Cao, «Multifunctional metal–organic framework catalysts: synergistic catalysis and tandem reactions», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, n.º 1, pp. 126-157, 2017.
- [139] T. Qiu *et al.*, «Highly exposed ruthenium-based electrocatalysts from bimetallic metal-organic frameworks for overall water splitting», *Nano Energy*, vol. 58, pp. 1-10, abr. 2019.
- [140] S. Chandrasekaran y S. H. Hur, «Mesoporous ruthenium metal organic framework core shell templated CdS/rGO nanosheets catalyst for efficient bifunctional electro-catalytic oxygen reactions», *Mater. Res. Bull.*, vol. 112, pp. 95-103, abr. 2019.



- [141] F. Carson *et al.*, «Ruthenium Complexation in an Aluminium Metal–Organic Framework and Its Application in Alcohol Oxidation Catalysis», *Chem. – Eur. J.*, vol. 18, n.° 48, pp. 15337-15344, nov. 2012.

## ANEXO1. CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE BANDA PROHIBIDA A PARTIR DE LA ECUACIÓN DE TAUC

La relación propuesta por Tauc, David y Mott para el cálculo de la energía de banda prohibida de una transición indirecta es la siguiente:

$$(h\nu a)^{\frac{1}{2}} = A(h\nu - E_{bg})$$

Donde:

$h$  = Constante de Planck

$\nu$  = Frecuencia de la vibración

$a$  = coeficiente de absorción

$E_{bg}$  = energía de banda prohibida

$A$  = constante de proporción

Para emplear el espectro de reflectancia difusa se convierte por la función de Kubelka-Munk

$$(h\nu F(R))^{\frac{1}{2}} = A(h\nu - E_{bg})$$

Para la obtención de la energía de banda prohibida se grafica en el eje vertical la función de  $(h\nu F(R))^{\frac{1}{2}}$  con el espectro de reflectancia difusa en el eje vertical, mientras que en el eje horizontal se grafica el valor de  $h\nu$ . La unidad de  $h\nu$  es eV, teniendo como relación con la longitud de onda  $h\nu = 1239.7/\lambda$ . Posteriormente se traza una línea tangente en la inflexión de la curva y el valor que intersecta con el eje horizontal es el valor de la energía de banda prohibida.

Anexo 2

ANEXO 2: TABLA A) NOTACIÓN DE LOS MATERIALES CON LOS CUALES SE COMPARÓ LA PRODUCCIÓN DE H<sub>2</sub> EN LA FIGURA 7.3

Nombre	Precursor de In	Composición	Observaciones
NT	---	----	Nanotubos de titanato sintetizados a partir del método hidrotermal
NT1	$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1 % In	Se agregó el In al inicio de la síntesis
NT2	$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2 % In	
NT3	$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3% In	
NT5	$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5 % In	