



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**Ru@MIL-100(Fe): MATERIAL HÍBRIDO JERÁRQUICO COMO
CATALIZADOR DE LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

RAMIRO PINEDA CALVA

Ciudad Universitaria, CDMX, 2018





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: BLAS FLORES PEREZ**

VOCAL: **Profesor: JOSE MARTIN ENRIQUE CARRETO CORTES**

SECRETARIO: **Profesor: ALFONSO RAMON GARCIA MARQUEZ**

1er. SUPLENTE: **Profesor: JOSE LUIS LOPEZ CERVANTES**

2° SUPLENTE: **Profesor: PAULINO GUILLERMO ZERON ESPINOSA**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de catálisis materiales avanzados y nanotecnología (CATAMARAN), Edificio F, Lab. 229 Facultad de Química.

Laboratorio de materiales funcionales, Edificio F, Lab. 212 Facultad de Química.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. ALFONSO RAMON GARCIA MARQUEZ

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. EDGAR JESUS BORJA ARCO

SUSTENTANTE:

RAMIRO PINEDA CALVA

Agradecimientos

- Al proyecto DGAPA-PAPIIT IA207318 “Síntesis de materiales nanoestructurados como componentes en celdas de combustible” por la beca otorgada y el financiamiento para realizar este proyecto.

Abreviaturas

EDXS	<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> Espectroscopía de rayos X dispersados
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
FTIR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i> Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier
HOR	<i>Hydrogen oxidation reaction</i> Reacción de oxidación de hidrógeno
MOF	<i>Metal-organic framework</i> Esqueleto metal-orgánico
NP	Nanopartícula
ORR	<i>Oxygen reduction reaction</i> Reacción de reducción de oxígeno
PEMFC	<i>Proton exchange membrane fuel cells</i> Celdas de combustible de membrana de intercambio de protones
STEM	<i>Scanning transmission electron microscopy</i> Microscopía electrónica de barrido y transmisión combinados
TEM	<i>Transmission electron microscopy</i> Microscopía electrónica de transmisión
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i> Análisis termogravimétrico
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> Espectroscopía de fotoelectrón de rayos X
XRPD	<i>X-ray powder diffraction</i> Difracción de rayos X de polvos

Contenido

1. Introducción	1
2. Marco teorico	4
2.1 Celdas de combustible (<i>PEMFCs</i>)	5
2.2 Componentes	6
2.3 Reacción de reducción de oxígeno (<i>ORR</i>)	9
2.4 Catalizadores para la <i>ORR</i>	11
2.5 Soportes	14
2.6 <i>MOFs</i>	16
2.7 MIL-100(Fe)	17
2.8 Rutenio	20
3. Experimental	21
4. Caracterización y Resultados	24
4.1 <i>FTIR</i>	25
4.2 <i>XRPD</i>	26
4.3 Porosimetría	27
4.4 <i>TGA</i>	28
4.5 <i>TEM, STEM</i> y <i>EDXS</i>	30
4.6 <i>XPS</i>	35
4.7 Pruebas electroquímicas	37
5. Conclusiones	40
Referencias	42
Anexos	52
Anexo I	53
Anexo II	54
Anexo III	55
Anexo IV	56
Anexo V	57

1. Introducción

La importancia del desarrollo de nuevos catalizadores

El incremento de la concentración de CO₂ en la atmósfera a causa de combustibles fósiles, así como la naturaleza finita de éstos, hacen una prioridad la búsqueda de fuentes de transformación de energía alternativas. En este campo las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones (*PEMFC*) han atraído gran interés por su alta eficiencia y no emisión de gases de efecto invernadero.[1]

En los electrodos de las *PEMFCs* el hidrógeno y el oxígeno reaccionan con ayuda de un catalizador para producir agua y energía eléctrica. Las *PEMFCs* son sostenibles y atractivas sin importar el método de producción de hidrógeno ya que al ser mas eficientes, el suministro de este tendrá mayor duración cualquiera sea la fuente.[2] Sin embargo, el análisis de costo de las *PEMFCs* muestra que esta tecnología solo es comercialmente viable a través de producción en masa.[3] Actualmente la implementación a gran escala de esta tecnología para el uso en aplicaciones comerciales, residenciales y de transporte está limitado principalmente por el costo de los catalizadores, basados en platino, cuyo costo es 55% del costo total del dispositivo.[2][4] Un incremento en la demanda de *PEMFCs* desencadenaría un incremento en el precio del platino,[5] por lo que es necesario el desarrollo de nuevos catalizadores con metales alternativos.

Con respecto a estos últimos, la actividad, estabilidad, selectividad, costo y abundancia son los parámetros mas importantes a considerar en la búsqueda de catalizadores competitivos.[6] El rutenio es una alternativa apropiada al platino, frecuentemente encontrado en materiales bimetálicos soportados en carbon en compañía del anterior;[7] sin embargo, su uso en forma de nanopartículas metálicas acarrea muchas dificultades.[8]

Para resolver dichas dificultades, inherentes a la naturaleza de las nanopartículas metálicas, ocasionadas por su alta energía superficial, tales como: migración, aglomeración, la subsecuente pérdida de actividad y la no-homogeneidad de sitios activos debido a su polidispersidad, el uso de materiales porosos como soportes ha sido ampliamente explorado en el campo de catálisis heterogénea.[9]

Los *MOFs* (*Metal-Organic Frameworks*) son sólidos cristalinos formados por redes cristalinas infinitas, compuestas de unidades de construcción secundarias (iones metálicos o clusters) y conectores orgánicos, unidos por enlaces de coordinación de fuerza moderada.[10] Su estructura porosa ha llevado al desarrollo de diversos materiales con actividad catalítica en diversas aplicaciones[11-15] y su estudio en la catálisis de la *ORR* (reacción de reducción de oxígeno) en *PEMFCs* parece haber sido exitoso en las últimas décadas.[16]

En este trabajo se preparó y caracterizó Ru@MIL-100(Fe), un material que consiste en especies de rutenio encapsuladas en MIL-100(Fe), un *MOF* mesoporoso formado por trimeros de hierro oxo-centrados y ácido trimésico (ácido 1,3,5-tricarboxilbenzoico) como conector. El material mostró actividad catalítica hacia la *ORR* con una menor concentración de rutenio que la mayoría de los catalizadores en el mercado.[7]

2. Marco teórico

Algunos conceptos relevantes



2.1 Celdas de combustible (PEMFCs)

Las Celdas de combustible de membrana de intercambio de protones, PEMFC (Proton exchange membrane fuel cells)(Fig. 1), son dispositivos de conversión energética que trabajan bajo un suministro continuo de combustible (H₂ y O₂).[17] Trabajan a bajas temperaturas (60 - 80 °C), son compactas, de bajo peso, tienen un alta densidad de poder y no emiten contaminantes.[18] La eficiencia energética de estos dispositivos es mayor que la de las fuentes tradicionales de conversión de energía, e.g. combustion (40 - 60% vs. 20 - 30%).[19]

En estos dispositivos el hidrógeno es suministrado a través del ánodo y el oxígeno, generalmente proveniente de aire, es alimentado a través del cátodo. Ambos electrodos están separados por un electrolito sólido que permite la conducción iónica pero inhibe la circulación de electrones. Los productos de la celda son energía eléctrica, agua y calor:[18]



A pesar de las ventajas de este método de conversión de energía, la reacción sufre de diversas limitaciones cinéticas, óhmicas y de transporte de masa, por lo que el potencial de celda es menor al teórico (1.23 V) y típicamente se encuentra entre 0.6 y 0.9 V, en consecuencia las celdas son generalmente ensambladas en pilas utilizando una configuración bipolar *v.i.* el cual es equivalente al arreglo de baterías en serie.[20]

2.2 Componentes

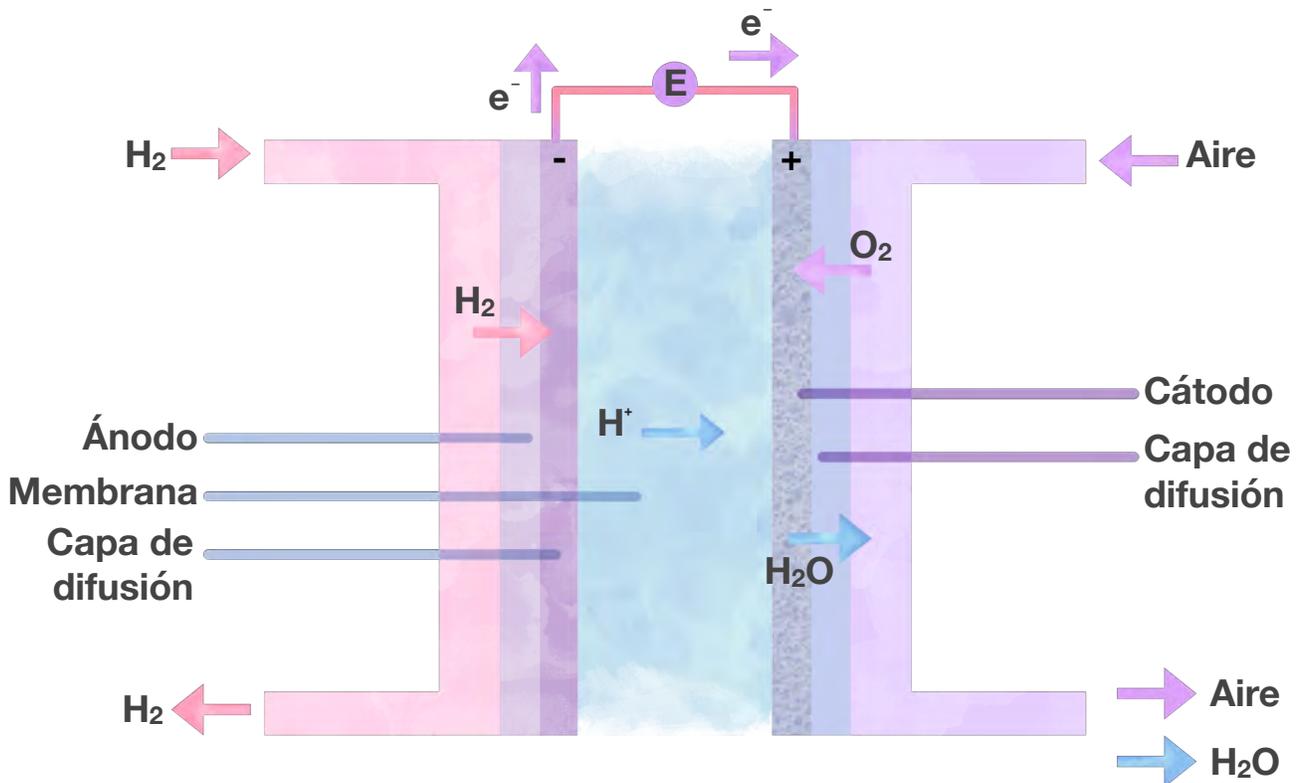


Fig. 1. Esquema de una PEMFC.

2.2.1 Electrodo

Los electrodos de la celda son capas catalíticas localizadas en contacto con una membrana polimérica y un sustrato conductor.[20] En el ánodo se lleva a cabo la *HOR* (reacción de oxidación de hidrógeno) el catalizador oxida las moléculas de hidrógeno generando H^+ y e^- , los protones cruzan la membrana mientras que los electrones son forzados a circular por el circuito externo. En el cátodo se lleva a cabo la *ORR* (reacción de reducción de oxígeno) en donde las moléculas de oxígeno reaccionan con electrones del circuito externo y los protones de la membrana para producir agua.[18]

2.2.2 Capa de difusión de gases

La capa de difusión conecta las placas bipolares con la capa catalítica y tiene varias funciones como colector de corriente, reparto de gases, transferencia de calor y remoción de agua. Generalmente está compuesta de carbon, agua, alcohol y *PTFE* u otras sustancias hidrofóbicas, cuyo propósito es facilitar el transporte de gas y agua durante la operación de la celda en condiciones de inundación.[21]

2.2.3 Membrana

La membrana es una barrera que previene el transporte y mezclado de sustancias de manera selectiva. En el caso de las *PEMFCs*, discutidas en este trabajo, se utilizan membranas de intercambio catiónico para transportar los H^+ resultantes de la *HOR*.

Lo último en materiales para membranas de *PEMFCs* es *Nafion*®, el cual debe estar completamente hidratado para obtener un buen desempeño. El contenido de agua esta directamente relacionado a su actividad de conducción de protones: la deshidratación conlleva a una pérdida de conductividad de protones y por otro lado, el exceso de agua ocasiona la inundación de los electrodos, lo que es extremadamente perjudicial para el funcionamiento de la celda.[22] La estructura molecular del *Nafion*® está compuesta de un esqueleto de polifluorocarbono con ramificaciones hidrofílicas con grupos sulfonato (**Fig. 2**). [23] En presencia de agua el polímero se hincha y presenta una separación de fases, en donde poros hidrofílicos que contienen agua están rodeados por las cadenas perfluoradas hidrofóbicas.[22]

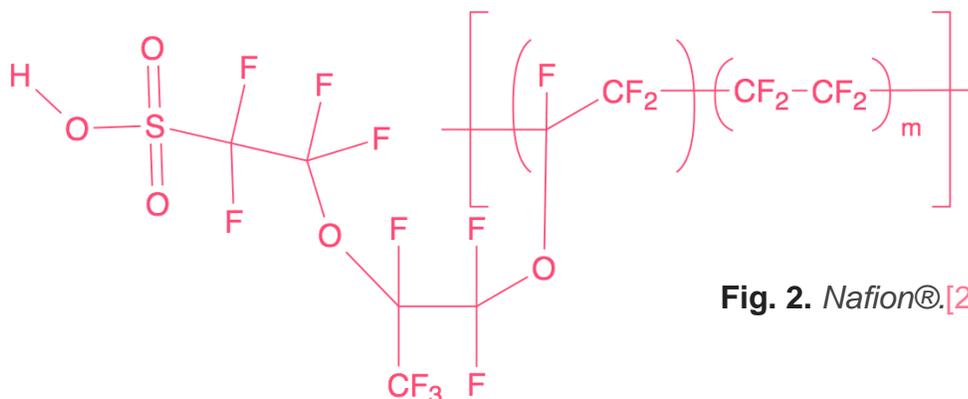


Fig. 2. *Nafion*®.[23]

2.2.4 Placas bipolares

Las placas bipolares son un componente esencial en *PEMFCs*, necesarias para el arreglo de celdas en diferentes configuraciones (e.g. **Fig. 3**), su función es la distribución de gases, la conducción de corriente eléctrica de celda a celda y facilitar el control de calor y agua en el dispositivo. Actualmente los materiales mas utilizados son compósitos de grafito, debido a su baja resistencia eléctrica y alta resistencia a la corrosión, sin embargo dado su fragilidad y costo se ha buscado el empleo de placas metálicas para aplicaciones que requieran de movilidad de *PEMFCs*, e.g., automóviles.[24]

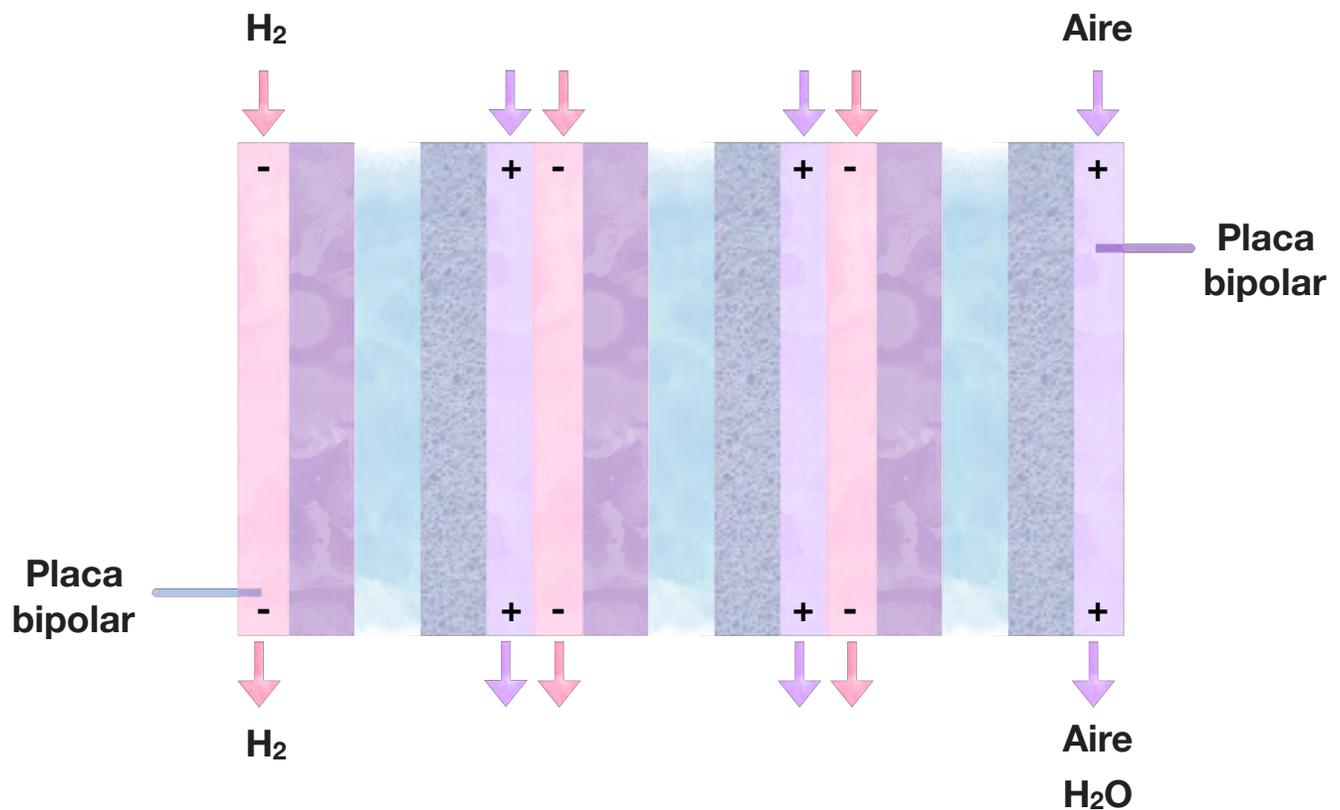


Fig. 3. Arreglo de celdas en configuración bipolar. Esta configuración, equivalente a un arreglo en serie, incrementa el voltaje de las *PEMFCs*.

2.3 Reacción de reducción de oxígeno (ORR)

Ambas reacciones, *HOR* (reacción de oxidación de hidrógeno) y *ORR* (reacción de reducción de oxígeno), proceden en etapas, i.e. se generan y consumen intermediarios durante la reacción. Estos intermediarios deben ser estabilizados lo suficiente para permitir la compleción de la reacción, por esto, la rapidez de reacción es altamente dependiente del catalizador.[20]

La reacción de reducción de oxígeno en disolución acuosa puede ocurrir por las siguientes vías (**Fig. 4**): **(I)** un mecanismo directo de $4e^-$; **(II)** un camino de $2e^-$ que primero reduce O_2 a H_2O_2 ; **(III)** un camino en serie con reducción de 2 y $4e^-$; **(IV)** un camino en paralelo que es una combinación de los anteriores; **(V)** un camino que incluye la difusión de especies de un camino en serie a uno directo; **(VI)** un mecanismo asociativo que involucra a adsorción de O_2 y una transferencia de protón/electrón directa para generar OOH , que se descompone en O y OH ; y **(VII)** un mecanismo disociativo que consiste en la ruptura del enlace $O-O$ de O_2 y la hidrogenación de O atómico a OH y a H_2O . [5]

En el diseño de *PEMFCs* se prefiere el uso de catalizadores que reduzcan el oxígeno via el camino directo de $4e^-$, debido a la eficiencia de la reducción total hacia la formación de H_2O y a la alta reactividad del H_2O_2 producido por mecanismos con transferencias de $2e^-$, cuya presencia lleva a la corrosión de los componentes del dispositivo y eventualmente a la pérdida de funcionamiento,[2] además es deseable que la *ORR* ocurra a potenciales cercanos al termodinámico con rapidez de reacción satisfactorias.[25] Actualmente la baja rapidez de la *ORR* demanda el uso de altas cantidades de platino *v.i.*[5]

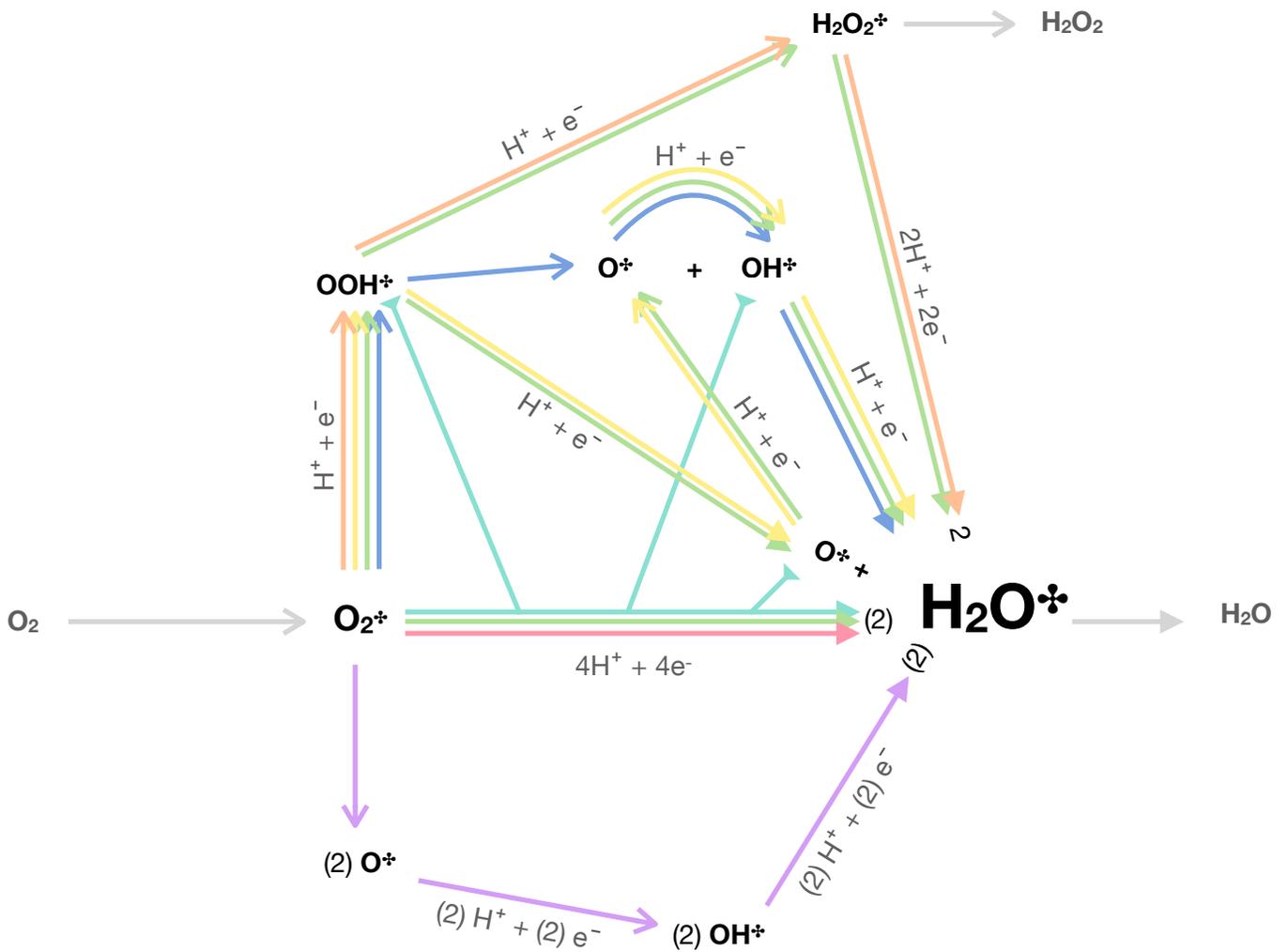


Fig. 4. Posibles vías de ORR en donde \clubsuit representa a las especies adsorbidas; \rightarrow representa las reacciones que producen agua; y \dashrightarrow representa la difusión de especies de un camino a otro.

2.4 Catalizadores para *ORR*

Por ser mucho más lenta la *ORR* que la *HOR*, es el paso determinante en *PEMFCs*.^[26] El impacto del material del electrodo en la rapidez de reacción es indudablemente mayor para la *ORR* que para la *HOR*, por lo que en *PEMFCs* se dedican más esfuerzos al desarrollo de catalizadores para el cátodo.^[20]

En general, un catalizador eficiente debe poseer las siguientes propiedades:^[27]

- i) Alta densidad de sitios activos con niveles energéticos similares.
- ii) Alta estabilidad: el medio de operación de las *PEMFCs* es en presencia de un ácido, oxígeno, agua y contaminantes de los combustibles (e.g. CO, por producción de H₂ via descomposición catalítica de hidrocarburos), lo que provoca disolución de catalizadores y corrosión de los soportes.
- iii) Alta conductividad eléctrica, ya que las relaciones involucran procesos de transferencia de electrones.
- iv) Adsorción superficial moderada.

El principio de Sabatier manifiesta que un sustrato debe enlazarse al catalizador con suficiente fuerza para que la reacción se lleve a cabo, pero no tan fuerte para que el producto pueda disociarse y la superficie del catalizador no sea envenenada por reactivos o intermediarios.^[2]

Esto puede ser expresado cuantitativamente en forma de gráficos de actividad o rapidez de reacción vs. alguna propiedad. En el caso de la *ORR* se ha reportado la actividad vs. la energía de enlace con oxígeno para diversos metales (**Fig. 5**).^[28] Para metales que tienen una alta energía de enlace con oxígeno, la rapidez está limitada por la remoción de especies de oxígeno absorbidas. Por otro lado, para superficies metálicas con bajas energías de enlace M—O, la rapidez está limitada por la disociación del O₂ o, más probablemente, por la transferencia de e⁻ y H⁺ al O₂ adsorbido.^[5]

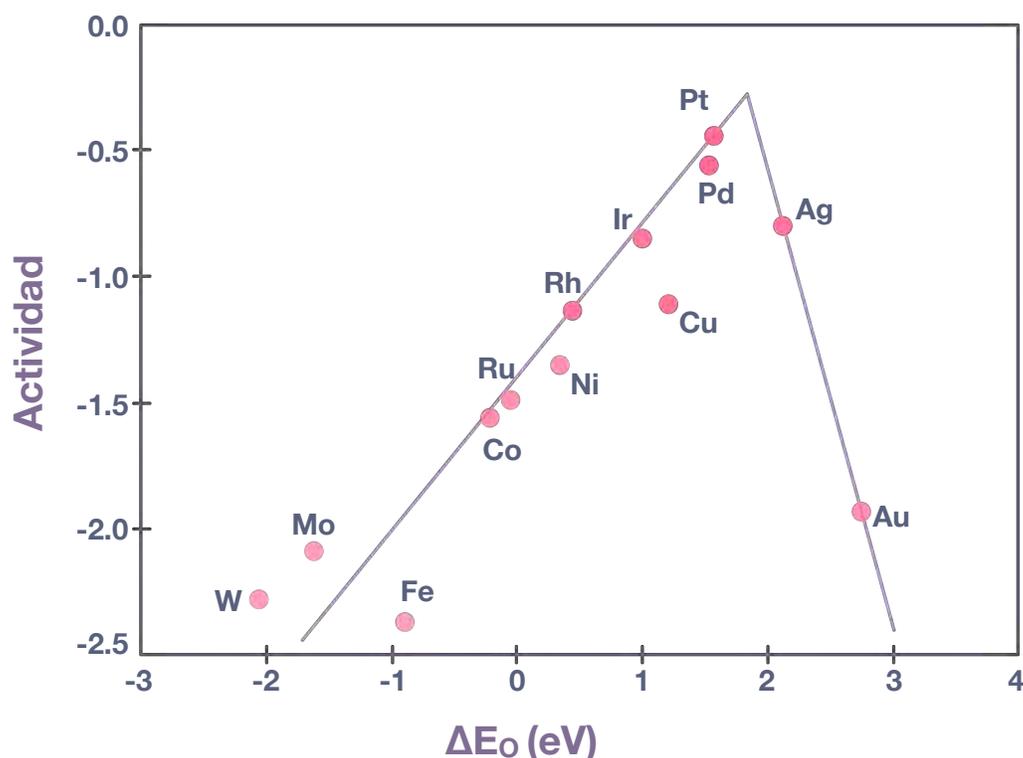


Fig. 5. Actividad catalítica hacia *ORR* vs. energía de enlace a oxígeno.[28]

Como se observa en la **Fig. 5**, el Pt es el metal más activo hacia *ORR* por lo que ha sido el sujeto de la mayor parte de la investigación en catalizadores para esta aplicación, estudiando aspectos como: tamaño de partículas, morfología, aleaciones, métodos sintéticos, así como su incorporación en nanoestructuras (nanocables, nanotubos, nanooctaedros, nanodendrimeros, nanoesferas) e interacciones con el soporte.[2][3][5][7][21]

Actualmente los únicos electrocatalizadores utilizados en la aplicación de *PEMFCs* son nanopartículas con base de Pt, generalmente soportadas en carbón poroso para mejorar la actividad catalítica, estabilidad y facilidad de manejo del catalizador.[4]

Aunque estos materiales poseen una actividad catalítica razonable, presentan como desventajas: (I) la corrosión del soporte de carbon a altos potenciales de electrodo y en presencia de oxígeno resulta en la separación de las partículas de Pt, ocasionando pérdidas de actividad y (II) el predominio de interacciones débiles entre el soporte y las partículas que puede no proveer suficiente anclaje, ocasionando migración y agregación, en general, el decremento de la superficie activa.[5] En cualquiera de los casos anteriores la consecuencia es el decremento de la eficiencia catalítica.[29]

Otra desventaja importante del uso de Pt, considerando las condiciones de operación de las *PEMFCs* es que, desde un punto de vista termodinámico, el Pt no es estable a valores de pH cercanos a 0 y potenciales entre 0.9 y 1.0 V vs. ENH, lo que corresponde al medio de la capa catalítica catódica en circuito abierto en condiciones de reposo,[20] además de su oxidación irreversible, por experimentar adsorción no disociativa acompañada por un poco de adsorción disociativa en presencia de oxígeno.[8]

En el campo de catálisis homogénea, macrociclos con centros de Fe y Co demostraron las mejores propiedades electrocatalíticas y han sido resaltados como sitios activos eficientes para la *ORR* en *PEMFCs* en medios alcalinos.[29] Más ejemplos de actividad catalítica para la *ORR* de materiales a base de hierro fueron reportados por Hu et al. en forma de esferas huecas de Fe_3C rodeadas de capas de grafito ($\text{Fe}_3\text{C}/\text{C}$). Fe_3C ha mostrado resultados prometedores para *ORR* en disoluciones neutras y alcalinas, pero su uso en medios ácidos es extremadamente limitado debido a su disolución.[2]

2.5 Soportes

El uso de soportes, como se mencionó anteriormente, tiene la función de estabilizar las nanopartículas (NPs), además de proporcionar otras ventajas, como la alteración de las propiedades electrónicas del metal, proporcionar selectividad estérica, y en algunos casos, participar en la reacción.[30]

Entre los soportes más utilizados se encuentran soportes de carbón en forma de nanotubos, grafeno, nanodiamantes, nanofibras, así como materiales porosos como negro de carbón y superestructuras de grafeno. Otros soportes pueden ser cerámicos como óxidos de titanio, cerio, niobio y tungsteno así como carburos, nitruros y boruros.[31][32]

Dentro de los soportes, las partículas de negro de carbón han sido consideradas como la mejor opción para electrocatalizadores debido a que sus estructuras porosas y gran área superficial favorece la dispersión de componentes activos, además de poseer buena conductividad eléctrica y bajo costo.[4]

Idealmente, un soporte promueve la actividad catalítica de las NPs al estabilizar su alta tendencia a agregarse (lo que reduciría el número de átomos en la superficie). El primer método para lograr esto es mediante el confinamiento en poros. Las partículas atrapadas dentro de los poros del soporte están estéricamente inhibidas para formar agregados. Otro método para estabilizar NPs es crear puntos de anclaje con alta afinidad hacia las partículas, disminuyendo su tendencia a migrar para formar agregados. Adicionalmente, la interacción de las NPs con los puntos de anclaje puede desencadenar en modificaciones electrónicas en éstas, lo que puede alterar su actividad catalítica.[30]

Las interacciones metal-soporte pueden afectar varias propiedades en las nanopartículas. Un efecto importante es la alteración de las propiedades electrónicas del metal, este proceso puede modificar la afinidad de adsorción del metal por reactivos o productos, lo que puede modificar su actividad catalítica, también puede ocurrir la formación de nuevas especies en la interfase entre las NPs y el soporte, las cuales pueden poseer mayor actividad catalítica que las NPs.[30]

Un tipo de soporte que ha mostrado efectividad en el área pero no ha sido tan estudiado como los soportes a base de carbón, es el de los esqueletos metal-orgánicos (*MOFs*) (*v.i.*); Actualmente electrocatalizadores con base en en este tipo de materiales han generado interés debido a su alta área superficial, estructura porosa, tamaño de poro ajustable y morfología.[16]

2.6 MOFs

Los *MOFs* (*metal organic frameworks*) son sólidos formados por redes cristalinas infinitas, compuestas de unidades de construcción secundarias (iones metálicos o clusters) y conectores orgánicos, unidos por enlaces de coordinación de fuerza moderada, en donde frecuentemente uno o más de los sitios de coordinación alrededor de los centros metálicos en la estructura ideal del *MOF* no se encuentra obstruido por la red cristalina.[10] Estas posiciones son usualmente ocupadas por moléculas de disolvente o por algún ligante que pudo estar presente en la preparación del material y pueden ser evacuadas al calentar el *MOF* a temperaturas moderadas bajo vacío, generando sitios vacantes.[33]

El área superficial de los *MOFs* típicamente se encuentra entre 1000 y 10000 m² g⁻¹, y el tamaño de poro puede ser ajustado hasta 9.8 nm al modificar las unidades orgánicas o centros metálicos. La variedad de composición, geometría, tamaño y funcionalidad ha llevado a que mas de 20,000 *MOFs* diferentes hayan sido reportados en las ultimas décadas.[17] Debido a su estructura, los *MOFs* han sido utilizados eficientemente como soportes para la inmovilización de NPs metálicas en los poros por efectos de confinamiento.[34] Sin embargo, los *MOFs* puros usualmente muestran actividad pobre hacia *ORR* debido a su naturaleza aislante y estabilidad química.[35]

Algunos de los *MOFs* más estudiados son los formados por ácido trimésico con varios posibles iones metálicos. Entre varias aplicaciones, este tipo de *MOFs* fue estudiado como catalizador para la *ORR*, en donde fue incorporado en soportes de carbon debido a su baja conductividad electrónica relativa. Algunos ejemplos están presentes en el trabajo de Song et al. y Wang et al. quienes usaron Fe y Fe/Co como el metal. En ambos casos el *MOF* fue simplemente mezclado con negro de carbón para obtener un material conductor con actividad para la *ORR*. En general los *MOFs* muestran una actividad catalítica relativamente buena al incorporar soportes de carbón.[36] Otro ejemplo de la aplicación de este tipo de *MOFs* es la inmovilización de Lacasas dentro de MIL-100(Fe) (*v.i.*) para el desarrollo de biocátodos para la *ORR*. [37]

2.7 MIL-100(Fe)

MIL-100(Fe) (MIL proviene de Material del *Institute* Lavoisier) es un MOF formado de subunidades tetraédricas conformadas de cuatro trímeros de hierro oxo-centrados unidos por trimesatos (**Fig. 6, a**)^[38] acomodados en una celda unitaria $Fd\bar{3}m$ (**Fig. 6, c**).^[39] La esfera de coordinación de los centros de hierro es completada por moléculas de disolvente y dependiendo de las condiciones de síntesis varios aniones coordinantes: F^- , Cl^- o OH^- .^[40] En MIL-100(Fe) dos tercios de los iones de Fe^{3+} están coordinados a alguna de estas especies, y estos ligantes pueden ser removidos bajo tratamiento térmico sin alterar la red cristalina,^[33] generando sitios activos coordinadamente instaurados (sitios vacantes).^[41]

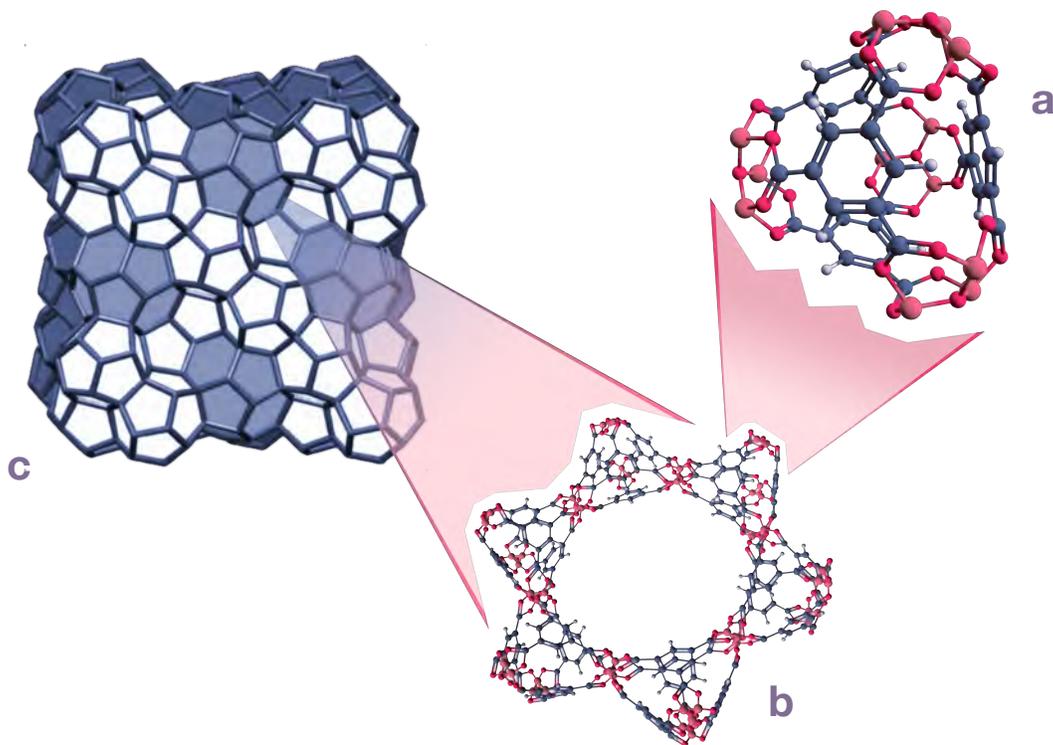


Fig. 6. Estructura del MIL-100(Fe) con sitios vacantes disponibles. a) Unidad de construcción; b) Ventana hexagonal; c) Celda unitaria.^[39]

Este material es apropiado como anfitrión para nanopartículas debido a su gran área superficial (S_{BET} de hasta $2200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y jaulas de diámetros internos de 25 y 29 Å, accesibles a través de ventanas micro porosas con diámetros de 5.5 y 8.6 Å (**Fig. 6, b**).^[39] Adicionalmente este material puede ser sintetizado de forma fácil y amigable con el ambiente, *v.i.*^{[38][39]} estableciéndolo como opción muy atractiva para el desarrollo de catalizadores.

El MIL-100(Fe) presenta propiedades interesantes como: la conversión electroquímica en medio ácido entre Fe(III)/Fe(II),^[42] un carácter anfífilo ocasionado por las partes iónicas inorgánicas y los conectores orgánicos que permite la desorción de agua con mayor facilidad que en sólidos inorgánicos porosos,^[43] así como actividad fotocatalítica.^{[13][44][45]}

Se ha reportado su uso como base en catalizadores para múltiples aplicaciones, entre ellas: reducción catalítica de NO_x con NH_3 a bajas temperaturas en forma de IM-CeO₂/MIL-100(Fe);^[15] fotodegradación de teofilina, ibuprofeno y bisfenol bajo luz visible con Pd@MIL-100(Fe);^[14] conversión de 4-nitrofenol a 4-aminofenol con Au@MIL-100(Fe);^[11] fotodegradación de azul de metileno con Fe₃O₄@MIL-100(Fe).^[46]

Respecto a su estabilidad, estudios del comportamiento del MIL-100(Fe) en agua muestran que el contraión, la especie que ocupa un sitio vacante, juega un rol importante:

- a. MIL-100(Fe) con F^- coordinado mantiene la misma estructura cristalina (mismo patrón de *XRPD* y curvas de adsorción de N_2) al permanecer en agua hirviendo (100 °C) por 7 días.^[43]

- b. MIL-100(Fe) sintetizado sin HF mantiene un patrón de *XRPD* similar al inicial después de 48 h bajo las condiciones mencionadas anteriormente, pero muestra una reducción en el área superficial de 1593 a 750 m² g⁻¹ y una reducción de volumen de poro de 0.88 a 0.41 cm³ g⁻¹. Estudios de *TEM* revelaron la presencia de agregados de nanopartículas de 3 a 4 nm, las cuales son atribuidas a la formación de α -Fe₂O₃. El incremento del tiempo de 48 a 120 h no resulta en un incremento en el grado de descomposición del material o la modificación de sus propiedades estructurales, sugiriendo que los sitios susceptibles a hidrólisis es limitado.[47]

Las diferencias en estabilidad pueden ser atribuidas a que el cluster con F⁻ coordinado es menos susceptible a hidrólisis y a que el MIL-100(Fe) sintetizado sin HF muestra menor cristalinidad que su contraparte.[47]

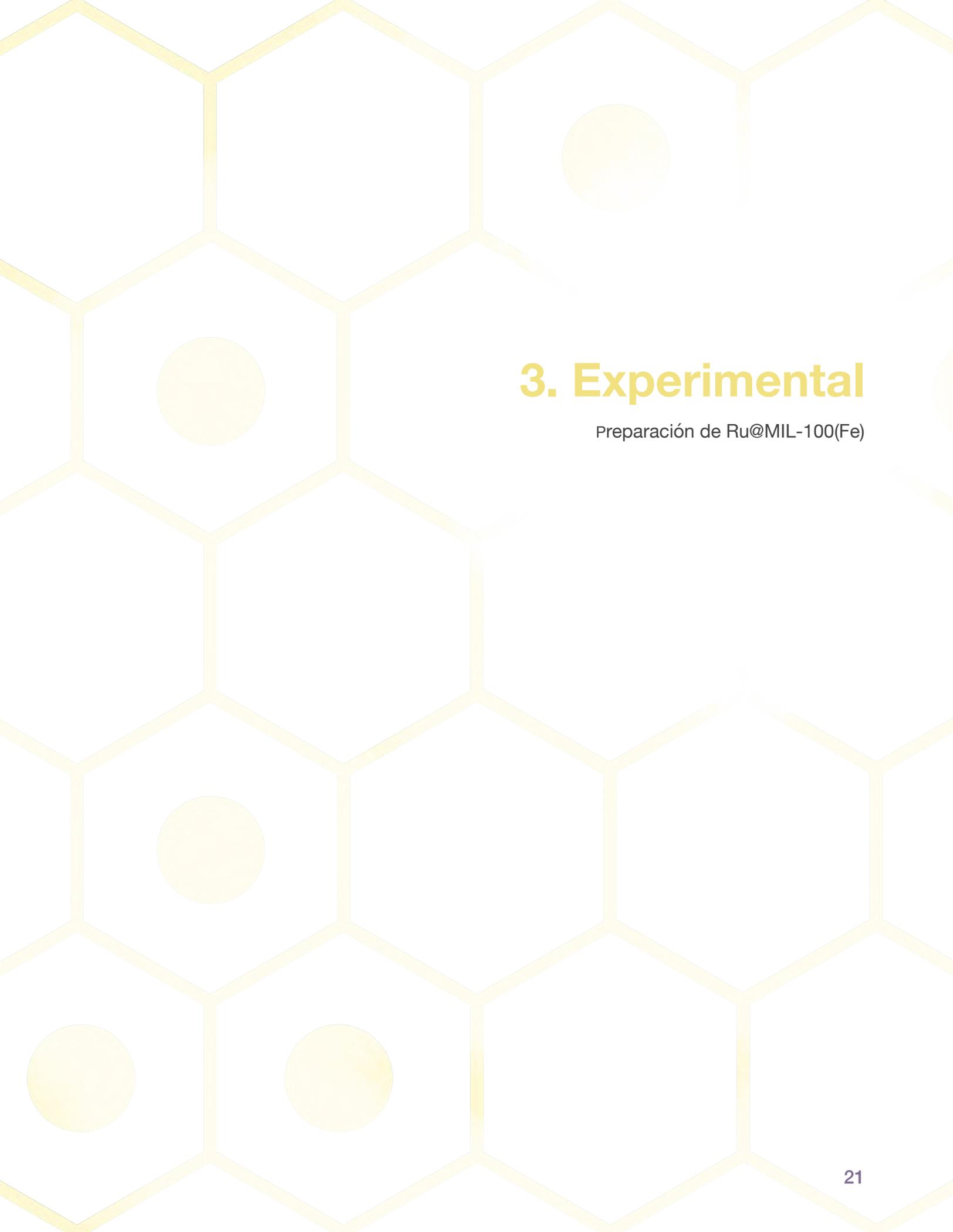
2.8 Rutenio

El rutenio es un metal de transición del grupo del platino, la configuración electrónica de Ru^0 es $4d^75s^1$ y exhibe una gran variedad de estados de oxidación incluyendo +2, +3, +4, +6, +8. Los materiales de rutenio están principalmente compuestos de Ru, RuO_2 y RuO_4 . Los catalizadores soportados a base de rutenio han mostrado excelente actividad para reacciones gas-sólido a condiciones de baja presión y temperatura.[48]

Entre varios catalizadores libres de platino en desarrollo, los materiales a base de rutenio muestran una actividad catalítica significativa y una selectividad hacia la *ORR* a través de un mecanismo vía $4 e^-$ en medios ácidos.[8]

Sistemas a base de rutenio se encuentran entre los catalizadores alternativos más prometedores, entre ellos: NPs de rutenio, Ru/Se, $\text{Ru}_{1-x}\text{Mo}_x\text{SeO}_z$, y sistemas de Ru/Fe fenantrolina.[49] Otro ejemplo es (CoFeRu)/C, el cual también muestra una alta actividad catalítica hacia la *ORR*. [50] Este tipo de materiales son generalmente preparados mediante la termólisis de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ en varios disolventes orgánicos y se ha establecido que la coordinación del oxígeno al rutenio y el comportamiento electrocatalítico dependen en gran parte del disolvente utilizado en la síntesis.[49][51]

Un caso interesante es el reportado por H. Tributsch *et al.*, en donde catalizadores preparados con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ soportados en carbono mostraron una alta actividad catalítica para la *ORR* con una baja producción de H_2O_2 e inhabilidad de oxidarse espontáneamente. La alta actividad del catalizador es atribuida a la presencia de clusters de rutenio-carburo-carbonilo en forma de una capa amorfa sobre la superficie de las nanopartículas de rutenio.[52]



3. Experimental

Preparación de Ru@MIL-100(Fe)

La síntesis de Ru@MIL-100(Fe) se realizó utilizando $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97%, Sigma-Aldrich), ácido trimésico (95%, Sigma-Aldrich), $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (99%, Sigma-Aldrich) y MeOH (grado HPLC, J.T. Baker). Todos los reactivos fueron utilizados sin purificación adicional.

La síntesis de MIL-100(Fe) fue llevada a cabo siguiendo el método reportado por García Márquez *et al.*[38] que consiste en disolver 6.0 mmol de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 4.0 mmol de ácido trimésico en 30 ml de agua desionizada, la mezcla se coloca en un reactor cerrado de PTFE, se calienta en microondas a 130 °C en 30 s, y se mantiene la temperatura por 5.5 min. La mezcla se deja enfriar a temperatura ambiente y se centrifuga a 10500 rpm por 25 min. El sólido obtenido se redispersa en 20 ml de agua y se centrifuga bajo las mismas condiciones. Este paso se repite cuatro veces, utilizando etanol como dispersante para obtener el producto final activado.

Para realizar la infiltración del precursor, el MIL-100(Fe) fue calentado a 120 °C bajo vacío para reducir la cantidad de moléculas de disolvente presentes en la estructura. Debido al proceso de síntesis, el MIL-100(Fe) posee principalmente moléculas de agua ocupando los sitios de coordinación de hierro no obstruidos por conectores orgánicos. El tratamiento térmico debe liberar gran parte de estas especies dejando vacantes de coordinación accesibles. Después de 24 h se dejó que el MIL-100(Fe) (0.1307 g) se enfriara a temperatura ambiente y se agregaron 14 ml de una disolución saturada de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ en MeOH. La mezcla resultante permaneció bajo agitación magnética por 60 min y posteriormente fue centrifugada a 3500 rpm por 15 min para remover el exceso de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. El sólido fue re-dispersado en agua desionizada (18.2 MΩ cm), la mezcla anterior fue vertida en un reactor de PTFE y calentada en un horno de microondas Mars 6 a 180 °C por 15 min con una rampa de temperatura de 30 min y agitación moderada.

El sólido resultante (Ru@MIL-100(Fe)) fue centrifugado a 6000 rpm por 15 min. El sobrenadante fue descartado y el sólido fue re-dispersado en agua desionizada y centrifugado bajo las mismas condiciones, esta secuencia fue repetida dos veces más.

Los materiales fueron caracterizados empleando las siguientes técnicas (detalles en el **Anexo I**):

- Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (*FTIR*)
- Difracción de rayos X de polvos (*XRPD*)
- Porosimetría
- Análisis termogravimétrico (*TGA*)
- Microscopía electrónica de transmisión (*TEM*)
- *Microscopía electrónica de barrido y transmisión combinados (STEM)*
- *Espectroscopía de rayos X dispersados (EDXS)*
- *Mapeo Elemental*
- *Espectroscopía de fotoelectrón de rayos X (XPS)*
- Voltamperometría cíclica (*CV*)
- Voltamperometría de barrido lineal (*LSV*)

4. Caracterización y Resultados

Análisis comparativo de diferencias significativas entre MIL-100(Fe) y Ru@MIL-100(Fe)

4.1 Espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR)

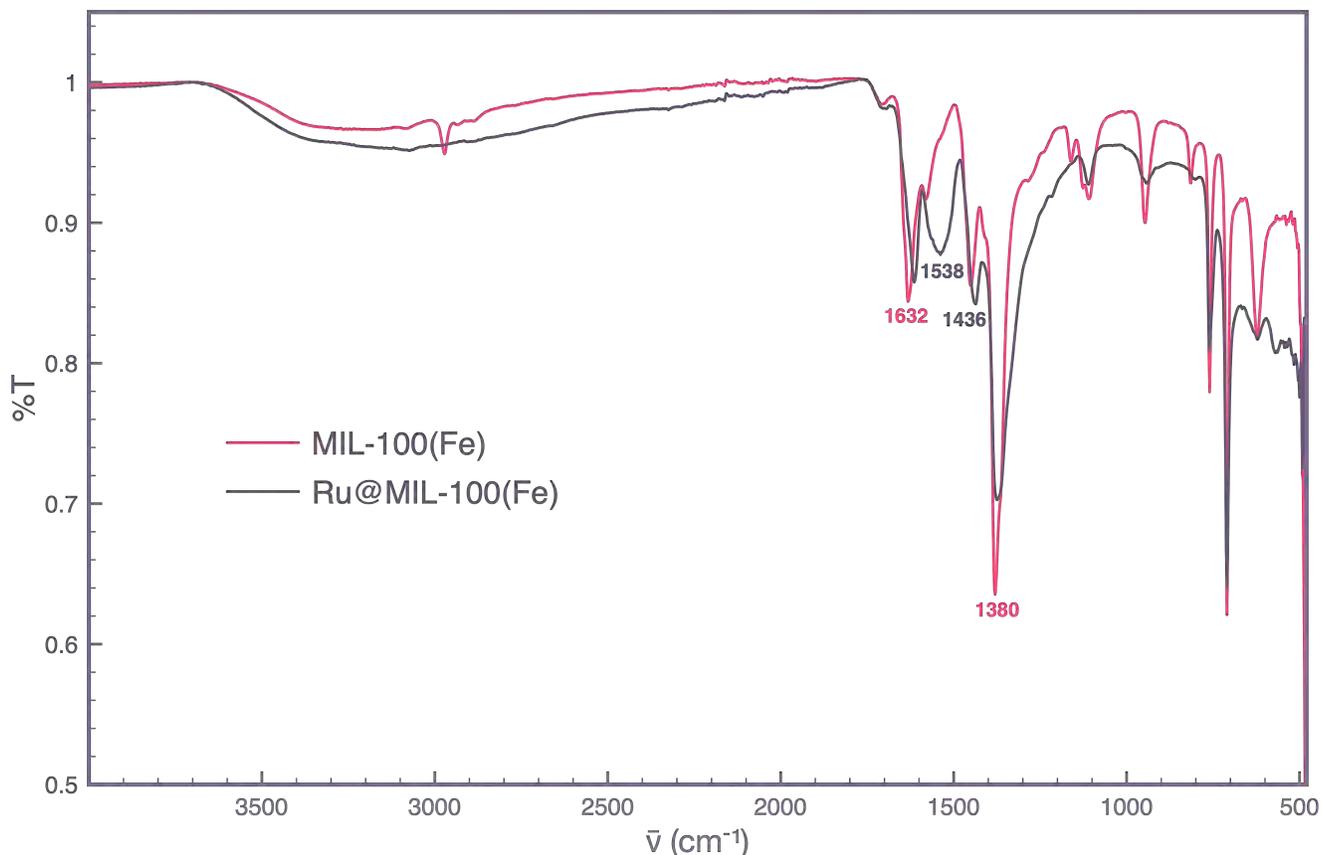


Fig. 7. FTIR de MIL-100(Fe) y Ru@MIL-100(Fe).

De acuerdo a la **Fig. 7**, en el espectro del MIL-100(Fe) a 1632 cm^{-1} se observa la señal correspondiente a $\nu(\text{C}=\text{O})$; a 1450 cm^{-1} y 1380 cm^{-1} , señales de $\nu(\text{—O—C—O—})$, correspondientes a los carboxilatos; y a 760 cm^{-1} y 710 cm^{-1} , señales del $\nu(\text{C—H})$ del benceno.[53] Adicionalmente el espectro de Ru@MIL-100(Fe) muestra una banda ancha alrededor de 1538 cm^{-1} , atribuida a la presencia de carbonilos puente, esta señal sugiere que la descomposición térmica del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ llevó a la formación de clústeres de rutenio-carbonilo, lo cual es un comportamiento que ha sido reportado para éste compuesto.[54][55]

4.2 Difracción de rayos X de polvos (XRPD)

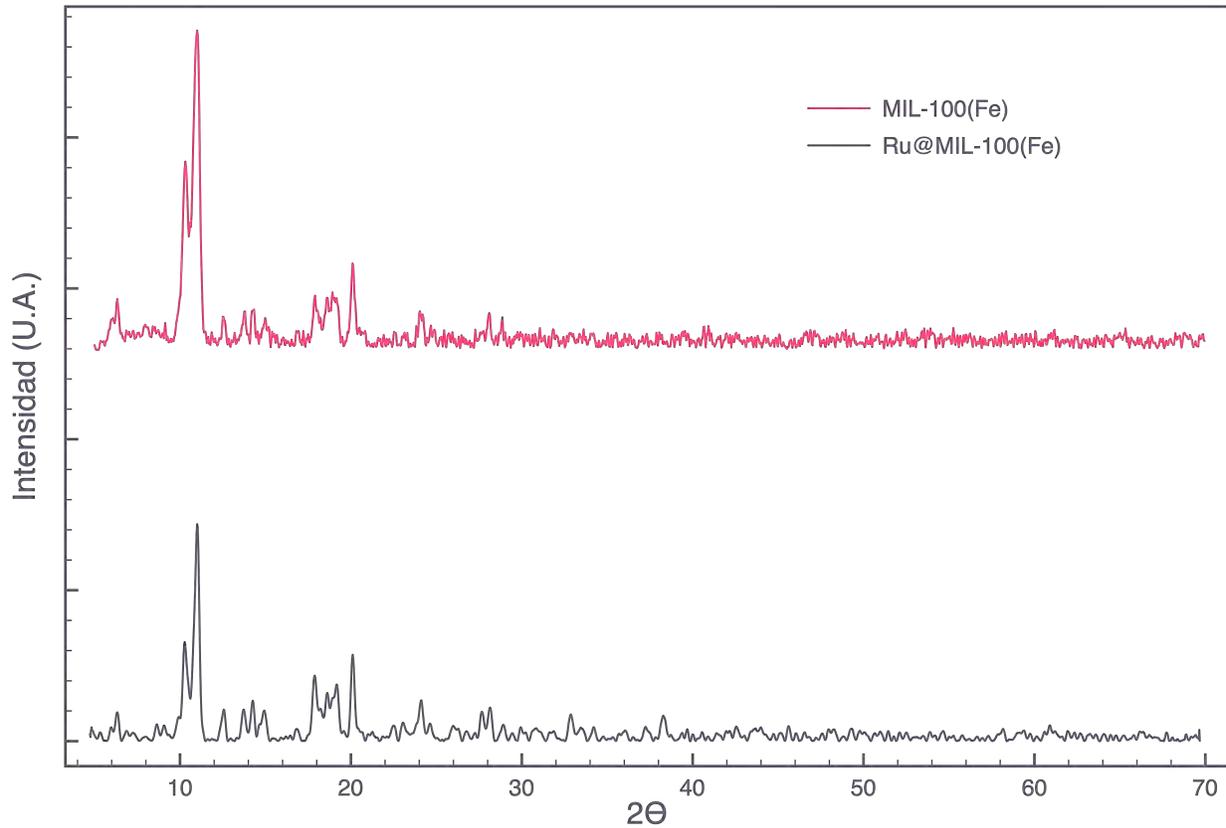


Fig. 8. XRPD de MIL-100(Fe) y Ru@MIL-100(Fe).

En la **Fig. 8** se muestran los difractogramas de MIL-100(Fe) y Ru@MIL-100(Fe). Las señales del MIL-100(Fe) son consistentes con las reportadas en la literatura.[56] El difractograma de Ru@MIL-100(Fe) no muestra cambios estructurales en el MIL-100(Fe) post infiltración y no se observan señales adicionales correspondientes a especies cristalinas de rutenio. Esto puede deberse a que la proporción de las partículas es muy baja con respecto al *MOF* y su señal se encuentra por debajo del límite de detección o a que el tamaño de cristalito de las partículas formadas dentro de las cavidades no permite tener una señal de reflexión definida.

4.3 Porosimetría

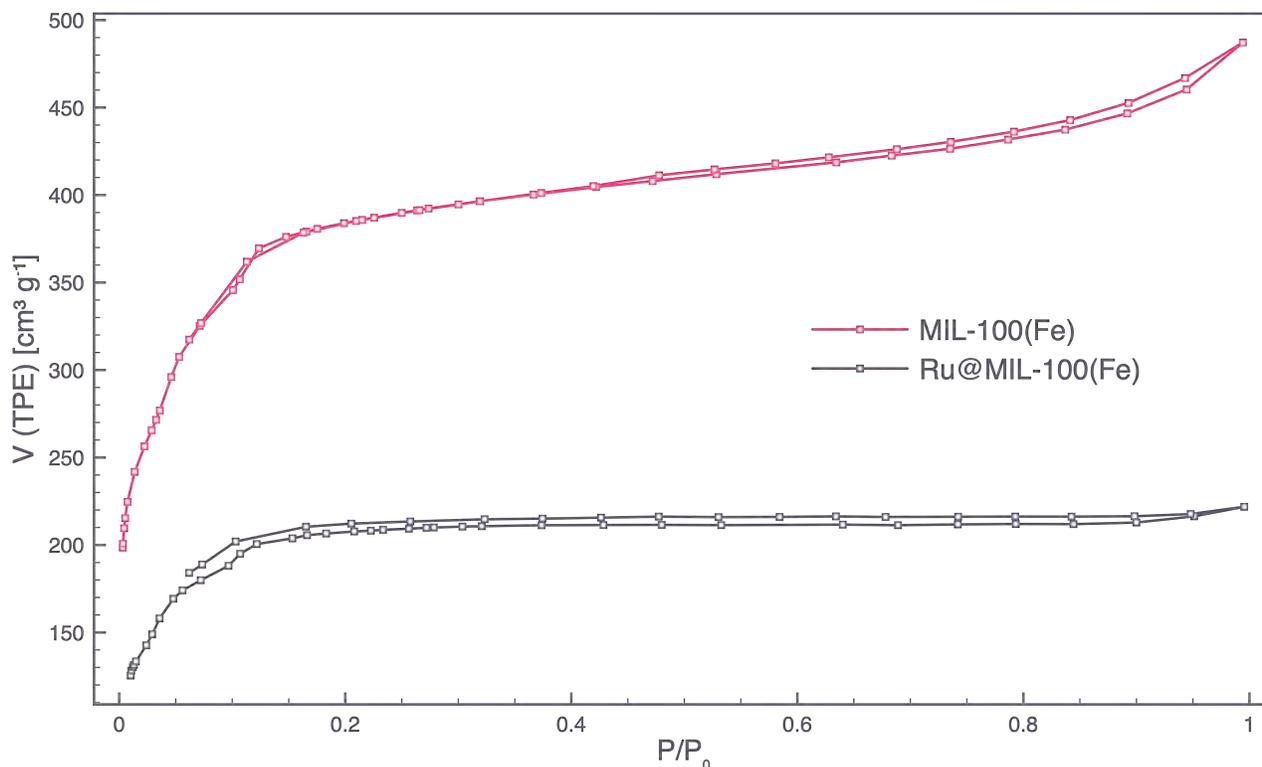


Fig. 9. Isotermas de adsorción de N₂ para MIL-100(Fe) y Ru@MIL-100(Fe).

De acuerdo a la **Fig. 9** el MIL-100(Fe) presenta una isoterma muy parecida a la de compuestos microporosos con un área superficial de 1500 m² g⁻¹ para el modelo de BET (Brunauer-Emmett-Teller) y un diámetro de poro BJH (Barrett-Joyner-Halenda) de ≈32 Å. En Ru@MIL-100(Fe) lo único que se observa es una reducción de área superficial de 741 m² g⁻¹ con respecto a la del material de base. El tamaño de poro obtenido para ambos materiales es el mismo, lo que confirma la no formación de una capa de rutenio encima de las cavidades porosas del MIL-100(Fe). Por esto y la falta de histéresis, se puede argumentar que las especies de rutenio se encuentran dentro de las jaulas mesoporosas del MIL-100(Fe).

4.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

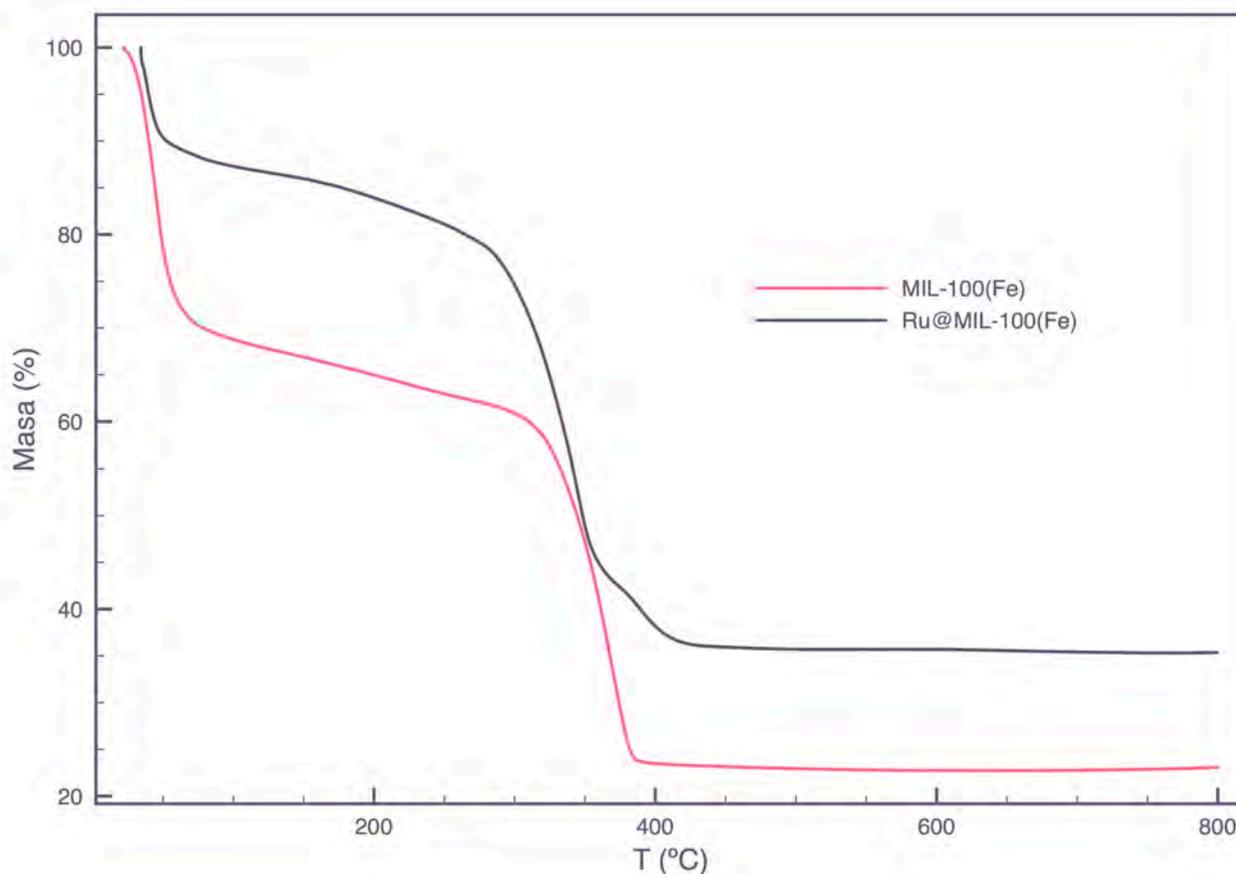


Fig. 10. TGA de MIL-100(Fe) y Ru@MIL-100(Fe).

Respecto al análisis termogravimétrico (**Fig. 10**), en el caso de Ru@MIL-100(Fe) se observa una primera pérdida de masa desde el inicio del calentamiento hasta ~ 51 °C, atribuida a la evaporación de agua en la estructura, para el MIL-100(Fe) se observa que esta pérdida de masa se extiende hasta ~ 72 °C y es seguida de una pérdida de masa menos pronunciada hasta ~ 304 °C, que se atribuye a la presencia de moléculas de agua coordinadas a los centros de hierro.

Posteriormente el MIL-100(Fe) presenta una pérdida de masa comenzando en ~ 304 °C, correspondiente a la combustión de los componentes orgánicos. Ru@MIL-100(Fe), por otro lado, presenta una ligera pérdida de masa hasta ~ 173 °C y después se observa una pérdida de masa más pronunciada con respecto al MIL-100(Fe), antes de la combustión, posiblemente causada por la descomposición de clústeres de rutenio-carbonilo, además de la pérdida de agua coordinada. Posteriormente se observa la combustión de los componentes orgánicos a ~ 320 °C y finalmente se observan dos descomposiciones a 382 °C y a 419 °C atribuidas a la descomposición de carburos moleculares de rutenio formados durante la combustión.[\[52\]](#)[\[54\]](#)[\[55\]](#) Al final el análisis termogravimétrico de Ru@MIL-100(Fe), mostró una masa residual normalizada (para considerar las diferentes cantidades de agua en las muestras) 7% mayor que la del MIL-100(Fe). Este exceso corresponde a la cantidad de rutenio presente en el material.

4.5 Microscopías electrónicas y espectroscopías asociadas (*TEM*, *STEM* y *EDXS*)

Los estudios de *TEM* y *STEM* de Ru@MIL-100(Fe) (**Fig. 11, 12**) muestran la presencia de nanopartículas dentro de los poros del *MOF* y algunos clústeres de partículas fuera de la estructura (**Fig. 11, 13**). Estudios de *EDXS* y mapeo elemental confirman la presencia de rutenio en el material. El mapeo elemental de rutenio (**Fig. 14, 15**) muestra una dispersión de partículas similar a la observada en la **Fig. 11 (b)** y en la **Fig. 12 (d)** indicando que la mayoría del rutenio en el material se encuentra en las partículas observadas.

La distribución de diámetros de las partículas dentro del soporte tiene una moda de 2.26 nm (detalles en **Anexo II**), un tamaño ligeramente inferior al diámetro de las jaulas mosoporosas ($\approx 25\text{-}30 \text{ \AA}$).^[57] En la literatura se han reportado partículas de tamaño similar confinadas en MIL-100(Fe), e.g., en el caso de NPs de platino se observó un tamaño medio de 2 nm^[13] y en el caso de NPs de óxido de cerio se presentó un tamaño medio de 2.7 nm.^[15]

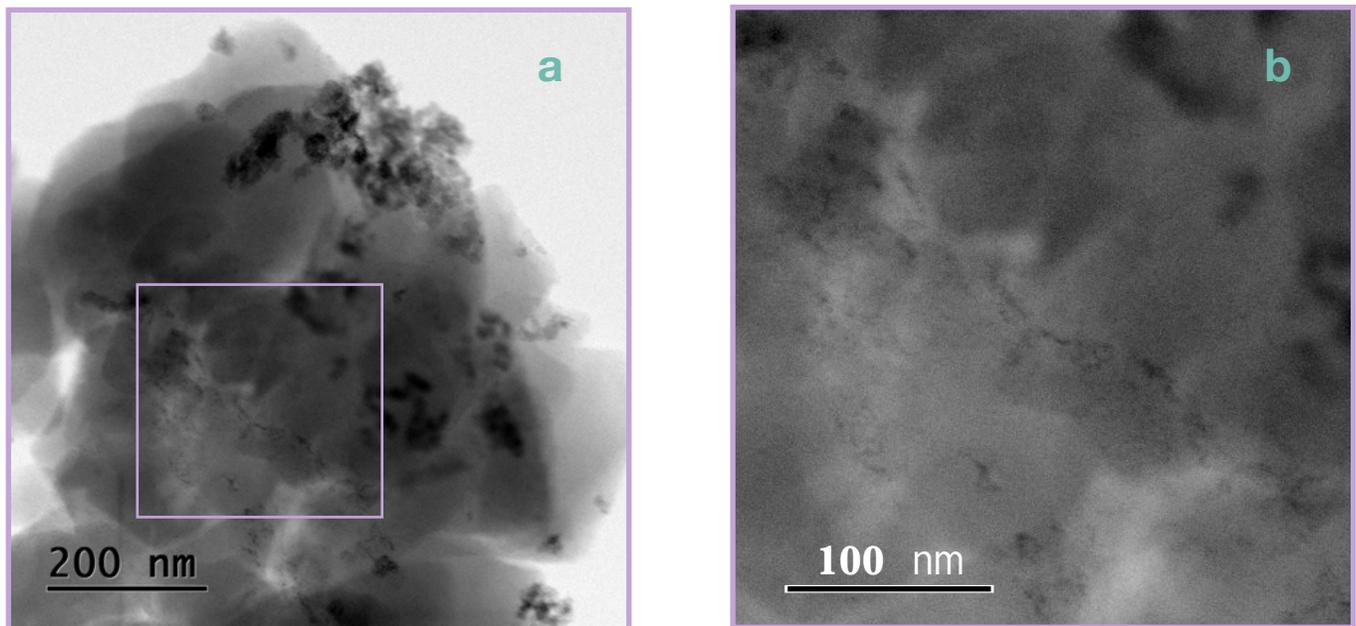


Fig. 11. *STEM* de Ru@MIL-100(Fe). **a)** Micrografía original, **b)** Acercamiento de la selección en **a**.

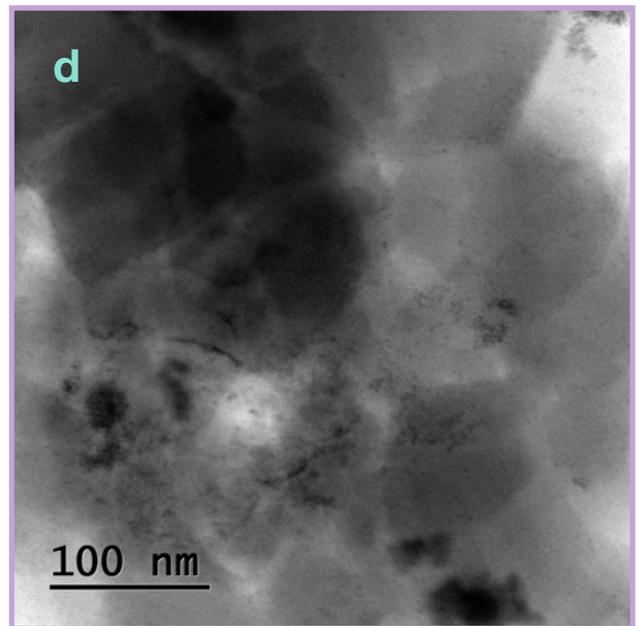
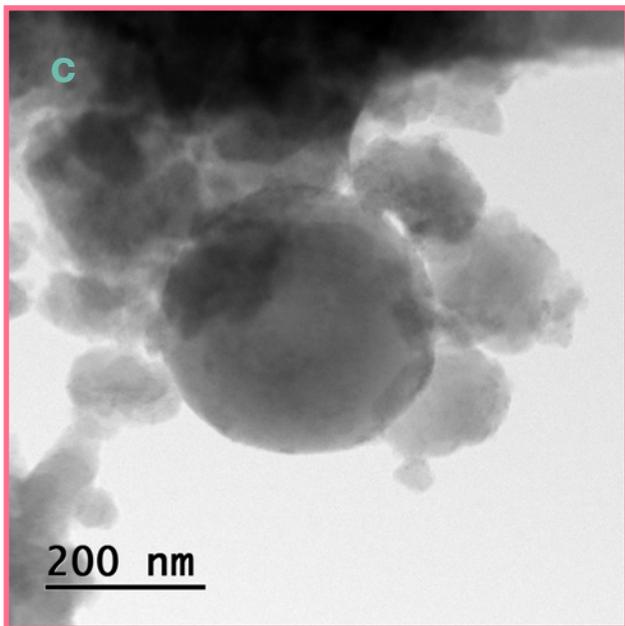
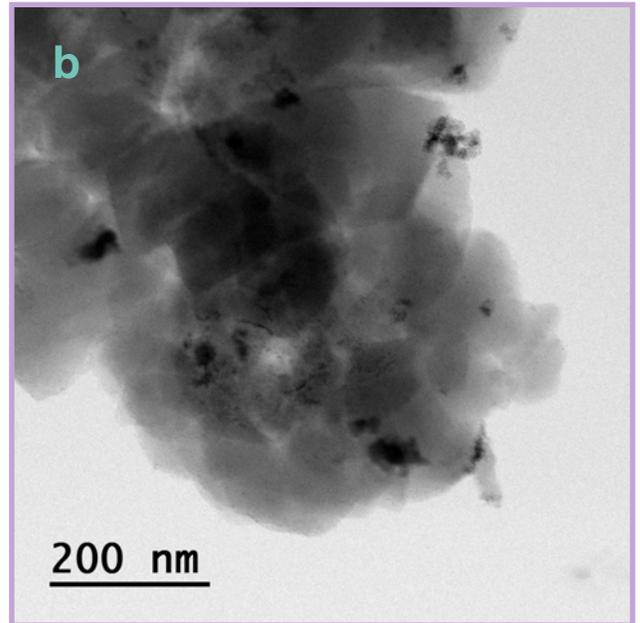
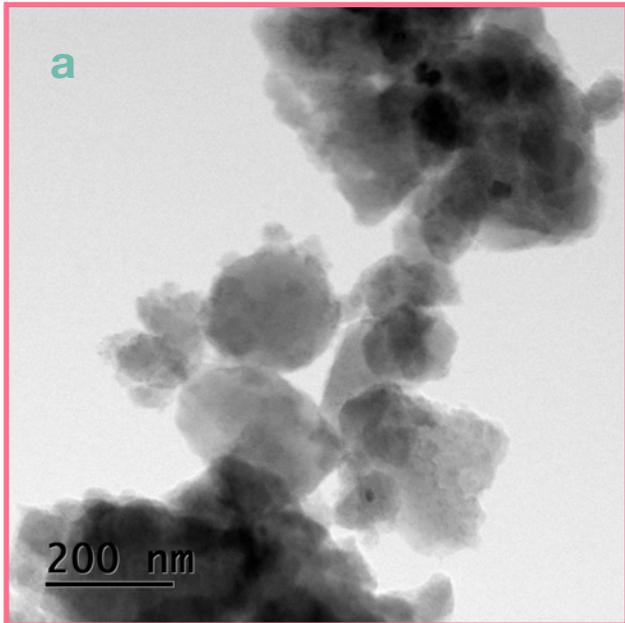


Fig. 12. STEM de MIL-100(Fe) (a,c) y Ru@MIL-100(Fe) (b,d).

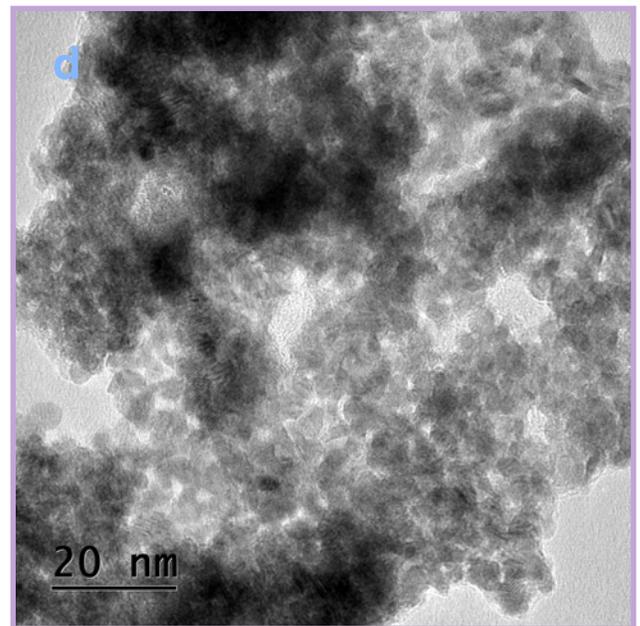
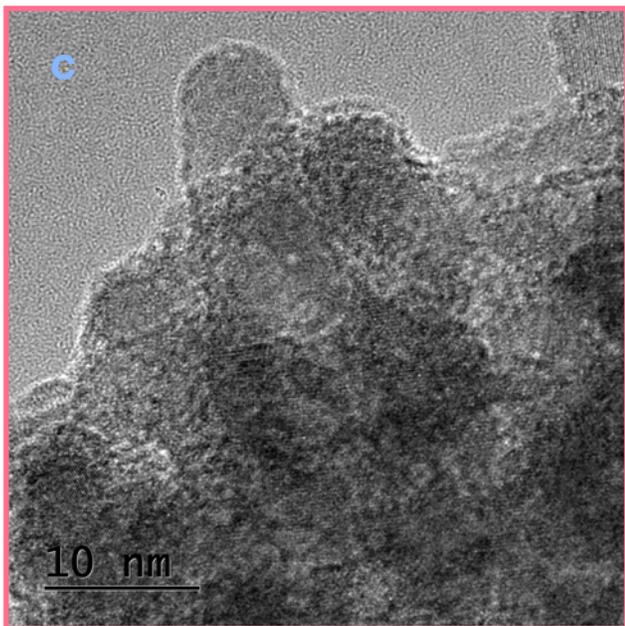
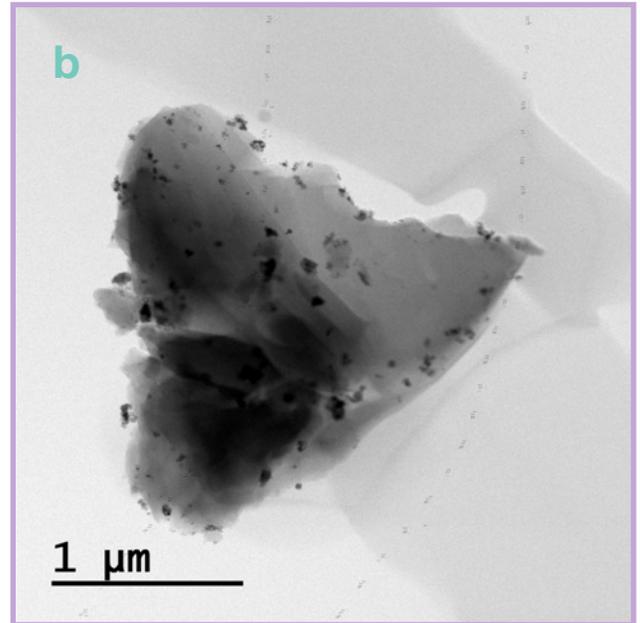
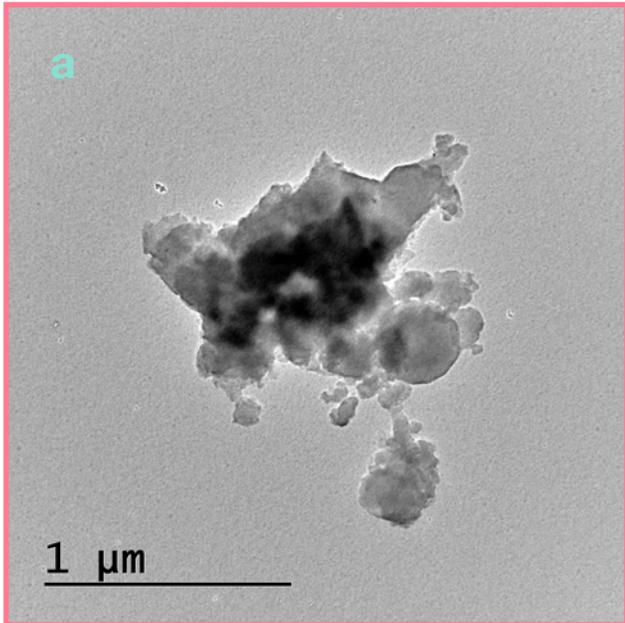


Fig. 13. STEM y TEM de MIL-100(Fe) (a,c) y Ru@MIL-100(Fe) (b,d).

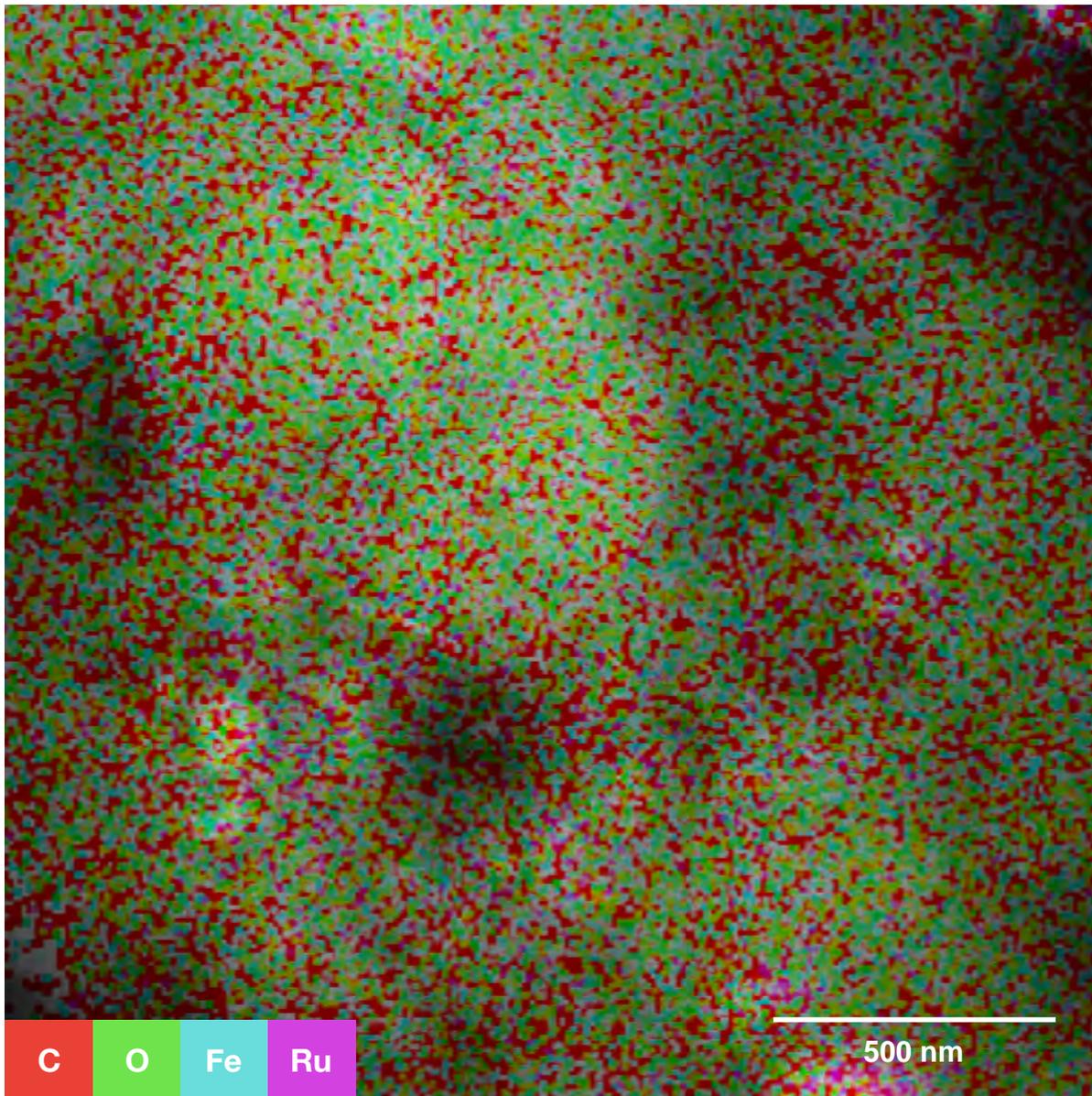


Fig. 14. Mapeo elemental de Ru@MIL-100(Fe).

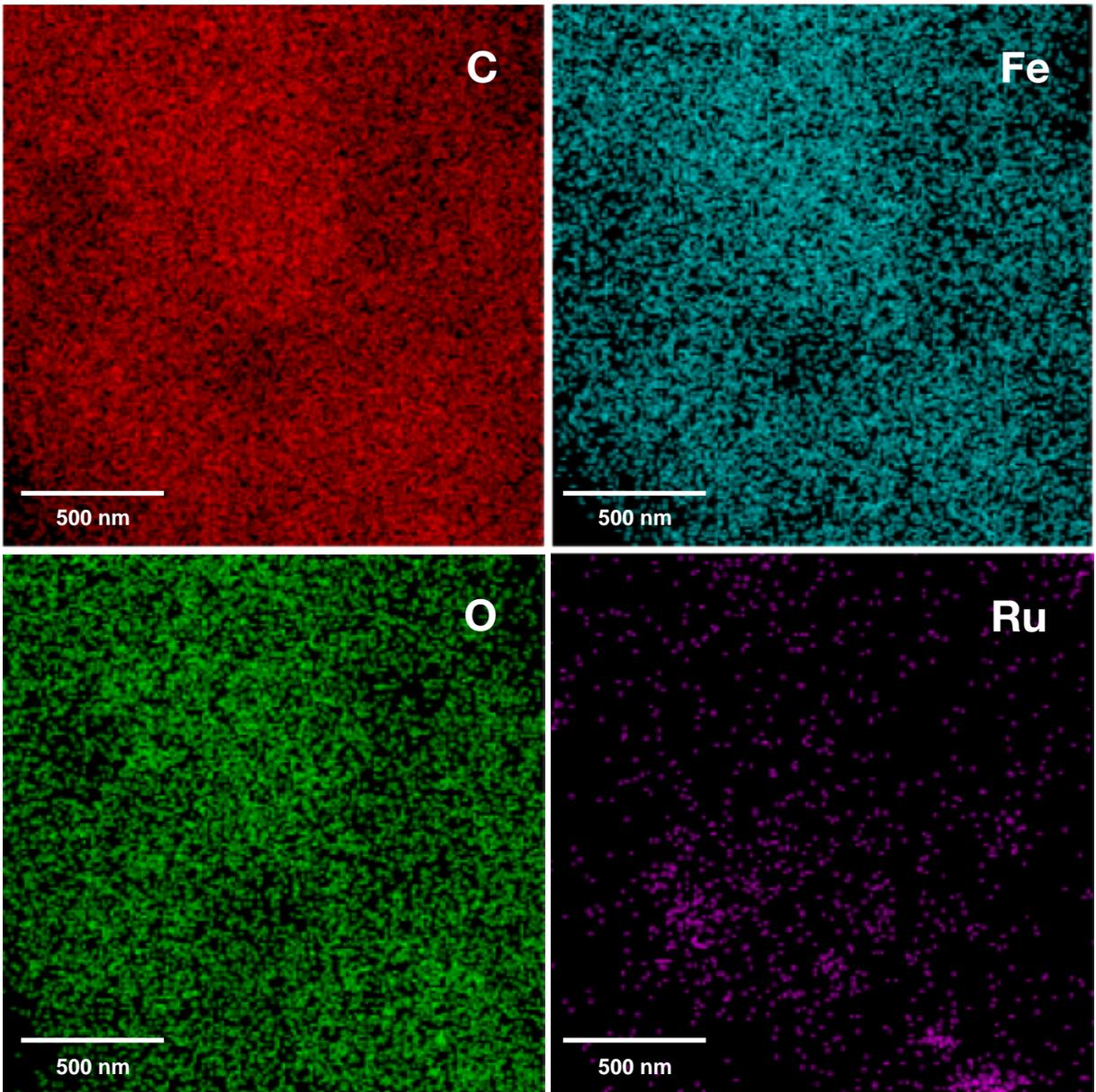


Fig. 15. Mapeo elemental de Ru@MIL-100(Fe) mostrando por separado las señales elementales de la Fig 14.

4.6 Espectroscopía de fotoelectrón de rayos X (XPS)

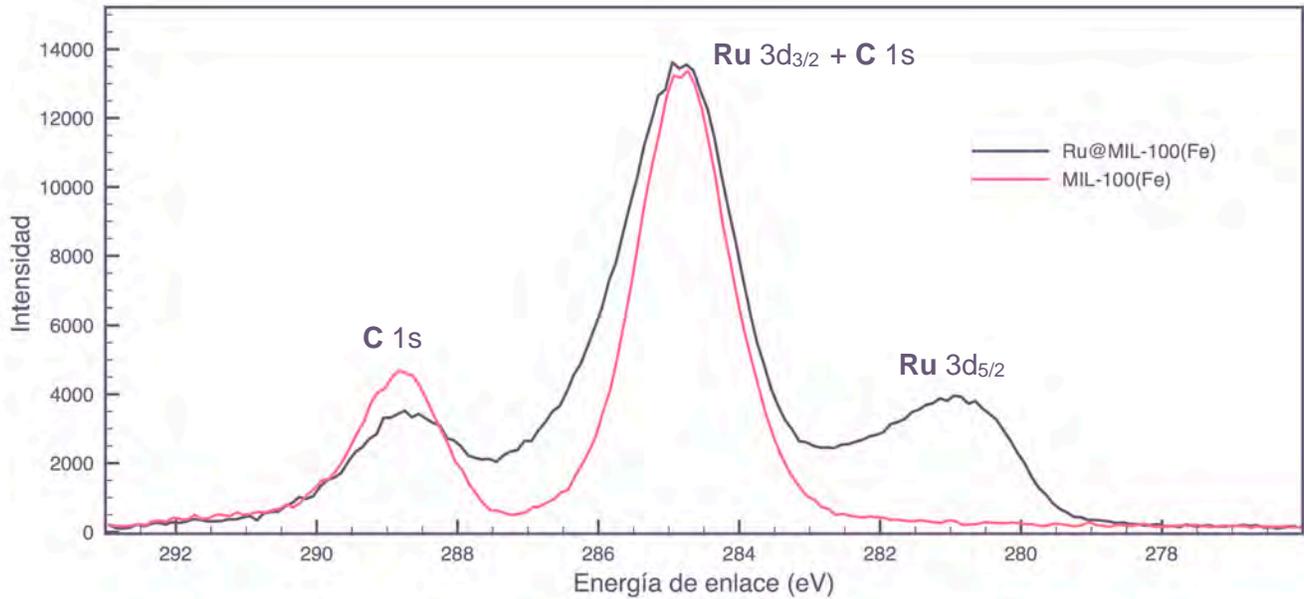


Fig. 16. Fracción del espectro de XPS de MIL-100(Fe) y Ru@MIL-100(Fe) en la zona cercana a 285 eV.

El análisis de las muestras por XPS (**Fig. 16**) muestra la presencia de los componentes esperados: Ru, Fe, O y C (Espectro completo en el **Anexo III**). En el espectro de MIL-100(Fe) (**Fig. 16**) es posible observar un pico en 288.8 eV correspondiente a C 1s, asociado a la presencia de C=O y O—C=O, mientras que el pico en 284.8 eV, también correspondiente a C1s, es asociado a la presencia de C=C y C—O.[58]

Respecto a Ru@MIL-100(Fe), pese al gran traslape entre las regiones de Ru 3d y C 1s, es posible discernir un pico en 280.87 eV que puede corresponder al traslape de tres señales de Ru 3d_{5/2} de dos especies distintas. Una con una energía similar al del catalizador de Hoveyda (280.95 eV), el cual contiene C=Ru—O [59], una correspondiente a RuO₂ (280.52 eV) y otra asociada a Ru⁰ (279.75)[60] lo que sugiere la presencia de especies similares.



Fig. 17. Fracción del espectro de XPS de MIL-100(Fe) y Ru@MIL-100(Fe) en la zona cercana a 470 eV.

Por otra parte la region de la **Fig. 17** muestra solo las señales de Ru 3p sin interferencia del MIL-100(Fe) La señal en 462.6 eV, correspondiente a Ru 3p_{3/2}, se encuentra cerca a la reportada para un catalizador tipo Hoveyda (462.56 eV)[59] y a la reportada para RuO₂ (462.34 eV).[60] Respecto a la señal en 485.0 eV, correspondiente a Ru 3p_{1/2}, existen pocos reportes en la literatura, sin embargo se sabe que es mayor a la de rutenio metálico (484.0 eV),[61] por lo que se espera pertenezca a una especie de rutenio oxidada tal como fue sugerido por las demás señales.

4.7 Pruebas electroquímicas

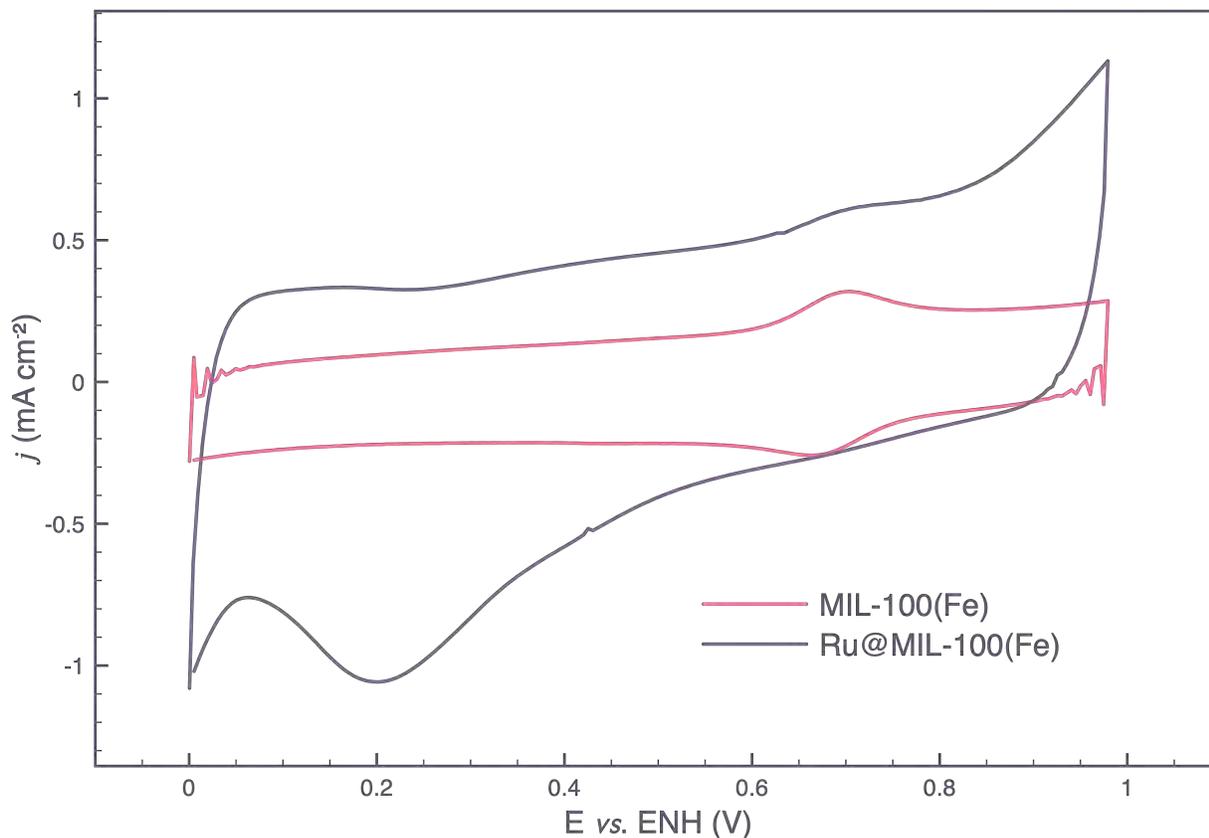


Fig. 18. Voltamperometría cíclica de MIL-100(Fe) y Ru@MIL-100(Fe).

Las pruebas electroquímicas se realizaron depositando los materiales en forma de una tinta catalítica (5 μL) compuesta por 0.5 mg del material, 0.5 mg de Vulcan® XC72R y 20 μL de una disolución de Nafion® 5% en isopropanol. La cantidad final de rutenio en el electrodo es de 3.5% en masa, lo cual es inferior a la reportada para la mayoría de los catalizadores comerciales.[7] (Los detalles experimentales de encuentran en el **Anexo IV**).

En el voltamperograma cíclico (**Fig. 18**), se observa que ambos materiales presentan el par Fe(III)/Fe(II) cercano a 0.68 V,[62] mientras que sólo el Ru@MIL-100(Fe) muestra un pico alrededor de 0.2 V vs. ENH, el cual puede ser asociado a la reducción de RuO₂. [13] El voltamperograma también muestra que ambos materiales son estables después de 30 ciclos.

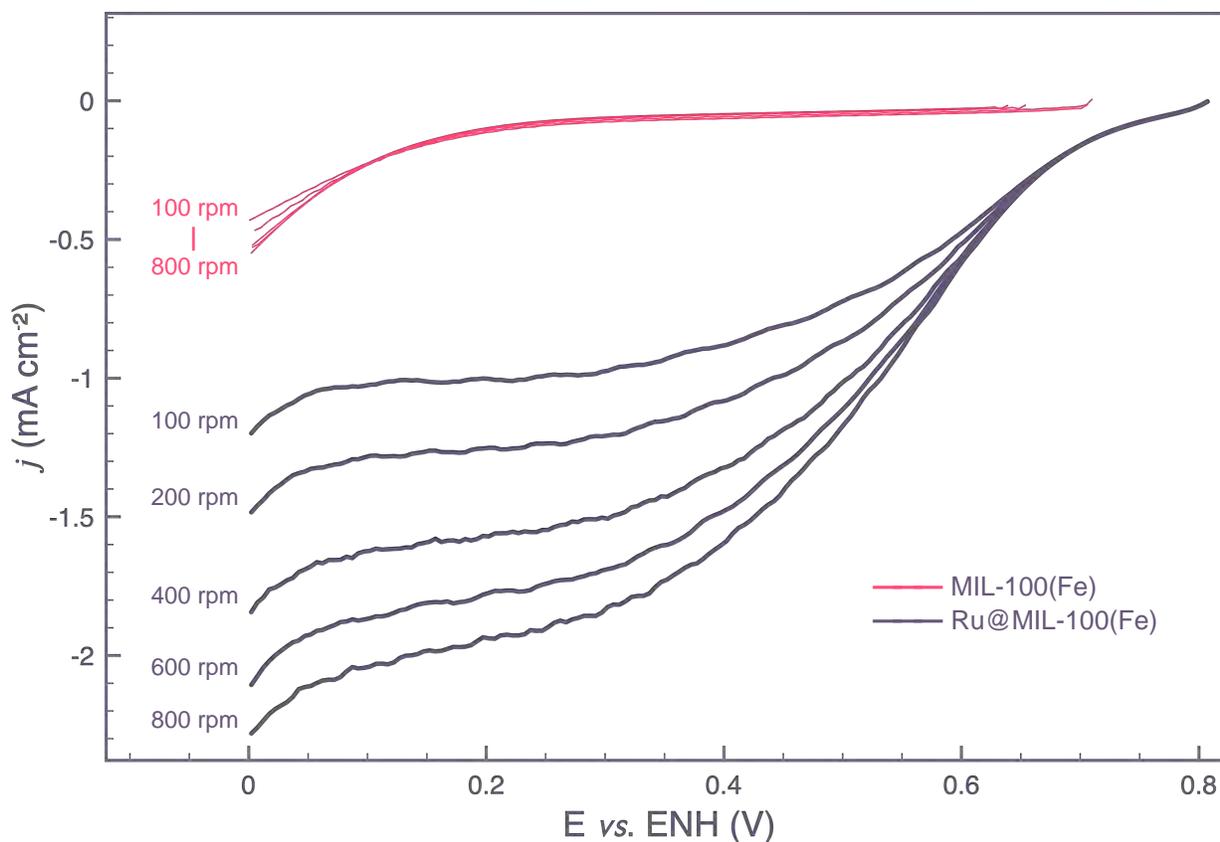


Fig. 19. Voltamperometría de barrido lineal de MIL-100(Fe) y Ru@MIL-100(Fe).

La voltamperometría de barrido lineal (**Fig. 19**) fue realizada partiendo del potencial de circuito abierto medido experimentalmente en el mismo sistema ($E_{oc} = 0.817$ V vs. ENH) y terminando en 0 V vs. ENH. Las curvas de polarización muestran diferencias significativas entre la actividad de MIL-100(Fe) y Ru@MIL-100(Fe) hacia la ORR, en donde solamente el segundo posee la capacidad de catalizar la reacción, además de que sólo en las curvas del Ru@MIL-100(Fe) se observan las tres regiones típicas: cinética (0.63 a 0.81 V), de control mixto (0.33 a 0.63 V) y transferencia de masa (0 a 0.33 V), en el intervalo de trabajo.

El análisis de las curvas de polarización con la ecuación Koutecký-Levich (**Anexo V**), permite obtener información del mecanismo de reacción al estimar el número de electrones involucrados en el proceso, al comparar la pendiente obtenida con los datos experimentales con aquellas obtenidas de manera teórica para los mecanismos de 2 y 4 e^- . Los resultados

obtenidos indican que el número de electrones involucrados es cercano a 4 lo que significa que el catalizador no promueve la formación de H_2O_2 en grandes cantidades.

Posteriormente, a través de los gráficos de Tafel se obtuvieron los parámetros cinéticos para la *ORR*:

- I. El coeficiente de transferencia de carga: α , el cual es una medida de la simetría de la barrera energética de la reacción.[63] presentó un valor $\alpha_{[Ru@MIL-100(Fe)]} = 0.34$. En comparación, un catalizador de Pt/C 30% comercial tiene un $\alpha_{[Pt/C]} = 0.510$, [50] por lo que en la *ORR* en Ru@MIL-100(Fe) la barrera energética podría estar desplazada hacia los reactivos.
- II. La pendiente de Tafel: b , que representa el incremento del sobrepotencial con el aumento de la densidad de corriente.[25] El valor encontrado para el Ru@MIL-100(Fe) fue $b_{[Ru@MIL-100(Fe)]} = 0.173 \text{ V década}^{-1}$, en comparación, Pt/C tiene una $b_{[Pt/C]} = 0.115 \text{ V década}^{-1}$, ésta pendiente, mayor a $120 \text{ V década}^{-1}$, puede ser atribuida a la presencia de una capa delgada de óxido de rutenio. [50]
- III. La densidad de corriente de intercambio: j_0 , que indica la corriente asociada a la rapidez de reacción al equilibrio.[25] Comparativamente, el Ru@MIL-100(Fe) tiene un $j_0_{[Ru@MIL-100(Fe)]} = 2.69 \times 10^{-4} \text{ mA cm}^{-2}$, mientras que el Pt/C presenta una $j_0_{[Pt/C]} = 7.22 \times 10^{-6} \text{ mA cm}^{-2}$. [50] La diferencia en el valor entre los dos catalizadores sugiere que la reacción procede más rápido en Ru@MIL-100(Fe) o que el área catalíticamente activa del último es mucho mayor al área geométrica del electrodo.

En resumen, la actividad catalítica y estabilidad de Ru@MIL-100(Fe) fue superior a la esperada, sin embargo, requiere ser soportado en carbón debido a su baja conductividad electrónica, la cual es inherente al MIL-100(Fe). Considerando el medio ácido, la actividad catalítica del MIL-100(Fe) y la baja concentración de rutenio, aunado a la caracterización estructural, se asume que el material cuenta con especies de rutenio catalíticamente activas, que a su vez incrementan la estabilidad del *MOF*, al proteger los sitios vacantes de los trímeros de hierro del MIL-100(Fe) evitando la hidrólisis.



5. Conclusiones

Ru@MIL-100(Fe): un material prometedor

Se sintetizó un material nanoestructurado constituido por nanopartículas de especies de rutenio soportadas dentro del esqueleto poroso metalorgánico MIL-100(Fe). Pese a que este material requiere ser soportado en carbon (1:1) debido a su baja conductividad, el composito final presenta una actividad catalítica competitiva en la *ORR* a una concentración de rutenio de 3.5% en masa, menor a la de la mayoría de catalizadores comerciales.

Estudios de *FTIR* y *XRPD* mostraron que la estructura del MIL-100(Fe) permanece intacta después de la infiltración de las especies de rutenio, y estudios de *TEM*, *STEM*, *EDXS* y porosimetría mostraron que las especies de rutenio se encuentran dispersas dentro de las jaulas de la estructura mesoporosa.

Con respecto a la identidad de las especies de rutenio, el espectro de *FTIR* muestra la presencia de grupos carbonilo y carbonilos puente, sugiriendo la presencia de clústeres de rutenio. El espectro de *XPS* muestra la presencia de especies de rutenio oxidadas y sugiere la presencia de especies tipo O—Ru=C , así como de Ru^0 y RuO_2 . El voltamperograma cíclico muestra una reducción de Ru(II) en el potencial de RuO_2/Ru^0 , concordando con lo observado en el espectro de *XPS*. *TGA* de Ru@MIL-100(Fe) sustenta esta hipótesis al mostrar una pérdida de masa a temperaturas mayores a las de síntesis, y antes de la combustión de los componentes orgánicos, la cual puede ser atribuida a la descomposición de estas especies. Adicionalmente la observación de nanopartículas en *TEM* y *STEM* sugiere que Ru@MIL-100(Fe) posee especies de rutenio que pueden estar constituidas de un centro metálico de rutenio cubierto de óxido de rutenio y de clústeres con carbonilos.

De acuerdo a los estudios electroquímicos se determinó que el mecanismo para la *ORR* es un proceso similar a la reducción directa de oxígeno por $4e^-$. Los parámetros cinéticos obtenidos motivan a optimizar a este tipo de sistemas catalíticos y a realizar pruebas de su comportamiento en una *PEMFC* debido a su facilidad de síntesis y baja concentración de metales preciosos.



Referencias

1. Alaswad, A., Baroutaji, A., Achour, H., Carton, J., Makky, A. A., & Olabi, A. (2016). Developments in fuel cell technologies in the transport sector. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(37), 16499-16508. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.03.164
2. Stacy, J., Regmi, Y. N., Leonard, B., & Fan, M. (2017). The recent progress and future of oxygen reduction reaction catalysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 69, 401-414. doi:10.1016/j.rser.2016.09.135
3. Moreno, N. G., Molina, M. C., Gervasio, D., & Robles, J. F. (2015). Approaches to polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) and their cost. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 897-906. doi:10.1016/j.rser.2015.07.157
4. Wang, Y., Zhao, N., Fang, B., Li, H., Bi, X. T., & Wang, H. (2015). Carbon-Supported Pt-Based Alloy Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: Particle Size, Shape, and Composition Manipulation and Their Impact to Activity. *Chemical Reviews*, 115(9), 3433-3467. doi:10.1021/cr500519c
5. Nie, Y., Li, L., & Wei, Z. (2015). Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction. *Chemical Society Reviews*, 44(8), 2168-2201. doi:10.1039/c4cs00484a
6. Cherevko, S. (2018). Stability and dissolution of electrocatalysts: Building the bridge between model and “real world” systems. *Current Opinion in Electrochemistry*, 8, 118-125. doi:10.1016/j.coelec.2018.03.034
7. Tolmachev, Y. V., & Petrii, O. A. (2016). Pt–Ru electrocatalysts for fuel cells: Developments in the last decade. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21(3), 613-639. doi:10.1007/s10008-016-3382-5
8. Lee, J., & Popov, B. N. (2007). Ruthenium-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction—a review. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11(10), 1355-1364. doi:10.1007/s10008-007-0307-3

9. Li, B., Wen, H., Cui, Y., Zhou, W., Qian, G., & Chen, B. (2016). Emerging Multifunctional Metal-Organic Framework Materials. *Advanced Materials*, 28(40), 8819-8860. doi: 10.1002/adma.201601133
10. Oar-Arteta, L., Wezendonk, T., Sun, X., Kapteijn, F., & Gascon, J. (2017). Metal organic frameworks as precursors for the manufacture of advanced catalytic materials. *Materials Chemistry Frontiers*, 1(9), 1709-1745. doi:10.1039/c7qm00007c
11. Ke, F., Zhu, J., Qiu, L., & Jiang, X. (2013). Controlled synthesis of novel Au@MIL-100(Fe) core-shell nanoparticles with enhanced catalytic performance. *Chem. Commun.*, 49(13), 1267-1269. doi:10.1039/c2cc33964a
12. Janiak, C., & Vieth, J. K. (2010). MOFs, MILs and more: Concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs). *New Journal of Chemistry*, 34(11), 2366. doi:10.1039/c0nj00275e
13. Liang, R., Jing, F., Shen, L., Qin, N., & Wu, L. (2015). M@MIL-100(Fe) (M = Au, Pd, Pt) nanocomposites fabricated by a facile photodeposition process: Efficient visible-light photocatalysts for redox reactions in water. *Nano Research*, 8(10), 3237-3249. doi: 10.1007/s12274-015-0824-9
14. Liang, R., Luo, S., Jing, F., Shen, L., Qin, N., & Wu, L. (2015). A simple strategy for fabrication of Pd@MIL-100(Fe) nanocomposite as a visible-light-driven photocatalyst for the treatment of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs). *Applied Catalysis B: Environmental*, 176-177, 240-248. doi:10.1016/j.apcatb.2015.04.009
15. Wang, P., Sun, H., Quan, X., & Chen, S. (2016). Enhanced catalytic activity over MIL-100(Fe) loaded ceria catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ at low temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 301, 512-521. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.09.024

16. Kiani, M., Zhang, J., Luo, Y., Jiang, C., Fan, J., Wang, G., Wang, R. (2018). Recent developments in electrocatalysts and future prospects for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Energy Chemistry*, 27(4), 1124-1139. doi:10.1016/j.jechem.2018.01.019
17. Zhao, Y., Song, Z., Li, X., Sun, Q., Cheng, N., Lawes, S., & Sun, X. (2016). Metal organic frameworks for energy storage and conversion. *Energy Storage Materials*, 2, 35-62. doi: 10.1016/j.ensm.2015.11.005
18. Kunusch, C., Puleston, P., & Mayosky, M. (2012). PEM Fuel Cell Systems. *Sliding-Mode Control of PEM Fuel Cells Advances in Industrial Control*, 13-33. doi: 10.1007/978-1-4471-2431-3_2
19. Tirnovan, R., & Giurgea, S. (2012). Efficiency improvement of a PEMFC power source by optimization of the air management. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(9), 7745-7756. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.02.029
20. Maillard, F., Job, N., & Chatenet, M. (2013). Basics of PEMFC Including the Use of Carbon-Supported Nanoparticles. *New and Future Developments in Catalysis*, 401-423. doi:10.1016/b978-0-444-53874-1.00018-4
21. Majlan, E., Rohendi, D., Daud, W., Husaini, T., & Haque, M. (2018). Electrode for proton exchange membrane fuel cells: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 89, 117-134. doi:10.1016/j.rser.2018.03.007
22. Canivet, J., Fateeva, A., Guo, Y., Coasne, B., & Farrusseng, D. (2014). Water adsorption in MOFs: Fundamentals and applications. *Chem. Soc. Rev.*, 43(16), 5594-5617. doi: 10.1039/c4cs00078a
23. Mauritz, K. A., & Moore, R. B. (2004). State of Understanding of Nafion. *Chemical Reviews*, 104(10), 4535-4586. doi:10.1021/cr0207123

24. Tawfik, H., Hung, Y., & Mahajan, D. (2007). Metal bipolar plates for PEM fuel cell—A review. *Journal of Power Sources*, 163(2), 755-767. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.09.088
25. Song, C., & Zhang, J. (n.d.). Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*, 89-134. doi:10.1007/978-1-84800-936-3_2
26. Ren, Y., Chia, G. H., & Gao, Z. (2013). Metal–organic frameworks in fuel cell technologies. *Nano Today*, 8(6), 577-597. doi:10.1016/j.nantod.2013.11.004
27. Jiang, R., Tung, S. O., Tang, Z., Li, L., Ding, L., Xi, X. Zhang, J. (2018). A review of core-shell nanostructured electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Energy Storage Materials*, 12, 260-276. doi:10.1016/j.ensm.2017.11.005
28. Nørskov, J. K., Rossmeisl, J., Logadottir, A., Lindqvist, L., Kitchin, J. R., Bligaard, T., & Jónsson, H. (2004). Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(46), 17886-17892. doi:10.1021/jp047349j
29. Kong, J., & Cheng, W. (2017). Recent advances in the rational design of electrocatalysts towards the oxygen reduction reaction. *Chinese Journal of Catalysis*, 38(6), 951-969. doi: 10.1016/s1872-2067(17)62801-8
30. Geukens, I., & Vos, D. E. (2013). Organic Transformations on Metal Nanoparticles: Controlling Activity, Stability, and Recyclability by Support and Solvent Interactions. *Langmuir*, 29(10), 3170-3178. doi:10.1021/la304639z
31. Du, L., Shao, Y., Sun, J., Yin, G., Liu, J., & Wang, Y. (2016). Advanced catalyst supports for PEM fuel cell cathodes. *Nano Energy*, 29, 314-322. doi:10.1016/j.nanoen.2016.03.016
32. Sharma, S., & Pollet, B. G. (2012). Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review. *Journal of Power Sources*, 208, 96-119. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.02.011

33. Dhakshinamoorthy, A., Li, Z., & Garcia, H. (2018). Catalysis and photocatalysis by metal organic frameworks. *Chemical Society Reviews*. doi:10.1039/c8cs00256h
34. Pachfule, P., Yang, X., Zhu, Q., Tsumori, N., Uchida, T., & Xu, Q. (2017). From Ru nanoparticle-encapsulated metal–organic frameworks to highly catalytically active Cu/Ru nanoparticle-embedded porous carbon. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(10), 4835-4841. doi:10.1039/c6ta10748f
35. Wang, H., Zhu, Q., Zou, R., & Xu, Q. (2017). Metal-Organic Frameworks for Energy Applications. *Chem*, 2(1), 52-80. doi:10.1016/j.chempr.2016.12.002
36. Gonen, S., & Elbaz, L. (2018). Metal organic frameworks as catalysts for oxygen reduction. *Current Opinion in Electrochemistry*, 9, 179-188. doi:10.1016/j.coelec.2018.03.035
37. Patra, S., Sene, S., Mousty, C., Serre, C., Chaussé, A., Legrand, L., & Steunou, N. (2016). Design of Laccase–Metal Organic Framework-Based Bioelectrodes for Biocatalytic Oxygen Reduction Reaction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(31), 20012-20022. doi:10.1021/acsami.6b05289
38. Márquez, A. G., Demessence, A., Platero-Prats, A. E., Heurtaux, D., Horcajada, P., Serre, C., Sanchez, C. (2012). Cover Picture: Green Microwave Synthesis of MIL-100(Al, Cr, Fe) Nanoparticles for Thin-Film Elaboration (Eur. J. Inorg. Chem. 32/2012). *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012(32). doi:10.1002/ejic.201290101
39. Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M., Horcajada, P., Gibson, E., Vishnuvarthan, M., Vimont, A., Garcia, H. (2012). Comparison of Porous Iron Trimesates Basolite F300 and MIL-100(Fe) As Heterogeneous Catalysts for Lewis Acid and Oxidation Reactions: Roles of Structural Defects and Stability. *ACS Catalysis*, 2(10), 2060-2065. doi:10.1021/cs300345b

40. Gallis, D. F., Iii, H. D., Anderson, T. M., & Chapman, K. W. (2016). Electrochemical activity of Fe-MIL-100 as a positive electrode for Na-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(36), 13764-13770. doi:10.1039/c6ta03943j
41. Wuttke, S., Bazin, P., Vimont, A., Serre, C., Seo, Y., Hwang, Y. K., Daturi, M. (2012). Discovering the Active Sites for C3 Separation in MIL-100(Fe) by Using Operando IR Spectroscopy. *Chemistry - A European Journal*, 18(38), 11959-11967. doi:10.1002/chem.201201006
42. Ki Kim, Hyo & Shin, Ik-Soo. (2015). Electrochemical Investigation of Metal-Organic Framework MIL-100(Fe) and Its Electrocatalytic Activity towards Hydroxide Oxidation. *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 36. 1051-1053. doi:10.1002/bkcs.10185.
43. Seo, Y., Yoon, J. W., Lee, J. S., Hwang, Y. K., Jun, C., Chang, J., Férey, G. (2011). Energy-Efficient Dehumidification over Hierarchically Porous Metal-Organic Frameworks as Advanced Water Adsorbents. *Advanced Materials*, 24(6), 806-810. doi:10.1002/adma.201104084
44. Guesh, K., Caiuby, C. A., Mayoral, Á, Díaz-García, M., Díaz, I., & Sanchez-Sanchez, M. (2017). Sustainable Preparation of MIL-100(Fe) and Its Photocatalytic Behavior in the Degradation of Methyl Orange in Water. *Crystal Growth & Design*, 17(4), 1806-1813. doi:10.1021/acs.cgd.6b01776
45. Wang, D., Wang, M., & Li, Z. (2015). Fe-Based Metal-Organic Frameworks for Highly Selective Photocatalytic Benzene Hydroxylation to Phenol. *ACS Catalysis*, 5(11), 6852-6857. doi:10.1021/acscatal.5b01949
46. Zhang, C., Qiu, L., Ke, F., Zhu, Y., Yuan, Y., Xu, G., & Jiang, X. (2013). A novel magnetic recyclable photocatalyst based on a core-shell metal-organic framework Fe₃O₄@MIL-100(Fe) for the decolorization of methylene blue dye. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(45), 14329. doi:10.1039/c3ta13030d

47. Bezverkhyi, I., Weber, G., & Bellat, J. (2016). Degradation of fluoride-free MIL-100(Fe) and MIL-53(Fe) in water: Effect of temperature and pH. *Microporous and Mesoporous Materials*, 219, 117-124. doi:10.1016/j.micromeso.2015.07.037
48. Shi, W., Liu, X., Zeng, J., Wang, J., Wei, Y., & Zhu, T. (2016). Gas-solid catalytic reactions over ruthenium-based catalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, 37(8), 1181-1192. doi: 10.1016/s1872-2067(15)61124-x
49. Altamirano-Gutiérrez, A., Jiménez-Sandoval, O., Uribe-Godínez, J., Castellanos, R., Borja-Arco, E., & Olivares-Ramírez, J. (2009). Methanol resistant ruthenium electrocatalysts for oxygen reduction synthesized by pyrolysis of Ru₃(CO)₁₂ in different atmospheres. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(19), 7983-7994. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.07.046
50. González, A. S., Delgado, F. P., Sebastian, P. J., & Arco, E. B. (2014). Microwave synthesis of an electrocatalyst based on CoFeRu for the oxygen reduction reaction in the absence and presence of methanol. *Journal of Power Sources*, 267, 793-798. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.149
51. Rhun, V. L. (2000). Electrocatalysis on nanoscale ruthenium-based material manufactured by carbonyl decomposition. *Electrochemistry Communications*, 2(7), 475-479. doi:10.1016/s1388-2481(00)00066-7
52. Tributsch, H., Bron, M., Hilgendorff, M., Schulenburg, H., Dorbandt, I., Eyert, V., . . . Fiechter, S. (2001). *Journal of Applied Electrochemistry*, 31(7), 739-748. doi:10.1023/a: 1017575008333
53. Lv, H., Zhao, H., Cao, T., Qian, L., Wang, Y., & Zhao, G. (2015). Efficient degradation of high concentration azo-dye wastewater by heterogeneous Fenton process with iron-based metal-organic framework. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 400, 81-89. doi:10.1016/j.molcata.2015.02.007

54. Yang, J. D., Wang, X., Song, C. X., Zhang, W. Q., Zhang, G. F., Gao, Z., Sun, H. M. (2016). The Thermolysis of Ru₃(CO)₁₂ with Carboxylic Acids Revisited: Stepwise Assembly of Ru₂ to Ru₆ Cluster Frameworks. *ChemistrySelect*, 1(17), 5397-5403. doi: 10.1002/slct.201601281
55. Nicholls, J. N., Vargas, M. D., Hriljac, J., & Sailor, M. (2007). Carbido-Carbonyl Ruthenium Cluster Complexes. *Inorganic Syntheses*, 280-285. doi: 10.1002/9780470132579.ch49
56. Hindocha, S., & Poulston, S. (2017). Study of the scale-up, formulation, ageing and ammonia adsorption capacity of MIL-100(Fe), Cu-BTC and CPO-27(Ni) for use in respiratory protection filters. *Faraday Discussions*, 201, 113-125. doi:10.1039/c7fd00090a
57. Férey, G., Serre, C., Mellot-Draznieks, C., Millange, F., Surblé, S., Dutour, J., & Margiolaki, I. (2004). A Hybrid Solid with Giant Pores Prepared by a Combination of Targeted Chemistry, Simulation, and Powder Diffraction. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(46), 6296-6301. doi:10.1002/anie.200460592
58. Zhu, B., Sun, S., Wang, Y., Deng, S., Qian, G., Wang, M., & Hu, A. (2013). Preparation of carbon nanodots from single chain polymeric nanoparticles and theoretical investigation of the photoluminescence mechanism. *J. Mater. Chem. C*, 1(3), 580-586. doi:10.1039/c2tc00140c
59. Morgan, D. J. (2015). Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials. *Surface and Interface Analysis*, 47(11), 1072-1079. doi:10.1002/sia.5852
60. Bavand, R., Yelon, A., & Sacher, E. (2015). X-ray photoelectron spectroscopic and morphologic studies of Ru nanoparticles deposited onto highly oriented pyrolytic graphite. *Applied Surface Science*, 355, 279-289. doi:10.1016/j.apsusc.2015.06.202

61. Chen, J., Hsieh, Y., Wang, L., & Wu, P. (2011). Electroless Deposition of Ru Films Via an Oxidative-Reductive Mechanism. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(8). doi: 10.1149/1.3592996
62. Haynes, W. M., & Lide, D. R. (2010). CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data.
63. Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2000). *Electrochemical methods and applications*. New York: Wiley-Interscience.



Anexos

Detalles de la caracterización

FTIR (Espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier). El espectro fue obtenido con muestras en polvo diluidas con KBr ~1:2 en un espectrofotómetro *Nicolet iS5 ATR*.

XRPD. (Difracción de rayos X de polvos). Los difractogramas se obtuvieron con un difractómetro *Bruker AXS D2 PHASER* (50/60 Hz, 0.6 kVA, $\text{CuK}\alpha\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)

Porosimetría. Los estudios se llevaron a cabo en un porosímetro *Quantachrome NOVA 2200e Surface Area & Pore Size Analyzer*.

TGA (Análisis termogravimétrico). Los estudios fueron realizados en aire con una rampa de calentamiento de $5.00 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ a $800.00 \text{ }^\circ\text{C}$ en un balanza *TA Instruments Q5000 IR*.

TEM (Microscopía electrónica de transmisión), STEM (Microscopía electrónica de barrido y transmisión combinados), EDXS (Espectroscopía de rayos X dispersados) y Mapeo Elemental. Las micrografías fueron obtenidas en un microscopio *JEOL-ARM200F* a 200 keV. La *EDXS* y mapeo elemental fueron obtenidos utilizando *AZtec®* de Oxford Instruments

CV (voltamperometría cíclica) y LSV (voltamperometría de barrido lineal). Las pruebas electroquímicas se realizaron utilizando un bipotenciostato *Pine WaveDriver 20* (los detalles experimentales de encuentran en el **Anexo III**). Los *CVs* fueron obtenidos después de 30 ciclos en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} saturado de N_2 y los *LSVs* fueron medidos comenzando desde el potencial de circuito abierto hasta 0 V vs. ENH a 5 mV s^{-1} en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} saturado de O_2 .

XPS (Espectroscopía de fotoelectrón de rayos X) Los espectros fueron obtenidos con un espectrómetro *Thermo Scientific™ K-Alpha+*.

Anexo II

Distribución de tamaños de NPs

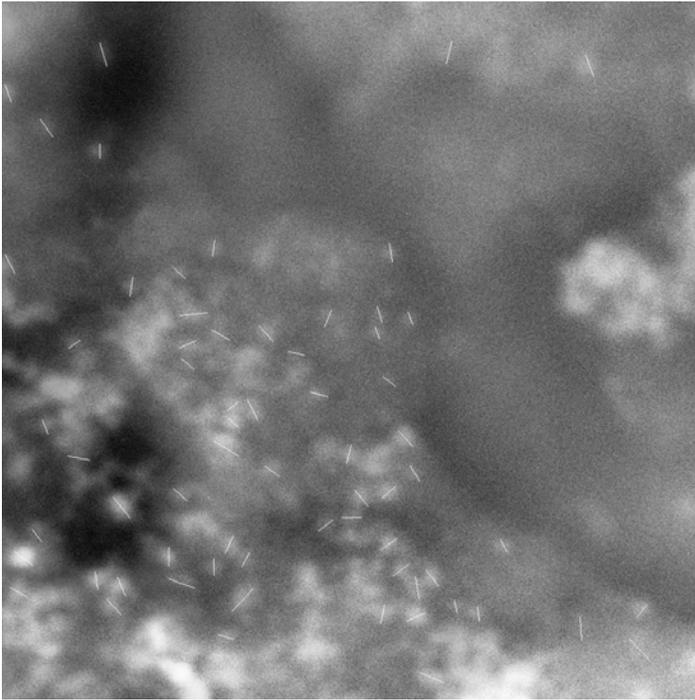


Fig. A1. Mediciones manuales de diámetro de partícula de rutenio dentro del soporte en *STEM*.

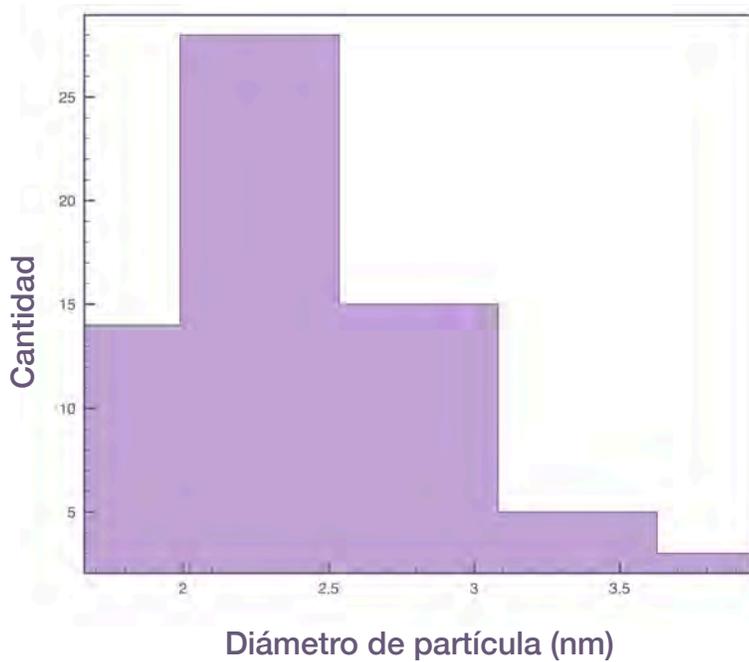


Fig. A2. Distribución de diámetros de NPs en Ru@MIL-100(Fe) obtenida de **Fig. A1**.

Anexo III

Espectro de XPS

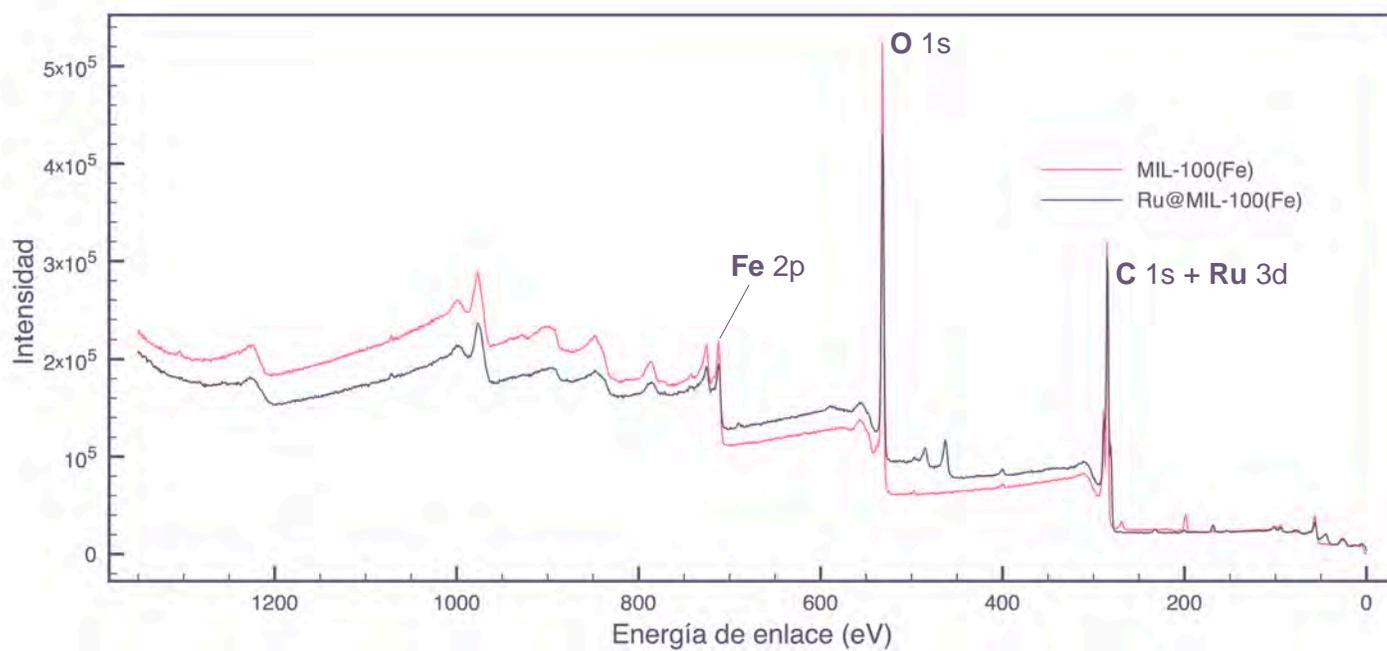


Fig. A2. Espectro de XPS de MIL-100(Fe) y Ru@MIL-100(Fe).

Anexo IV

Pruebas electroquímicas

Las pruebas electroquímicas se realizaron a temperatura ambiente en una celda de tres electrodos utilizando un electrodo de carbon vítreo como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de $\text{Hg}^0|\text{Hg}_2\text{SO}_4$ en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} ($E = 0.68 \text{ V vs. ENH}$) y una barra de carbon como electrodo auxiliar. Los materiales fueron depositados en el electrodo de carbon vítreo ($A = 0.1963 \text{ cm}^2$) en forma de una tinta catalítica ($5 \mu\text{L}$) compuesta por 0.5 mg de Ru@MIL-100(Fe) o MIL-100(Fe) , 0.5 Mg de *Vulcan® XC72R* y $20 \mu\text{L}$ de una disolución de *Nafion® 5%*. Para limpiar y activar la superficie del electrodo este se sometió a 30 ciclos de voltametría cíclica entre 0 y 1.04 v vs. ENH a 20 mV s^{-1} . La voltamperometría de barrido lineal fue llevada a cabo en el mismo sistema, comenzando desde el potencial de circuito abierto en presencia de O_2 a 0 V vs. ENH a 5 mV s^{-1} con un intervalo de rotación de 100 a 800 rpm . Las pruebas se realizaron utilizando un bipotenciostato *Pine WaveDriver 20*.

Tratamiento de datos electroquímicos

La ecuación de Koutecký-Levich permite relacionar la corriente total con la velocidad de rotación y así estimar el mecanismo de la reacción.

Ecuación de Koutecký-Levich:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_{mt}} \dots\dots\dots (\mathbf{E1})$$

Ecuación de Levich:

$$i_{mt} = B_L(\omega^{0.5}) \dots\dots\dots (\mathbf{E2})$$

Sustituyendo **E2** en **E1**:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B_L(\omega^{0.5})} \dots\dots\dots (\mathbf{E3})$$

En donde: i (mA) es la corriente medida; i_k [mA] es la corriente cinética proveniente de relaciones electroquímicas; i_{mt} [mA] es la corriente difusional asociada al transporte de masa; B_L [rpm^{0.5} mA⁻¹] es la pendiente de Levich; y ω [rpm] es la velocidad de rotación del electrodo.

Ademas:

$$B_{KL} = \frac{1}{B_L} \dots\dots\dots (E4)$$

Y de forma explícita:

$$B_{KL} = \frac{1}{200nFACD^{\frac{2}{3}}\nu^{-\frac{1}{6}}} \dots\dots\dots (E5)$$

En donde: B_{KL} [$\text{mA}^{-1} \text{rpm}^{-0.5}$] es la pendiente de Koutecký-Levich; n es el numero de electrones involucrados en el proceso; F [96485 C mol^{-1}] es la constante de Faraday; A [0.1963 cm^2] es el área del electrodo; C [$1.10 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$] es la concentración de oxígeno; D [$1.40 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$] es el coeficiente de difusion del oxígeno; y ν [$0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$] es la viscosidad cinemática.

Al graficar la ecuación de Koutecký-Levich (E3) con datos experimentales y referencias para los mecanismos de 2 y 4 e^- utilizando la pendiente de Koutecký-Levich (E5) se obtienen gráficos como el siguiente, obteniendo una pendiente promedio de $39.89 \text{ mA}^{-1} \text{rpm}^{-0.5}$:

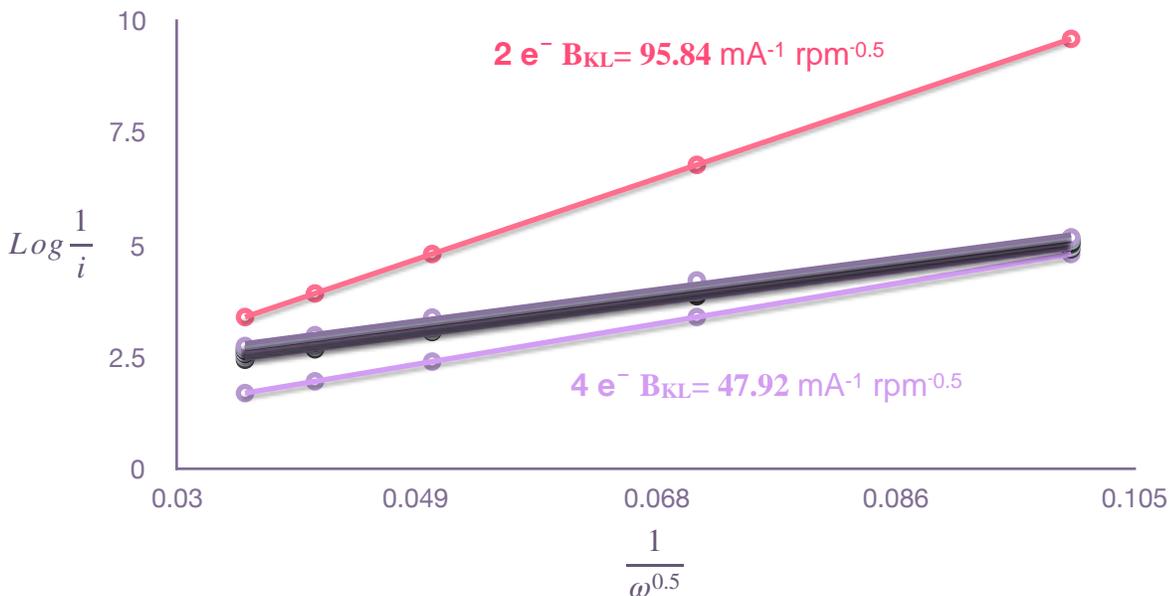


Fig. A3. Gráfico de Koutecký-Levich (E3) con datos experimentales y referencias.

Para determinar los parámetros cinéticos se relaciona la corriente cinética con el sobrepotencial en la región de control cinético, entonces:

Corrección por transporte de masa:

$$i_{mt} = \frac{w^{0.5}}{B_{KL}} \dots\dots\dots (E6)$$

Despejando la ecuación de Koutecký-Levich para la corriente cinética:

$$i_k = \frac{(i)(i_{mt})}{i_{mt} - i} \dots\dots\dots (E7)$$

Forma general de la ecuación de Tafel:

$$E = a + b \text{Log}(i) \dots\dots\dots (E8)$$

Ecuación de Tafel rearrreglada para éste caso:

$$\text{Log } i_k = \frac{1}{b}E - \frac{a}{b} \dots\dots\dots (E9)$$

Graficando $\text{Log } \bar{i}_k$ (E9, con valores de E6 y E7) vs. E:

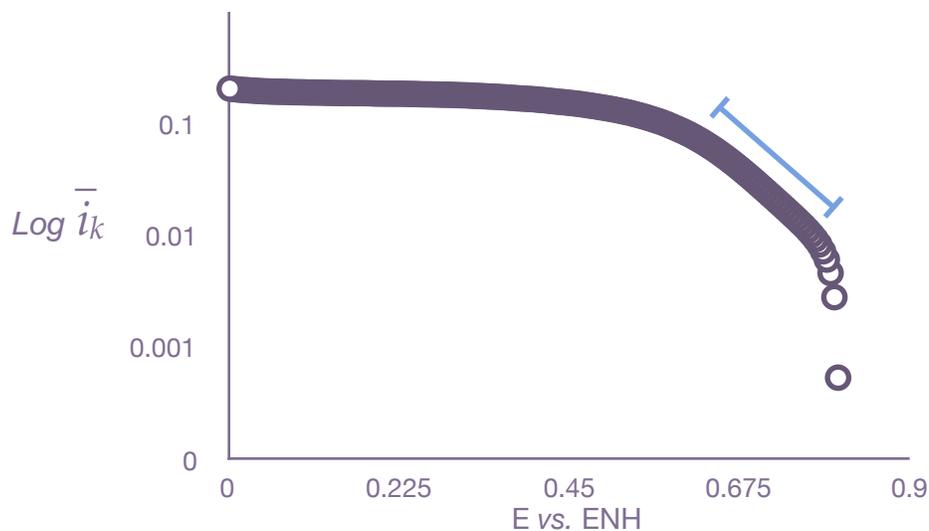


Fig. A4. Gráfico de Tafel con datos experimentales en donde representa la zona de control cinético.

Regresión de datos experimentales en la zona de control cinético (**Fig. A4**):

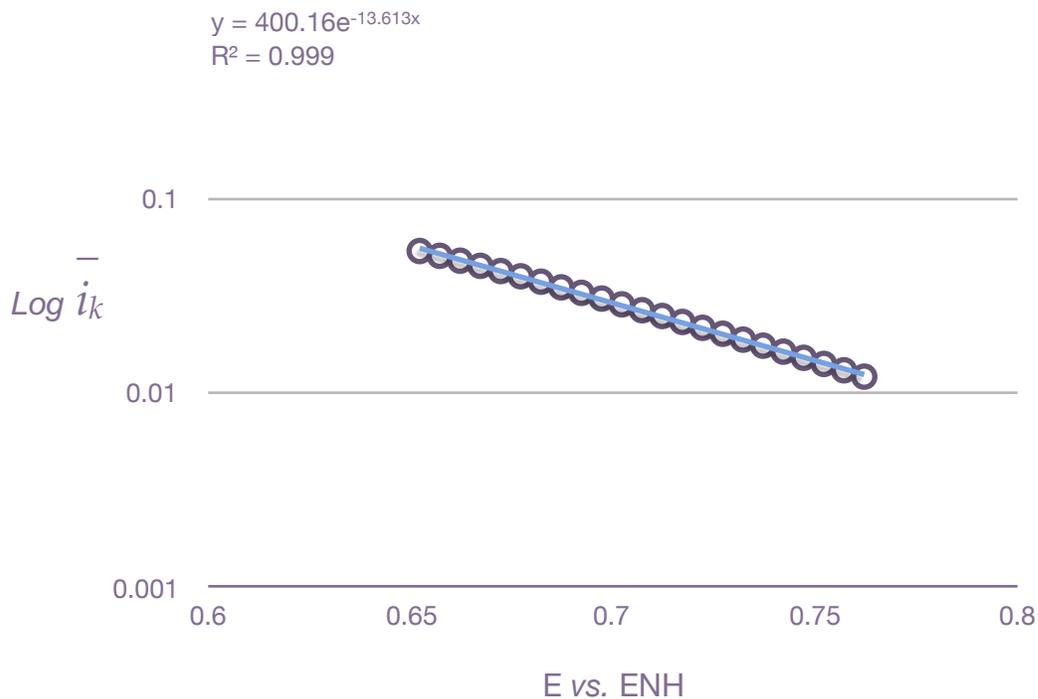


Fig. A5. Regresión de datos experimentales.

Expresión de la regresión de datos experimentales (**Fig. A5**):

$$i = Ae^{mE} \dots\dots\dots (\mathbf{E10})$$

$$\text{Ln } i = \text{Ln } A + mE \dots\dots\dots (\mathbf{E10}')$$

Que permite obtener obtener los parámetros cinéticos:

Para obtener α , de **E10**:

$$m = - \frac{\alpha F}{RT} \dots\dots\dots (\mathbf{E11})$$

Para obtener **b**, de **E10**:

$$\frac{m}{2.303} = -\frac{1}{b} \dots\dots\dots (\text{E12})$$

Para obtener ***i*_o**, de **E10**:

$$i_o = Ae^{m(1.23V)} \dots\dots\dots (\text{E13})$$

Para obtener ***j*_o**, de **E10**:

$$j_o = \frac{i_o}{A_G} \dots\dots\dots (\text{E14})$$

En donde: **A_G** [cm²] es el área geométrica del electrodo.