



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO SISTEMÁTICO DE CONDICIONES DE
ENCAPSULACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE
RUTENIO EN EL ESQUELETO METAL-ORGÁNICO**

MIL-100(Fe)

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA**

P R E S E N T A

IRMA ALEYDIS TEOS LÓPEZ

ASESOR

DR. ALFONSO RAMÓN GARCÍA MÁRQUEZ

SUPERVISOR TÉCNICO

DR. EDGAR JESÚS BORJA ARCO

Ciudad Universitaria, CD.MX., 2023





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: Tavizón Alvarado Gustavo

VOCAL: Profesor: García Márquez Alfonso Ramón

SECRETARIO: Profesor: Aguilar Cordero Julio César

1er SUPLENTE: Profesor: Borja Arco Edgar Jesús

2do SUPLENTE: Profesor: Chávez Martínez Margarita

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Materiales Híbridos y Cuánticos (Hybriquantum), Edificio F,
Laboratorio 229, Facultad de Química.

Laboratorio de Materiales Funcionales, Edificio F, Lab. 212, Facultad de Química.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Alfonso Ramón García Márquez

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. Edgar Jesús Borja Arco

SUSTENTANTE:

Irma Aleydis Teos López

Agradecimientos

Al **proyecto DGAPA-PAPIIT IA207318 complemento RA207318** titulado “Síntesis de materiales nanoestructurados como componentes en celdas de combustible” por la beca otorgada y el financiamiento para realizar este proyecto.

Índice

Resumen.....	1
1. Introducción	2
2. Marco teórico.....	4
2.1 Celdas de combustible	4
2.1.1 Celda de combustible de membrana de intercambio de protones, PEMFC (<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>)	7
2.1.2 Electrocatalizadores	10
2.1.3 Electrocatalizadores de rutenio	12
2.2 MOFs (Metal–Organic Frameworks)	13
2.2.1 ¿Qué son los MOFs?	13
2.2.2 MOFs como soporte	16
2.2.3 MIL-100(Fe)	17
3. Hipótesis.....	19
4. Objetivos	20
5. Metodología experimental.....	21
5.1 Reactivos y equipos.....	21
5. 2 Procedimiento experimental.....	23
5.2.1 Síntesis de MIL-100(Fe)	23
5.2.2 Síntesis de Ru@MIL-100(Fe)	24
5.2.3 Caracterización estructural y morfológica	27
5.2.4 Caracterización electroquímica.....	27
6. Resultados y discusión	29
6.1 Caracterización estructural y morfológica	29
6.1.1 Porosimetría	29
6.1.2 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)	31
6.1.3 Difracción de rayos X de polvos (XRPD)	32
6.1.4 Análisis termogravimétrico (TGA)	34
6.2 Caracterización electroquímica.....	37
6.2.1 Voltamperometría cíclica (VC)	37
6.2.2 Voltamperometría de barrido lineal (VBL).....	38
7. Conclusiones.....	45

8. Perspectivas a futuro.....	47
9. Referencias.....	48
Anexos.....	60
Anexo I. Voltamperogramas cíclicos	60
Anexo II. Voltamperometría de barrido lineal	63
Anexo III. Cinética electroquímica.....	64
Anexo IV. Determinación de parámetros cinéticos	70
Abreviaturas	74
Índice de Figuras	75
Índice de tablas	77

Resumen

En este trabajo se realizó un estudio de las condiciones de encapsulación de los precursores de nanopartículas de rutenio con actividad catalítica dentro de la estructura porosa del esqueleto metal-orgánico MIL-100(Fe), siendo el tiempo de tratamiento térmico a vacío y la concentración del precursor las variables escogidas. Para este análisis se elaboraron cuatro sistemas electrocatalíticos MIL-100(Fe)-NP Ru mediante un procedimiento de infiltración a vacío seguido por un tratamiento solvotermal, en la que se modificaron dos condiciones de encapsulación: 12 horas y 24 horas de tiempo de evacuación y 0.3 mM y 25.7 mM de concentración de cloruro de rutenio (III) utilizado. A cada material se le realizaron estudios de caracterización estructural y morfológica (FTIR, XRPD, TGA) y de caracterización electroquímica (VC, VBL). Los resultados indican que el soporte poroso MIL-100(Fe) conserva su integridad estructural porosa, además se observó que la concentración de la solución del precursor es proporcional a la carga de rutenio en el MOF. En contraste, el contenido de las especies de rutenio dentro del MIL-100(Fe) es independiente del tiempo de evacuación, obteniendo como resultado óptimo 12 horas. Por otro lado, los dos materiales con mayor carga de Rutenio presentaron actividad electrocatalítica en la RRO siendo la muestra sintetizada con 12 horas de tiempo de evacuación y con 25.7 mM de concentración de cloruro de rutenio (III), nombrada como Ru@MIL-100(Fe)MA12, la que mostró que el mecanismo para la ORR es mayoritariamente el de la reducción directa de oxígeno por $4e^-$.

1. Introducción

En los últimos años se ha registrado la mayor concentración histórica de CO₂ en la atmósfera, superando los 400 ppm. La mayor parte de estas emisiones provienen de la utilización de combustible fósil, por lo que es importante la búsqueda de fuentes de energía alternativas, que sean ecológicas y rentables [1].

Las celdas electroquímicas han demostrado ser una gran alternativa para proporcionar energía limpia [2], además cuentan con una eficiencia energética mayor que la combustión que es de 20-30%, contra 40-60% proporcionada por una celda electroquímica [3]. Lamentablemente la implementación masiva de estas celdas está limitada por el costo debido a que los catalizadores más utilizados son derivados de metales preciosos, como el platino, lo que implica más del 50% del precio total de la celda [4], por lo que es necesario desarrollar otras alternativas de catalizadores. Este trabajo busca como alternativa la elaboración de un catalizador que contenga nanopartículas poco polidispersas de rutenio, con base en estudios previos [5].

Un factor clave a considerar cuando se trabaja con nanopartículas metálicas o de óxidos es su migración a través del soporte y su aglomeración, lo que provoca la pérdida de actividad del catalizador [6]. Como solución a lo anterior, su crecimiento confinado dentro de un sólido con tamaños y geometría de poro específico es una alternativa prometedora para mejorar su actividad catalítica [7].

Los MOFs (Metal-Organic Frameworks) son sólidos de coordinación que forman cavidades nanométricas compuestas por iones metálicos y ligantes orgánicos formando redes porosas. Su capacidad de encapsular moléculas los convierte en materiales eficientes de soporte para la inmovilización de nanopartículas metálicas [8].

El MIL-100(Fe) es un MOF formado de subunidades tetraédricas conformadas de cuatro trímeros de hierro oxo-centrados unidos por trimesatos. Es un sistema estable a la humedad, rígido y poroso, con un área superficial de hasta 2200 m² g⁻¹ y cavidades con diámetros internos de 25 y 29 Å [9]. Además, es un material no

tóxico y de síntesis sencilla, lo que lo convierte en una opción atractiva para el desarrollo de catalizadores.

En estudios previos se han realizado la encapsulación de precursores de nanopartículas de rutenio con actividad catalítica dentro de la estructura porosa del esqueleto metal-orgánico MIL-100(Fe) ^[7]; sin embargo, en este trabajo se busca analizar las condiciones de encapsulación de dichas nanopartículas en la estructura porosa siendo el tiempo de tratamiento térmico a vacío y la concentración del precursor las variables escogidas.

2. Marco teórico

2.1 Celdas de combustible

Una celda de combustible (celda galvánica) es un dispositivo diseñado para convertir la energía de una reacción química directamente en energía eléctrica, diferenciándose de las baterías al permitir el suministro continuo de reactivos y la eliminación continua de los productos de reacción, lo que le permite funcionar de manera prolongada sin ser remplazada, siendo una gran alternativa para la generación de energía limpia ^[2].

Una de las ventajas de las celdas de combustible es que cuentan con una eficiencia de transformación energética mayor a la de los motores de combustión interna, debido a que estos desaprovechan la energía al no convertir toda la energía calorífica en energía mecánica para generar energía eléctrica. Tomando en cuenta lo anterior, la eficiencia energética es de 20-30% contra 40-60% que proporciona una celda de combustible ^[10]. Otra ventaja significativa es su baja emisión de contaminantes ambientales como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x) y óxidos de azufre (SO_x) ^[2]. En contraste, su desventaja principal es el costo elevado de sus componentes, principalmente el de los electrocatalizadores, ya que es necesario remplazarlos cuando se envenenan, lo que aumenta aún más el costo de la celda ^[10].

Existen diversos tipos de celdas combustibles que generalmente se clasifican por el electrolito utilizado, aunque también se toman en cuenta factores como el tipo de ion transferido o los reactivos empleados. Así, existen seis clases de celdas combustible que han mostrado viabilidad, las cuales se describen a continuación y se ilustran en la figura 1, elaboradas con base en la referencia 10:

- 1) PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*): en estas celdas el electrolito es una membrana en la que se intercambian iones H⁺, funcionan a

temperaturas bajas (50 - 100 °C), su principal aplicación actual es la de la industria automotriz [11].

- 2) AFC (*Alkaline Fuel Cell*): utilizan $\text{KOH}_{(\text{conc})}$ como electrolito, siendo el ion móvil OH^- , operan en un intervalo de temperatura de 50 a 200 °C, su aplicación más notable es en vehículos espaciales, por ejemplo, *Apollo Shuttle*.
- 3) DMFC (*Direct metanol Fuel Cell*): en las que el ion móvil es el H^+ , operan en un intervalo de temperaturas de 20 a 90 °C y son aptas para sistemas electrónicos portátiles de bajo poder, su funcionamiento es muy similar al de las PEMFC utilizando metanol como combustible.
- 4) PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*): que utilizan $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{conc})}$ como electrolito, por lo que el ion móvil es el H^+ , trabajan a una temperatura aproximada de ~220 °C para aumentar la velocidad de reacción, proporcionan 200 kW de electricidad y de energía térmica en forma de vapor, conocidos como sistemas combinados de energía y calor (*CHP systems; combined heat and power systems*).
- 5) MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*): como electrolito utilizan una mezcla caliente y corrosiva de carbonatos de litio, potasio y sodio, en una matriz de aluminato de litio, trabajan a alta temperatura (650 °C) donde logra una buena velocidad de reacción utilizando níquel como catalizador. Admiten altas concentraciones de CO y CO_2 en los gases de alimentación, siendo el ion móvil el CO_3^{2-} , lo que las hace idóneas para la utilización de todo tipo de combustibles, como gas natural, biogás, bioetanol.
- 6) SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*): este tipo de celdas operan de 600 a 1000 °C logrando altas velocidades de reacción; sin embargo, están hechas con materiales cerámicos costosos, por ejemplo, el ánodo suele ser de cermet de zirconio (una mezcla de cerámica y metal, usualmente Níquel), y la mayoría de los cátodos están hechos de óxidos conductores electrónicos o cerámicas mixtas conductoras electrónicas y conductoras de iones como la manganita de lantano dopada con estroncio. Como electrolito normalmente utilizan Y_2O_3 . Además, necesitan equipo adicional para hacer un sistema completo

de celdas de combustible y el sistema de enfriamiento es complejo lo que dificulta ponerlas en marcha.

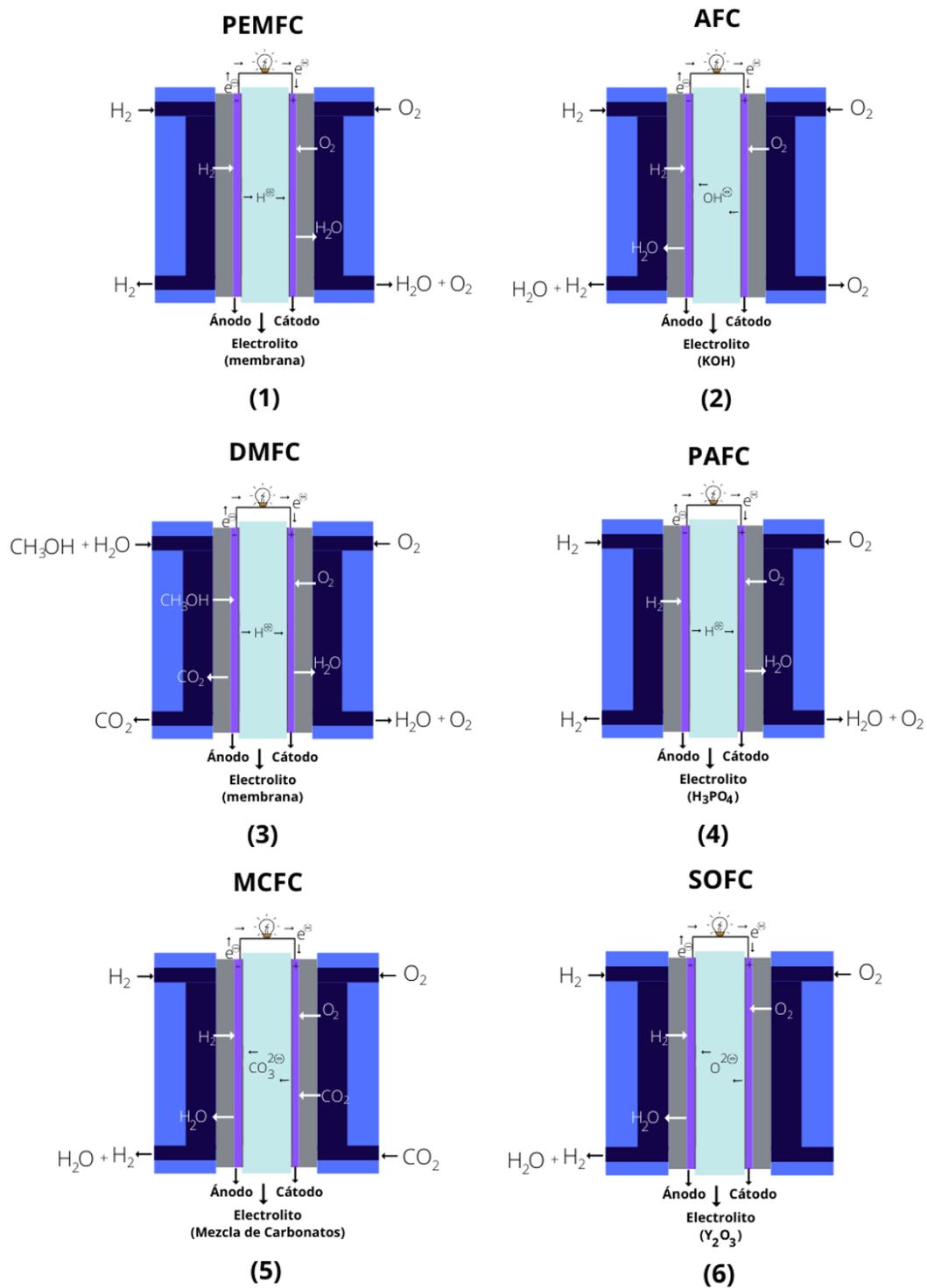


Figura 1. Esquemas de las clases de celdas electroquímicas (elaboradas con base en la referencia 10)

2.1.1 Celda de combustible de membrana de intercambio de protones, PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*)



Figura 2. Celda combustible tipo PEMFC [12].

Una de las celdas más utilizadas es la celda de combustible de membrana de intercambio de protones, PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) (figura 2).

En este tipo de celdas, el electrolito es una membrana polimérica conductora la cual tiene una membrana conductora constituida por el copolímero Ácido Poli[tetrafluoroetileno-co-perfluoro-co-1-perfluoroisopropoxi(2-etoxiperfluoroetansulfónico)], este copolímero al disociarse forma al final de la cadena lateral un ion SO_3^- , los grupos del ácido sulfónico son hidrofílicos, así que se agrupan en canales que absorben agua donde los protones pueden desplazarse (ver figura 3) [13]. El nombre comercial del copolímero es Nafion®, este polímero dependiendo su configuración recibe varios nombres químicos, el mencionado anteriormente corresponde al de la figura 3.

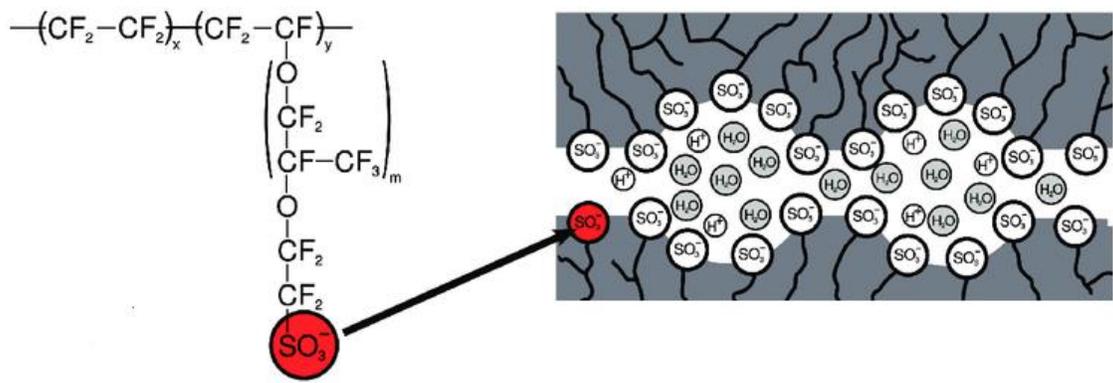


Figura 3. Estructura química del Nafion® y formación de canales [13].

En la figura 4 se muestra el esquema del funcionamiento de una PEMFC, en la que se observa que el hidrógeno y el oxígeno se distribuyen por los canales de flujo hasta el difusor, a través de este se distribuye el gas hasta entrar en contacto con la capa catalítica del correspondiente electrodo, ahí la molécula se adsorbe en la superficie del electrocatalizador donde se lleva a cabo la reacción redox. Los electrones son conducidos hacia un circuito externo y los protones se transportan a través de la membrana como se explicó anteriormente.

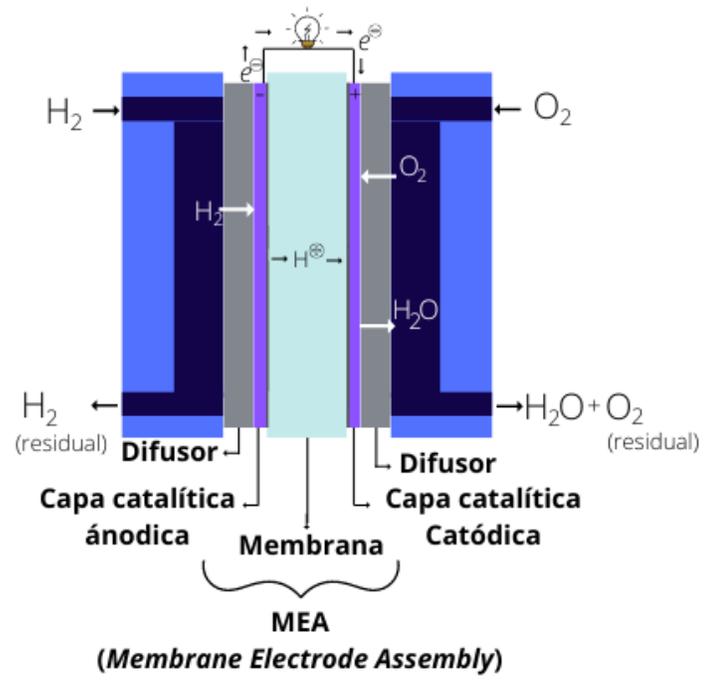


Figura 4. Esquema de una PEMFC.

La reacción llevada a cabo en la celda produce agua, energía y calor (Reacción 1) de la siguiente manera [3]:

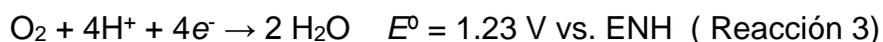


Las reacciones electroquímicas se llevan a cabo sobre la superficie del electrocatalizador. El hidrógeno se oxida en el ánodo a través de la siguiente semirreacción.

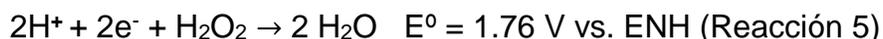
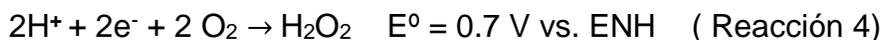


Los protones son transportados a través de la membrana polimérica conductora y los electrones son conducidos hacia un circuito externo.

El oxígeno se reduce en el cátodo al reaccionar con los electrones provenientes del circuito externo y con los protones transportados por la membrana produciendo agua a través de la siguiente semirreacción conocida como vía directa.



Sin embargo, el mecanismo electroquímico de la reducción de oxígeno es complejo e involucra muchos intermediarios que dependen de factores como el material del electrocatalizador y el electrolito. Lo que implica que el oxígeno puede reducirse a través de una o más vías indirectas, donde se puede generar peróxido de hidrógeno como intermediario (Reacciones 4 y 5) [14].



En un electrocatalizador usado para celdas de combustible, se desea que la reducción de oxígeno sea a través de la vía directa (Reacción 3), donde se involucra la transferencia de 4 electrones y todo el potencial se utiliza para reducir directamente el oxígeno en agua, evitando la producción de peróxido de hidrógeno que afecta la vida útil de la celda [4].

2.1.2 Electrocatalizadores

Un electrocatalizador es un material cuya función es disminuir la energía de activación de una reacción electroquímica para incrementar su velocidad. Comúnmente se preparan en forma de una capa delgada soportada sobre materiales porosos capaces de conducir la electricidad formando una interfaz con la membrana conductora de la celda ^[10].

Las celdas tipo PEMFC operan en medio ácido, y a temperaturas entre 50 a 100 °C, por lo que se requiere que el electrocatalizador sea eficiente en esas condiciones, además de que muestre una alta conductividad eléctrica, suficiente tolerancia a los contaminantes y alta selectividad hacia la reacción de interés por una vía directa ^[3].

Actualmente, los electrocatalizadores a base de platino son los más utilizados para las reacciones electroquímicas en los electrodos de hidrógeno y oxígeno en las PEMFC, debido a su alta actividad hacia la reacción de reducción de oxígeno (ORR) y su estabilidad relativamente alta en ácido sulfúrico y en el entorno oxidante del cátodo; sin embargo, el costo y la durabilidad siguen siendo las dos principales barreras para la comercialización generalizada ^[20].

Gran parte de las celdas comerciales utilizan platino disperso en forma de nanopartículas, lo que implica el uso de cantidades considerables del mismo, incrementando su costo. Además, las nanopartículas tienen tendencia a agregarse, lo que altera la actividad catalítica al reducir el número de átomos en la superficie ^[14]. Se sabe que los soportes mejoran la actividad catalítica y la estabilidad del electrocatalizador ^[16], ya que influyen fuertemente en el rendimiento, la durabilidad y la eficiencia del electrocatalizador, donde la naturaleza del soporte puede afectar la dispersión de las nanopartículas del electrocatalizador ^[17,18]. En la figura 5 podemos observar un esquema del funcionamiento del soporte en una celda PEM.

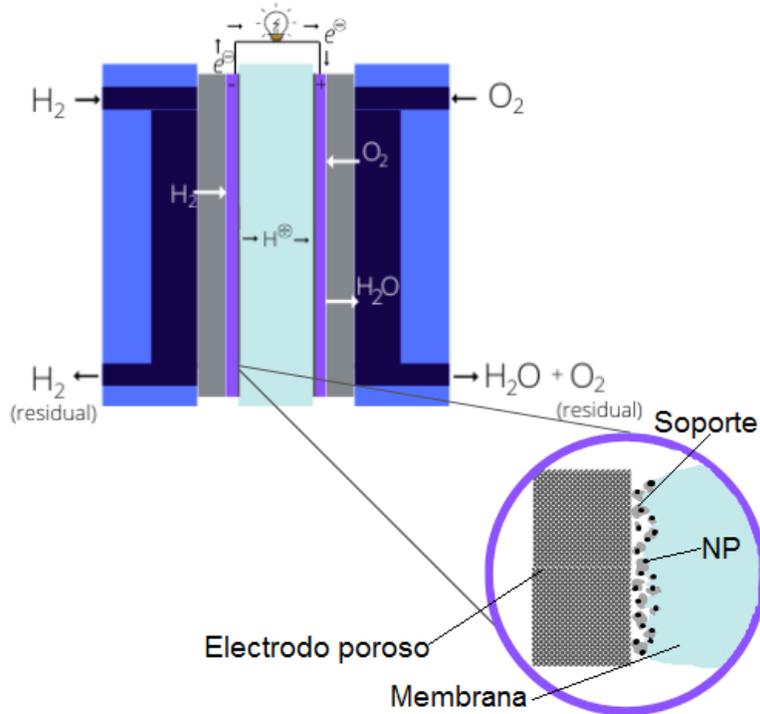


Figura 5. Operación de una celda PEM con ampliación mostrando el soporte del electrocatalizador, donde NP es nanopartícula [31].

Los soportes comerciales más utilizados son: del tipo hollín de mufla (*Furnance Black*) como el Vulcan XC-72R, el Black Pearls 2000, el Ketjen Black EC600JD y EC600J; y del tipo hollín de acetileno (*Acetylene black*) como el Shawinigan Chevron y el Denka black [19]; sin embargo la investigación de soportes de carbón para electrocatalizadores de celda se ha enfocado durante los últimos años en el diseño de soportes nanoestructurados, ya que permiten una transferencia de electrones más rápida y una actividad electrocatalítica elevada. En términos generales, éstos pueden clasificarse en dos categorías principales: (i) soportes derivados del hollín y (ii) soportes no derivados del hollín. La primera categoría comprende al carbono mesoporoso [21,22], los nanotubos de carbono (CNT) [23], los nanodiamantes [24], las nanofibras de carbono (CNF) [25] y el grafeno [26]. Este tipo de soporte tiene propiedades importantes como una gran superficie específica, alta conductividad eléctrica y una estabilidad relativamente buena en medios ácidos y alcalinos.

Entre los materiales no derivados del hollín se encuentran los óxidos de titanio [27], indio [28], de silicio [29]; las nanoestructuras de óxido de tungsteno [30] y los polímeros conductores [94].

Como se observó en esta sección, la investigación acerca de soportes para electrocatalizadores es muy amplia e importante; sin embargo, no debe dejarse de lado la investigación de electrocatalizadores centrados en realizar eficientemente la reducción del oxígeno, ya que la cinética de la reacción de reducción de oxígeno es mucho más lenta que la oxidación de hidrógeno [15].

Un ejemplo de esto son algunas de las celdas comerciales PEMFCs que utilizan aleaciones de PtCo, debido a que muestran una mejora en la RRO frente al Pt, pero este tipo de aleaciones pueden presentar desafíos de durabilidad asociados con la disolución del metal de transición [20].

2.1.3 Electrocatalizadores de rutenio

El rutenio es un metal de transición del grupo del platino, situado en el grupo 8 de la tabla periódica con símbolo Ru. Presenta estados de oxidación de +2, +3, +4, +6, +8. Se obtiene a partir de un proceso minero y normalmente se encuentra en las minas de platino [32]. Sus usos principales son aplicaciones eléctricas, catálisis y electroquímica [95].

En los últimos años la búsqueda de materiales libres de platino ha aumentado, buscando electrocatalizadores de bajo costo, selectivos a la reducción de oxígeno mediante un mecanismo de cuatro electrones y con tolerancia a contaminantes. Algunos materiales con base de rutenio han sido propuestos para este fin y han mostrado una eficiencia aceptable dentro de los que figuran las nanopartículas de rutenio [33-34]; los calcogenuros Ru_xSe_y y $Ru_xFe_ySe_z$ [35]. La aleación soportada (CoFeRu)/C [36], rutenio disperso incrustado en grafeno dopado con nitrógeno (0.4-Ru@NG-750) [97], el compuesto organometálico $Ru_3(CO)_{12}$ soportado en carbón [37], la aleación RuFe [38, 96] y el material jerárquico Ru@MIL-100(Fe) [7].

Sin embargo, los métodos de síntesis de los electrocatalizadores y su soporte, implican procedimientos largos y, en algunos casos, el uso de disolventes orgánicos. Por esta razón, en los últimos años se ha optado por utilizar la síntesis asistida por microondas en la búsqueda de nuevos electrocatalizadores [33,27,7], ya que ofrece ventajas como: menor tiempo de reacción, mayor control de las condiciones de reacción, uso de agua como disolvente, obtención de nanopartículas y menor polidispersidad [9].

Asimismo, utilizar soportes de base carbón sintetizados con la técnica de síntesis asistida por microondas mejora la eficiencia del rutenio como electrocatalizador, además también cumpliría con los principios 3, 5, y 6 de la Química Verde [39]. Uno de los materiales más prometedores para lograr con este propósito son los sólidos súper porosos MOFs.

2.2 MOFs (Metal–Organic Frameworks)

2.2.1 ¿Qué son los MOFs?

El término metal-organic frameworks (MOFs) está definido por IUPAC como “una red de coordinación con ligantes orgánicos que contiene vacíos potenciales”, considerando que son sistemas dinámicos, esta definición da a entender que la porosidad potencial de estos compuestos depende de factores como la temperatura, presión y otros estímulos externos [40]. Sin embargo, en la literatura se suelen definir como sólidos cristalinos formados por estructuras multidimensionales metal orgánicas, unidos mediante enlaces de coordinación (Figura 6) [8].

El término MOF fue introducido por Yaghi alrededor de 1995 [41]. Sin embargo el establecimiento de MOFs con porosidad permanente se llevó de 1997 a 1999, lo que facilitó el desarrollo de este campo de investigación siendo el MOF-2 o $Zn(BDC) \cdot (H_2O)$ (BDC = 1,4-bencendicarboxilato) el primer MOF permanentemente microporoso [42, 43].

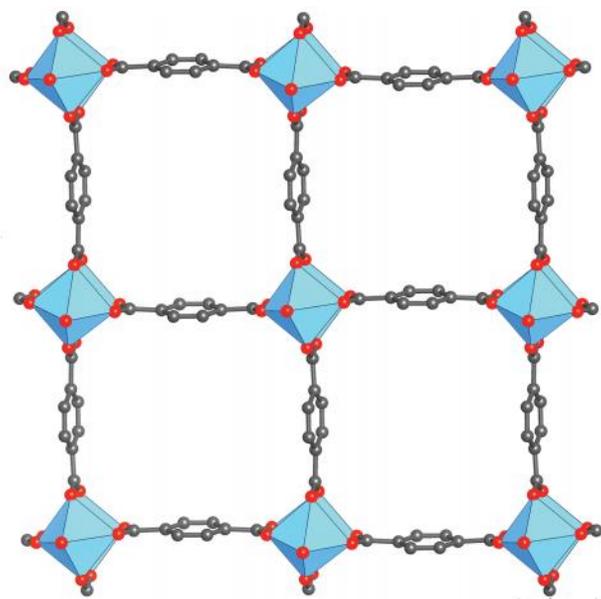


Figura 6. Estructura cristalina de $\text{Zn}(\text{BDC}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$, MOF-2, vista a lo largo del eje a cristalográfico. Código de color: Zn, azul; C, gris; O rojo ^[97].

Los MOFs son diseñados para tener una porosidad ultra alta (500- 7000 m^2/g) ^[42], y su tamaño de poro, forma, dimensionalidad y entorno químico pueden ser ajustados con precisión ^[8]. Los MOFs se forman a través de unidades de construcción que al unirse generan espacios entre los bloques llamados poros (ver figura 7), estos espacios formados se pueden utilizar para el confinamiento de diversas especies tales como nanopartículas, moléculas, complejos metálicos y gases, lo que ha originado algunas de las aplicaciones más importantes, como almacenamiento y separación de gases ^[44,45], materiales ópticos ^[46], eléctricos y magnéticos ^[47-51], detección química ^[52], catálisis ^[53-54] y biomedicina ^[56].

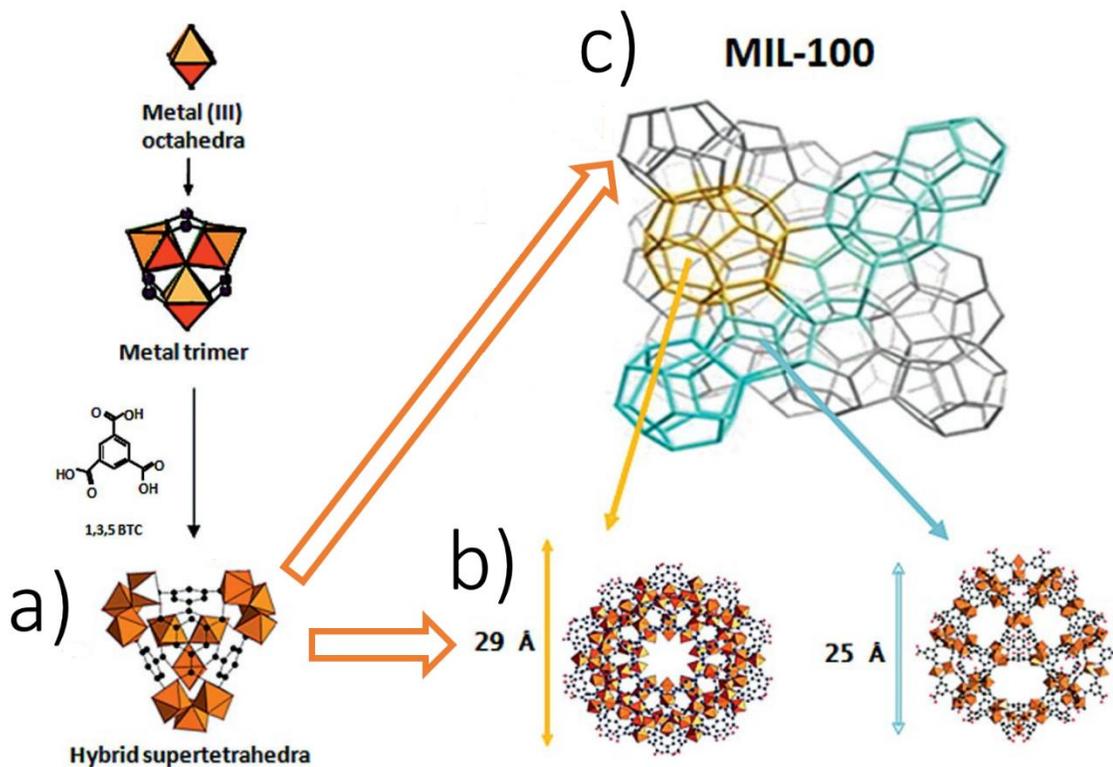


Figura 7. (a) Esquema de las unidades de construcción, (b) cavidades porosas generadas y (c) celda unitaria de un MOF tipo MIL, el MIL-100(Fe) [9].

La síntesis de MOFs generalmente se lleva a cabo mediante calentamiento eléctrico convencional, pero existen otras síntesis alternativas, por ejemplo: donde la energía se transfiere mediante irradiación de microondas (síntesis asistida por microondas), aplicación de un potencial eléctrico a una disolución de precursores (síntesis electroquímica), mecánicamente (síntesis mecanoquímica) o mediante ultrasonidos (síntesis sonoquímica). Los métodos varían en duración, presión y energía utilizada, estos parámetros influyen en el producto formado y su morfología [42].

A pesar de esto, la adopción industrial de los MOFs es lenta debido a la escasez de métodos de fabricación escalables, ambientalmente sostenibles y económicos. Por eso la síntesis de microondas se ha convertido en un método prometedor de producción de MOFs debido a tiempos de reacción significativamente reducidos, consecuentemente un menor consumo de energía, control sobre sus propiedades y

la capacidad de producir dichos materiales y sus derivados, mismos que de otro modo serían difíciles de obtener a través de otras rutas sintéticas [99].

2.2.2 MOFs como soporte

Como se mencionó en la sección anterior, la naturaleza de los poros de estos materiales permite encapsular moléculas o nanopartículas catalíticamente activas en las cavidades nanométricas, lo que ha llevado a la creación de MOFs funcionalizados para catálisis heterogénea [57-59] como son la ftalocianina [64] y la trifenilfosfina [65], porfirinas y metaloporfirinas [61,62], enzimas [63], poliedros organometálicos [66] y nanopartículas metálicas [67,68].

El encapsulamiento de nanopartículas (NPs) metálicas soportadas en MOFs facilita su uso como catalizadores de reacciones heterogéneas. El soporte estabiliza las NPs evitando su tendencia a agregarse mediante impedimento estérico, ya que una vez que el tamaño de la partícula se acerca al tamaño de la cavidad, esta queda confinada y no puede migrar a través de la red porosa. Por ejemplo, nanopartículas de Pt fueron inmovilizadas dentro de los poros de MIL-101(Cr), los compuestos de Pt@MIL-101(Cr) mostraron buenos resultados para reacciones catalíticas [69], más adelante también se encapsularon con éxito NP bimetálicas Au-Pd en MIL-101 [70].

El uso de electrocatalizadores basados en MOFs ha aumentado en los últimos años, mostrando un interés favorable como una clase de electrocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno (RRO). Por ejemplo, Fe/Fe₃C@C mostró potencial como electrocatalizador para la RRO [71], y también se publicó la síntesis de un electrocatalizador de carbón codopado con Fe, S y N derivado de un tipo de MOF llamado ZIF-8 [72].

Sin embargo, los MOFs puros no suelen tener una buena actividad electrocatalítica, ya que la mayoría son aislantes eléctricos que rara vez proporcionan una buena vía de conjugación para el transporte de carga [60].

2.2.3 MIL-100(Fe)

Las celdas tipo MIL-100 son carboxilatos metálicos porosos, un tipo de MOF de estructura abierta, con una topología similar a la zeolita, pero que difiere en química de superficie, mayor densidad y tamaño de poro menor [9].

El MIL-100(Fe) tiene una estructura mesoporosa compuesta por una celda unitaria cúbica constituida por cavidades porosas formadas por unidades híbridas tetraédricas que contienen cuatro trímeros de cationes metálicos oxo-centrados en los vértices y cuatro trimesatos (1,3,5-bencentricarboxilato, 1,3,5-BTC) en las caras (Figura 8) [9]. En esta estructura el hierro completa su coordinación con moléculas de disolvente o con los aniones utilizados en la síntesis, de tal manera que bajo condiciones de evacuación (temperatura y vacío) se pueden remover estos ligantes sin alterar su estructura generando sitios vacantes [73]. Además, su síntesis es sencilla y es amigable con el ambiente [75].

Las cavidades porosas tienen un diámetro interno de 25 y 29 Å ideales para la encapsulación de nanopartículas. Además, tiene un área superficial S_{BET} de hasta $2400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [74].

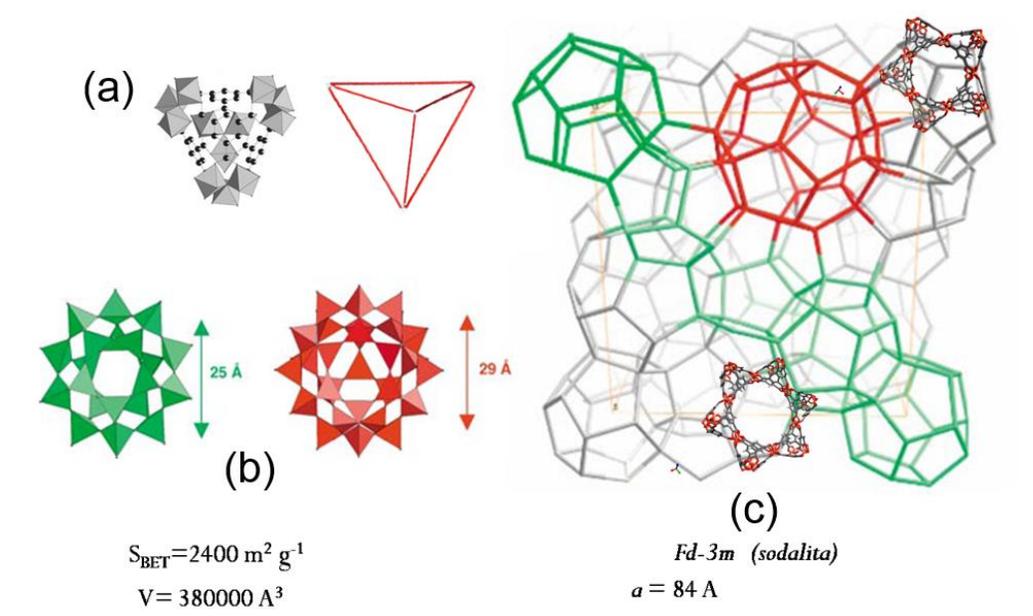


Figura 8. Estructura del MIL-100(Fe), (a) unidades híbridas tetraédricas, (b) cavidades porosas con diámetro interno de 25 y 29 Å, (c) celda unitaria [74].

Otras propiedades del MIL-100(Fe) son: presentar actividad fotocatalítica ^[76,77], estabilidad coloidal y biodegradabilidad que son compatibles para uso biomédico ^[75].

También es el soporte de múltiples catalizadores como: catalizador de reacciones redox ^[78]. Fe₃O₄@MIL-100(Fe) como catalizador de la reducción de nitrobenzenos ^[79] y la fotodegradación de azul de metileno ^[80], y el Pd@MIL-100(Fe) utilizado para fotodegradar tres contaminantes presentes en productos de cuidado personal (teofilina, ibuprofeno y bisfenol) ^[81]. Además, tiene aplicaciones ambientales como un absorbente para la separación de la mezcla de gas CO / N₂ con el Cu(I)@MIL-100(Fe) ^[82].

Como se observa en las aplicaciones anteriores la alta estabilidad ante la introducción de huéspedes en las cavidades porosas le permiten al MIL-100(Fe) ser un gran candidato como soporte para muchos tipos de reacciones, en este trabajo se espera que funcione como soporte de nanopartículas de rutenio con actividad electrocatalítica en la reacción de reducción de oxígeno.

3. Hipótesis

Las condiciones de encapsulación de los precursores de nanopartículas de rutenio dentro del esqueleto metal-orgánico MIL-100(Fe) influyen en la actividad electrocatalítica del material, siendo particularmente importantes las condiciones de evacuación y la cantidad de rutenio utilizada.

4. Objetivos

4.1 General

Estudiar de manera sistemática las condiciones de encapsulación de precursores de nanopartículas de Rutenio con actividad electrocatalítica dentro de la estructura porosa del esqueleto metal-orgánico MIL-100(Fe).

4.2 Particulares

Sintetizar MIL-100(Fe) a partir de FeCl_3 y Ácido trimésico (ácido 1,3,5-benzentricaboxílico), y caracterizarlo utilizando la técnica de espectroscopia infrarroja, difracción de Rayos X, porosimetría y termogravimetría.

Sintetizar diferentes materiales tipo Ru@MIL-100(Fe) cambiando las condiciones de encapsulación, tiempo de evacuación y cantidad de rutenio, se utilizarán dos tiempos y dos cantidades de rutenio diferentes.

Caracterizar estructuralmente cada material utilizando las técnicas de espectroscopia infrarroja, difracción de Rayos X y termogravimetría.

Evaluar cada material como catalizadores en la reacción de reducción de oxígeno.

5. Metodología experimental

5.1 Reactivos y equipos

Reactivos

Ácido trimésico (ácido 1,3,5-benzentricarboxílico), $C_9H_6O_6$, 95%, Sigma-Aldrich.

Cloruro de hierro (III) hexahidratado, $FeCl_3 \times 6 H_2O$, Aldrich, $\geq 98\%$.

Cloruro de rutenio (III) trihidratado, $RuCl_3 \times 3 H_2O$, Sigma-Aldrich, 99%.

Metanol, CH_3OH , reactivo analítico, J.T. Baker.

Agua desionizada, H_2O , reactivo analítico obtenida de un equipo Millipore, $18.2 M\Omega\text{ cm}^{-1}$.

Equipos

De FTIR (Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier) los espectros fueron obtenidos con muestras en polvo en un espectrofotómetro IR Spectrum Two Perkin Elmer con sistema de yunque de diamante, la intensidad de las señales se determinó en una región de 4000 a 400 cm^{-1} .

Para XRPD (Difracción de rayos X de polvos) se utilizó un equipo D2 phaser Bruker con una lámpara de cobre de 0.15418 nm ($Cu\ k_\alpha$). La intensidad de los haces difractados se midió en un intervalo de $5-60^\circ(2\theta)$.

Para la caracterización de la porosimetría se utilizó un equipo NOVA 2200e. La muestra fue sometida a un proceso de desgasificación mediante aplicación de vacío a 180°C . Se utilizó nitrógeno como adsorbato. La superficie específica del material fue determinada mediante el modelo de Brunauer-Emmet-Teller para materiales mesoporoso considerando los puntos en adsorción de nitrógeno por debajo de una presión relativa de 0.25 , seleccionando los puntos pertinentes para que las

constantes tengan un valor mayor a cero (congruencia con el modelo) y el ajuste de recta sea igual o superior al 99 %.

Los estudios TGA 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 una balanza TA Instruments Q5000 IR. En el Centro de Investigación en Ciencias Aplicadas y Tecnología Avanzada del IPN.

Las pruebas electroquímicas se realizaron en una celda de tres electrodos (figura 9), utilizando como electrodo de trabajo (ET) un electrodo de carbón vítreo, un electrodo de referencia (ER) de $\text{Hg}^{\circ}|\text{Hg}_2\text{SO}_4$ en $\text{H}_2\text{SO}_4\text{ }0.5\text{ mol L}^{-1}$ ($E^{\circ} = 0.68\text{ V vs. ENH}$) y un electrodo auxiliar (EA) de grafito, en una disolución de $\text{H}_2\text{SO}_4\text{ }0.5\text{ mol L}^{-1}$. Para realizar las pruebas electroquímicas se utilizó un bipotenciostato *Pine WaveNow*.

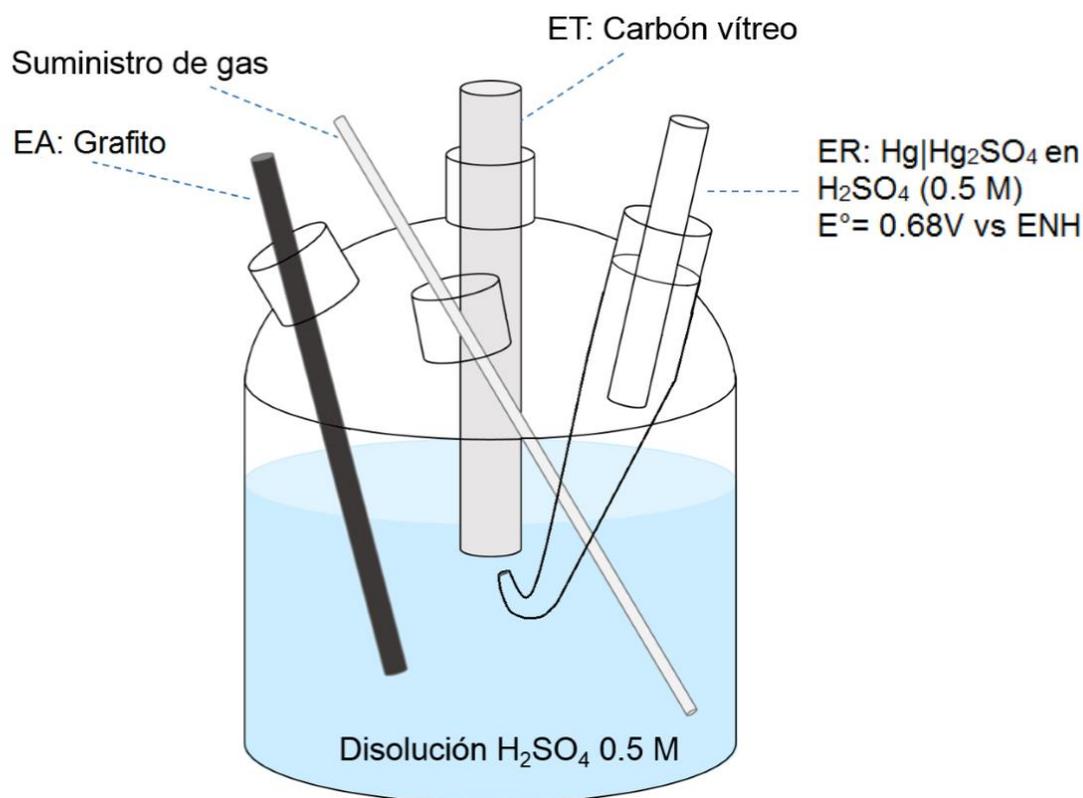


Figura 9. Esquema de la celda electroquímica utilizada.

Los materiales fueron depositados sobre el electrodo de carbón vítreo (área superficial = 0.1963 cm²) a través de una tinta catalítica, procedimiento explicado en el punto 5.2.4.

Las pruebas electroquímicas fueron realizadas en el laboratorio 212 del edificio F de la Facultad de Química

5. 2 Procedimiento experimental

5.2.1 Síntesis de MIL-100(Fe)

Se llevó a cabo la síntesis de MIL-100(Fe) utilizando el procedimiento descrito en “*Green Microwave Synthesis of MIL-100(Al, Cr, Fe) Nanoparticles for Thin-Film Elaboration*” [9]. Para dicha síntesis se mezclaron ácido trimésico y cloruro de hierro (III) en proporción 1:2 mol con agua desionizada y se calentó la mezcla en un equipo de microondas por 6 min a una temperatura de 130 °C. El producto se centrifugó a 10500 rpm por 30 minutos. El sólido obtenido se redispersó con agua y se centrifugó bajo las mismas condiciones. De esta manera se repite seis veces la secuencia anterior. Realizando tres lavados con agua desionizada y tres con etanol.

Posteriormente se realizó la activación del compuesto utilizando una disolución 0.1 M de fluoruro de potasio, manteniendo la agitación por hora y media, enseguida se lavó dos veces con agua desionizada y dos con etanol de la misma manera que los anteriores, proceso reportado en “*Understanding the colloidal stability of the mesoporous MIL-100(Fe) nanoparticles in physiological media*” [74]. El compuesto sintetizado fue un sólido naranja característico (figura 10).

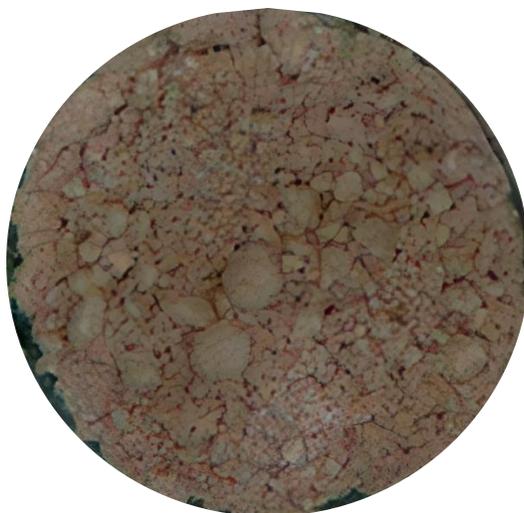


Figura 10. MIL-100 (Fe) Sintetizado

5.2.2 Síntesis de Ru@MIL-100(Fe)

Para preparar la serie de materiales del presente trabajo se decidió hacer una infiltración de una disolución de precursores de rutenio en la celda de MIL-100(Fe), para llevar a cabo esta infiltración se realizó la evacuación de los poros utilizando calentamiento y vacío. En el estudio de las condiciones de encapsulación se analizaron dos variables: el tiempo de evacuación y la cantidad de rutenio en forma de cloruro de rutenio adicionada.

Se llevó a cabo la evacuación de los poros utilizando dos tiempos de evacuación a través de una línea de Schlenk con N₂ como gas inerte y baño de aceite sobre parrilla de calentamiento (figura 12). En la primera se colocó el MIL-100(Fe) a vacío por 24 horas con calentamiento de 120 °C. Para la segunda el compuesto se colocó a vacío por 12 horas con calentamiento de 120 °C.

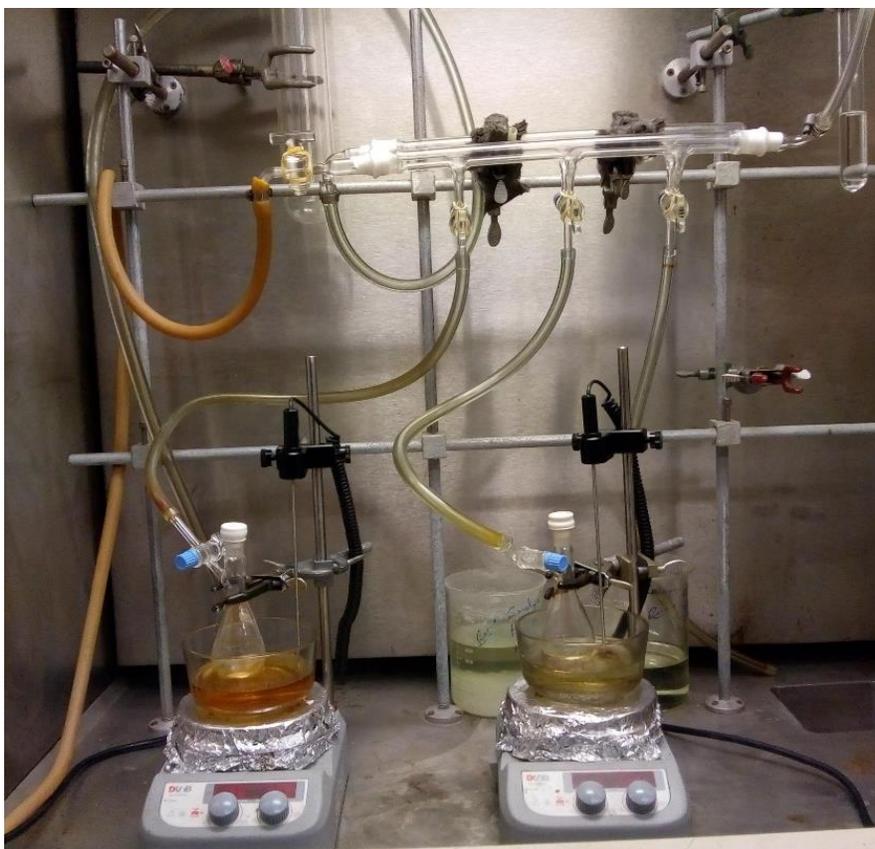


Figura 11. Sistema de evacuación utilizado.

Para la encapsulación de los precursores de nanopartículas de Rutenio se utilizaron dos cantidades de cloruro de rutenio 1.0175×10^{-3} mol y 2.0716×10^{-4} mol disueltos en metanol. Cada disolución fue adicionada a 0.2 g de MIL-100(Fe) mediante inserción con cánula bajo el vacío del sistema a temperatura ambiente. El conjunto se agitó por 1 hora con 40 minutos y posteriormente se centrifugó a 12500 rpm por 15 min. Se realizaron 3 lavados con metanol. El sólido resultante se redispersó en agua desionizada y calentó en un horno de microondas a 180 °C por 30 min.

Cada producto se centrifugó a 12500 por 15 min y se le realizaron tres lavados con agua desionizada y tres con etanol a 12500 rpm por 15 min.

En la tabla 1 se presentan un resumen los materiales sintetizados, así como la nomenclatura usada para referirse a ellos:

Tabla 1. Condiciones de síntesis

Material	Tiempo de evacuación (h) ^a	Concentración de RuCl ₃ ^b
Ru@MIL-100(Fe)MI12	12	0.30 mM
Ru@MIL-100(Fe)MI24	24	0.30 mM
Ru@MIL-100(Fe)MA12	12	25.7 mM
Ru@MIL-100(Fe)MA24	24	25.7 mM

a: Temperatura de evacuación a 120 °C; b: Temperatura de infiltración: 25 °C, tiempo de contacto 100 min

Después de la síntesis los materiales sintetizados se oscurecieron, de naranja a gris claro o a verde oscuro dependiendo de las condiciones de síntesis utilizadas, siendo los compuestos con mayor cantidad de rutenio los más oscuros, como se ejemplifica en la figura 12.

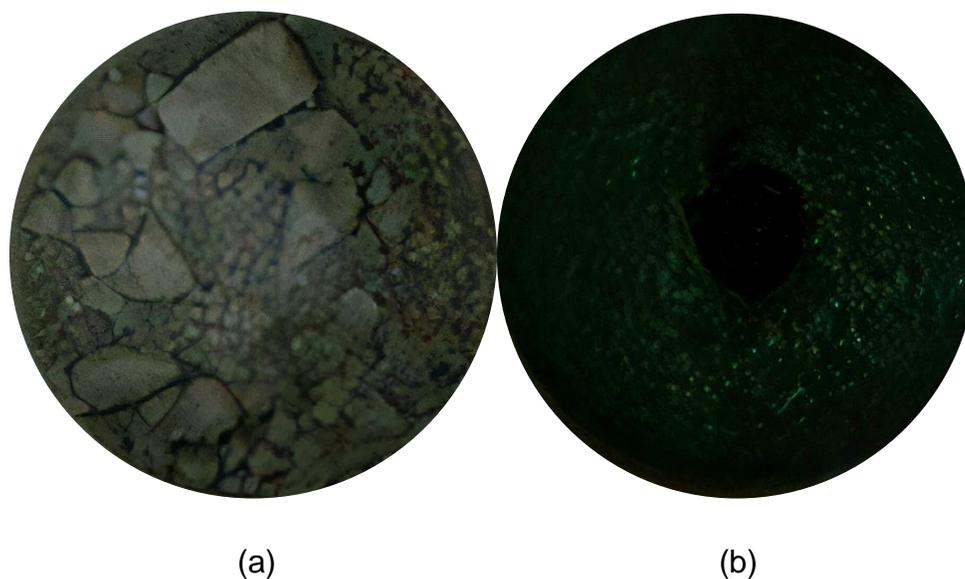


Figura 12. Materiales con rutenio sintetizados. (a) Ru@MIL-100(Fe)MI24
(b) Ru@MIL-100(Fe)MA24.

5.2.3 Caracterización estructural y morfológica

Se realizaron la caracterización estructural y morfológica a través de Espectroscopía FTIR, XRPD, Porosimetría y TGA.

5.2.4 Caracterización electroquímica

Después de observar el comportamiento de las voltamperometrías de barrido lineal se fueron ajustando las composiciones de las tintas catalíticas resultando las siguientes:

Tabla 2. Composiciones de la tinta catalítica.

Material	Cantidad [mg]	Vulcan [mg]	Nafion® 5% [μL]	Isopropanol [μL]	Tinta depositada [μL]
MIL-100(Fe)	0.5	0.5	20	0	5
Ru@MIL-100(Fe)MI12	1	1	50	50	5
Ru@MIL-100(Fe)MI24	1	1	50	50	5
Ru@MIL-100(Fe)MA12	1	1	50	50	5
Ru@MIL-100(Fe)MA24	1	1	10	90	10

Para cada prueba se colocó una capa de tinta homogénea cubriendo el área del electrodo de carbón vítreo como se ejemplifica en la figura 13.



Figura 13. Capa de tinta colocada sobre electrodo para las pruebas del material **Ru@MIL-100(Fe)MA24**, fotografía tomada con microscopio digital USB.

Es importante mencionar que las tintas catalíticas de los compuestos no son equivalentes entre sí, ya que las condiciones de evaluación de **Ru@MIL-100(Fe)MA12** y **Ru@MIL-100(Fe)MA24** fueron diferentes a la de los otros, con el objetivo de conseguir mejoras en la experimentación, lamentablemente, y por alcances más allá de este trabajo, no se continuó con el estudio de estas composiciones. Por ello, el análisis de los resultados electroquímicos obtenidos debe tener en cuenta este factor.

Los voltamperogramas cíclicos (CVs) se obtuvieron durante de 30 ciclos en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} saturado de N_2 y las voltamperometrias lineales (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 .

6. Resultados y discusión

6.1 Caracterización estructural y morfológica

6.1.1 Porosimetría

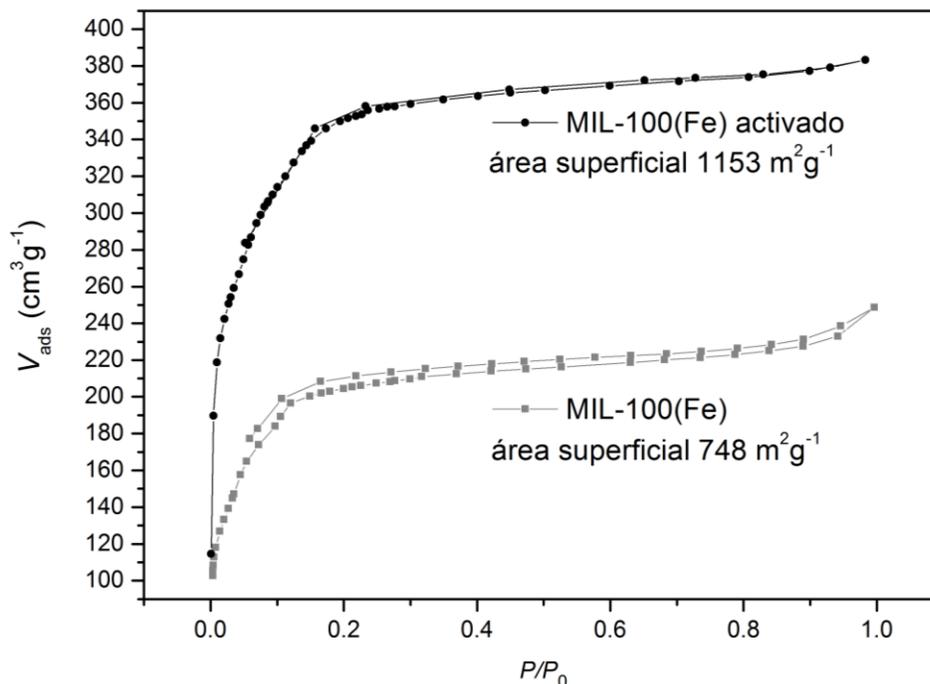


Figura 14. Isoterma de compuestos base sintetizados.

En la figura 14 se observan los compuestos base MIL-100(Fe) utilizados en la encapsulación de nanopartículas de rutenio, de acuerdo con el diagrama, ambos presentan isotermas tipo I características de los compuestos microporosos [86]. Adicionalmente, se observa que la activación del compuesto con una solución 0.1 M de KF permite obtener una mayor área superficial del material, pasando de $748 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $1153 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, en el modelo de BET (Brunauer-Emmett-Teller). El fluoruro se coordina con un hierro de los trímeros, desplazando al grupo hidroxilo, disminuyendo la posibilidad de formación de puentes de hidrogeno con moléculas de ácido que no reaccionaron u otras especies que reducen la cantidad de espacio libre en la red porosa. Adicionalmente, se ha reportado mayor cristalinidad cuando hay fluoruro coordinado en la estructura [87].

El cálculo del tamaño de poro debería realizarse mediante el método de teoría de funcionales de la densidad no lineal para poros esféricos. Debido a las que las presiones que se alcanzaron en el equipo son muy elevadas, el modelo no permite obtener datos de tamaños de poro inferiores cuya media sea de 35 nm. Por lo que la función de distribución asociada no da un resultado preciso.

6.1.2 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

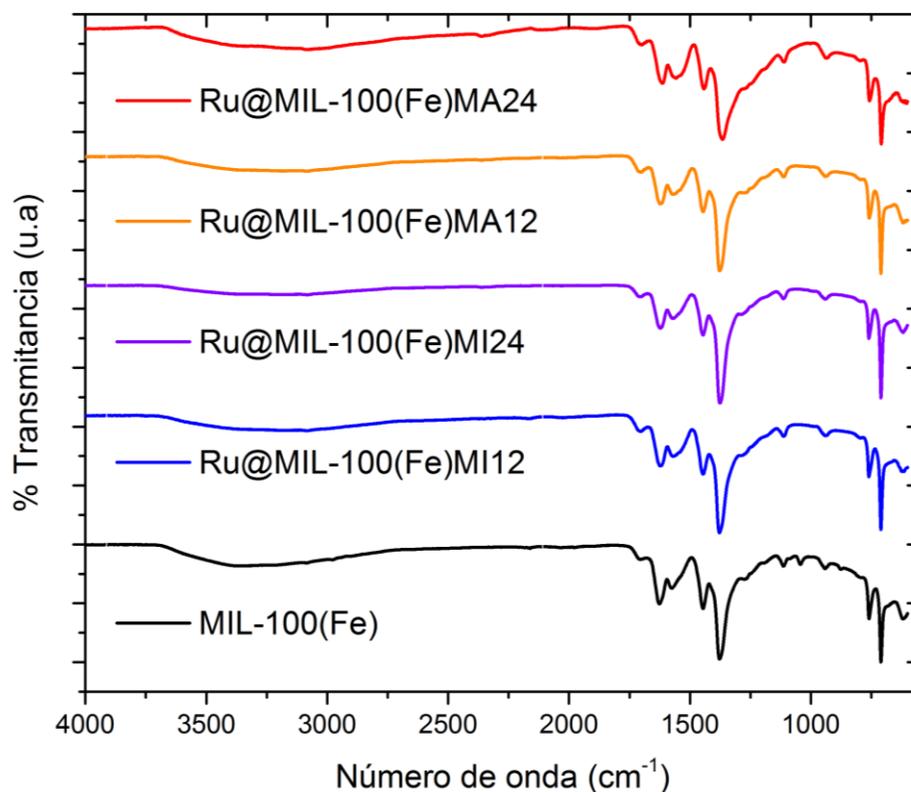


Figura 15. Espectros FTIR comparando los compuestos sintetizados.

En la figura 15 se observan señales descritas en la literatura para MIL-100(Fe), como son una banda intensa alrededor de 1400 cm⁻¹ correspondientes a $\nu(-O-C-O-)$, debido a los carboxilatos; señales de intensidad media en 1620 cm⁻¹ correspondiente a $\nu(C=O)$; así como señales propias de $\nu(C-H)$ del benceno a 760 cm⁻¹ y 710 cm⁻¹ [9]. También se puede observar que el pico atribuido a la vibración de estiramiento $\nu(C=O)$ a 1710-1720 cm⁻¹ característico del ácido trimésico residual [83] tiene muy poca intensidad, lo que sugiere que el procedimiento de lavado es adecuado.

Por otro lado, para los espectros a diferentes condiciones de Ru@MIL-100(Fe) no se observan variaciones con respecto al material base, lo que indica que se conservan los enlaces moleculares después de la inserción de rutenio en la celda.

6.1.3 Difracción de rayos X de polvos (XRPD)

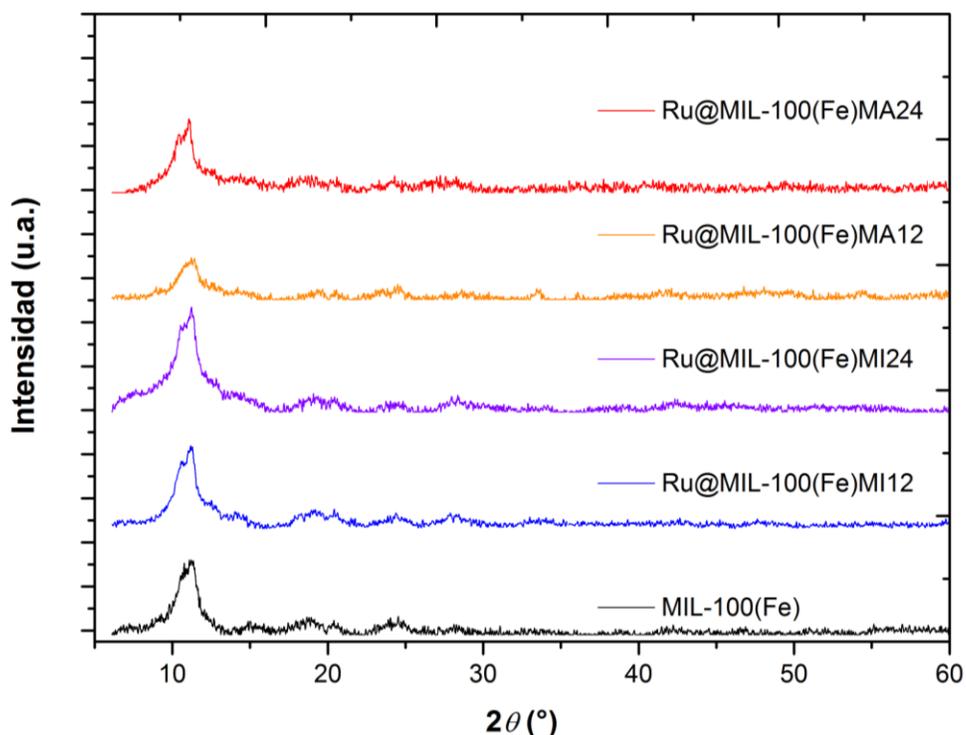


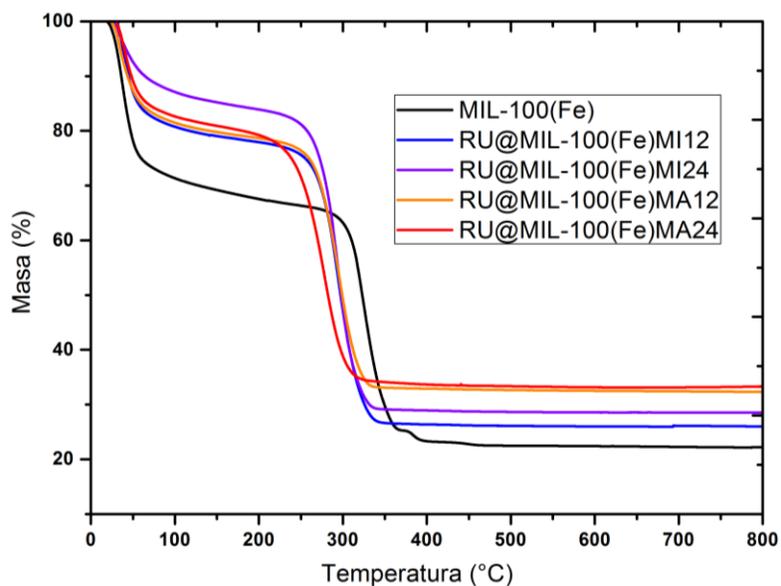
Figura 16. Difractogramas XRPD de los compuestos sintetizados

En la figura 16 se muestran los difractogramas de MIL-100(Fe) y de cada uno de los materiales con rutenio sintetizados, en ellos se observan señales consistentes con las reportadas para MIL-100(Fe) con grupo espacial $Fd-3m$ [84, 100] con dos reflexiones características con valor 2θ de 10-11 ° pertenecientes a los planos (8 2 2) y (8 4 2) y señales con menor intensidad en aproximadamente 15 °, 19 °, 21 ° y 24 ° concordantes con los planos (8 8 0), (12 6 6), (16 4 2) y (19 5 3) respectivamente asociados a la celda, como dato relevante no se observa ninguna señal ancha en el intervalo de 2θ 30-60 ° indicativa de óxidos metálicos como coproducto de reacción [85].

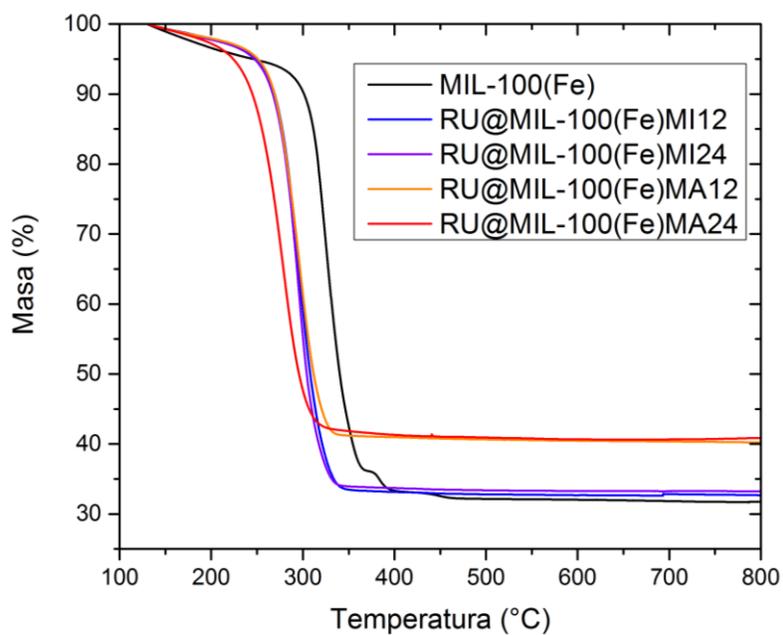
En general las señales muestran un comportamiento poco definido, esto puede deberse a defectos estructurales o por exceso de ligante, concordante con lo observado en el espectro IR.

Tres de los compuestos infiltrados con rutenio no muestran cambios estructurales después de la infiltración, sin embargo, $\text{Ru@MIL-100(Fe)MA12}$ muestra señales menos intensas, esto puede deberse a la presencia de nanopartículas de rutenio superficial que no permiten la definición de las señales de reflexión. Estas anomalías pueden deberse a las condiciones de infiltración, ya que fue saturado con precursores de rutenio y evacuado a condiciones suaves (12 horas con calentamiento 120°C), mientras que el mismo compuesto evacuado por 24 horas con la misma carga de rutenio ($\text{Ru@MIL-100(Fe)MA24}$) y el que fue evacuado a las mismas condiciones, pero con menor carga de rutenio ($\text{Ru@MIL-100(Fe)MI12}$) no presentan estas anomalías. En general, en la mayoría de los compuestos se observa que la celda no sufre deformaciones significativas con la introducción del precursor metálico.

6.1.4 Análisis termogravimétrico (TGA)



(a)



(b)

Figura 17. Termogramas TGA de los compuestos sintetizados, en aire. (a) corresponde al termograma original y (b) al termograma normalizado respecto al MIL-100(Fe).

Para el análisis termogravimétrico (figura 17 a), en el MIL-100(Fe) se observa una pérdida de masa en ~72 °C atribuida a la evaporación de agua en la estructura, seguida por una pérdida en ~267 °C debida a la combustión de los componentes orgánicos [84]. Al final se obtuvo una masa residual correspondiente al 31.73%.

Para los compuestos encapsulados con rutenio se observa un comportamiento uniforme mostrando una menor pérdida de agua, lo cual concuerda con lo observado en el IR, ya que tienen menor cantidad de agua encapsulada que el MIL-100(Fe).

La masa residual normalizada de cada uno de los compuestos con rutenio (figura 17 b) correspondiente principalmente a óxidos de hierro y rutenio producidos por la combustión en presencia de oxígeno a altas temperaturas, en ella se observaron los siguientes contenidos de rutenio con respecto al MIL-100(Fe) que se indican en la tabla 3.

Tabla 3. Contenido de rutenio para cada material sintetizado.

Material	Tiempo de activación (h) ^a	Concentración de RuCl ₃ ^b	%m/m Ru ^c
Ru@MIL-100(Fe)MI12	12	0.30 mM	0.71%
Ru@MIL-100(Fe)MI24	24	0.30 mM	1.32%
Ru@MIL-100(Fe)MA12	12	25.7 mM	8.46%
Ru@MIL-100(Fe)MA24	24	25.7 mM	8.67%

a: temperatura de activación a vacío 120 °C; b: temperatura de infiltración: 25 °C, tiempo de contacto 100 min; c: aproximado asumiendo la descomposición del MOF en FeO, H₂O, O₂ y CO₂.

Con esta información podemos observar que la variable que más afecta es la cantidad de sustancia de rutenio adicionada, aunque el tiempo de evacuación modifica ligeramente la masa residual, siendo más significativo en los compuestos con bajas concentraciones de rutenio.

6.2 Caracterización electroquímica

6.2.1 Voltamperometría cíclica (VC)

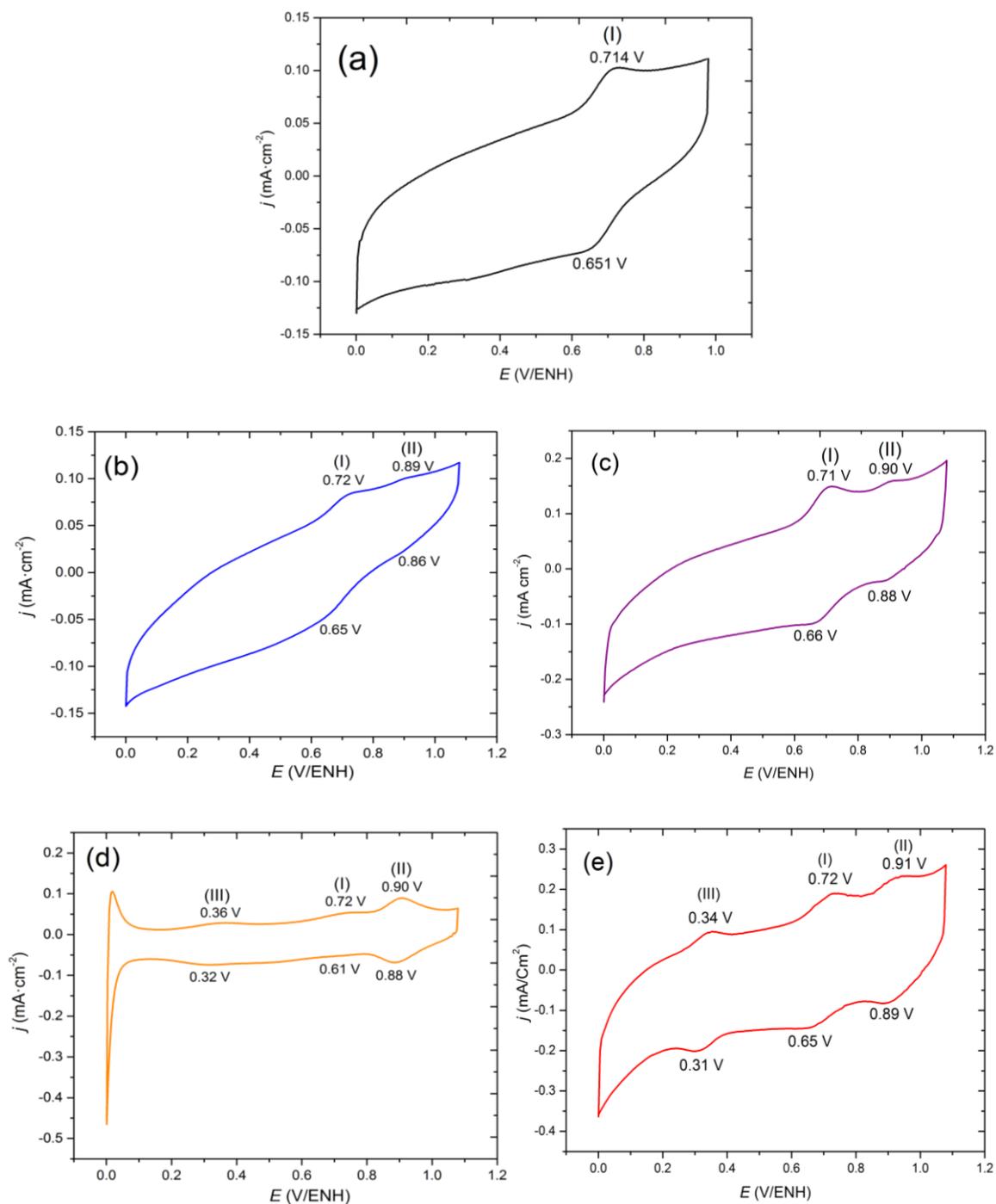


Figura 18. Voltamperometría cíclica de (a) MIL-100(Fe), (b) Ru@MIL-100(Fe)MI12, (c) Ru@MIL-100(Fe)MI24, (d) Ru@MIL-100(Fe)MA12, (e) Ru@MIL-100(Fe)MA24.

En los voltamperogramas cíclicos de la figura 18 se pueden observar tres pares de picos anódicos y catódicos. El primer par (I) se encuentra presente en todos los materiales y corresponde al par Fe(III)/Fe(II) cercano a 0.68 V vs ENH ($E^\circ=0.68$ V vs ENH en H₂SO₄)^[88]; el segundo par (II) se observa en los voltamperogramas b, c, d, y e, y corresponde al par RuO₂/RuO₄ cercano a 0.9 V vs ENH^[89, 101], es decir se observa en todos los materiales que contienen rutenio; el último par (III) solo se observa en los voltamperogramas d y e, los de mayor contenido de rutenio, y corresponde al par RuO_x/Ru cercano a 0.325 V vs ENH^[90, 101]. Los voltamperogramas cíclicos (anexo I) muestran que los materiales son estables después de 30 ciclos.

6.2.2 Voltamperometría de barrido lineal (VBL)

Como se indicó en la metodología experimental, para realizar la voltamperometría lineal primero se determinó el potencial a circuito abierto en atmosfera de O₂ para cada compuesto, valores que se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Potenciales a circuito abierto de los materiales sintetizados.

Material	Potencial a circuito abierto (V vs. ENH)
MIL-100(Fe)	0.714
Ru@MIL-100(Fe)MI12	0.680
Ru@MIL-100(Fe)MI24	0.683
Ru@MIL-100(Fe)MA12	0.869
Ru@MIL-100(Fe)MA24	0.731

En los electrocatalizadores para la RRO es importante que el potencial a circuito abierto sea lo más cercano al potencial estándar termodinámico (1.23 V vs. ENH), dentro de los materiales analizados el material que alcanza el valor más alto es el

Ru@MIL-100(Fe)MA12, el cual es similar al de otros materiales reportados con rutenio (de 0.707 V a 0.98 V) [5,7,34,38], pero aun inferior al de base platino comercial 30% Pt/Vulcan® (1.01 V) [34].

Posteriormente, se llevaron a cabo los estudios de voltamperometría de barrido lineal utilizando un electrodo de disco rotatorio (ver anexo II). Las curvas de polarización obtenidas para los materiales muestran diferencias entre la actividad de MIL-100(Fe) y las cuatro muestras de Ru@MIL-100(Fe) para la RRO, observando que la actividad catalítica más elevada correspondió al **Ru@MIL-100(Fe)MA12** seguido por la del **Ru@MIL-100(Fe)MA24**. Al haber elaborado la tinta catalítica bajo condiciones diferentes de composición, no es posible comparar los parámetros cinéticos por lo que se discutirán de manera independiente. El **Ru@MIL-100(Fe)MA12**, se realizó por triplicado y se utilizará una de las muestras analizadas como ejemplificación, los cálculos correspondientes para **Ru@MIL-100(Fe)MA24** se muestran detalladamente en el anexo II y anexo III.

En la figura 19 se muestran las curvas de polarización de la RRO a diferentes velocidades de rotación (de 100 a 1600 rpm) para **Ru@MIL-100(Fe)MA12**. La voltamperometría de barrido lineal fue realizada partiendo del potencial de circuito abierto medido experimentalmente en el mismo sistema.

Además, en la figura 19 podemos observar las siguientes regiones [93]:

1. Región de corriente por control cinético (0.59 a 0.86 V). Se encuentra cercana al potencial inicial, donde la corriente está controlada por la cinética de la reacción. En esta región la corriente es independiente de la velocidad de rotación.
2. Región de corriente por control mixto (0.32 a 0.59 V). Es la región donde la corriente tiene una contribución por transporte de masa y otra por control cinético.
3. Región de corriente controlada por difusión (0 a 0.32 V). En esta región se genera una corriente límite cuando el sobrepotencial es lo suficientemente alto como para que la velocidad de la reacción dependa del transporte de

masa del reactivo a una velocidad de rotación dada, por lo que la corriente obtenida dependerá de la velocidad de rotación del electrodo.

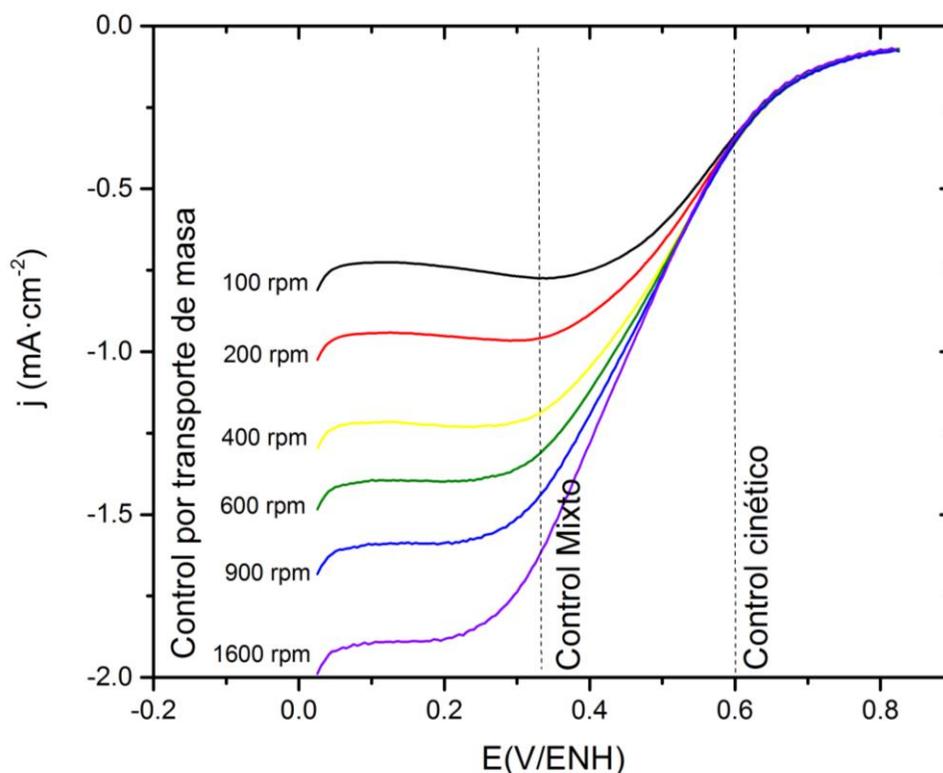


Figura 19. Curvas de polarización del Ru@MIL-100(Fe)MA12.

Mediante la ecuación de Koutecky-Levich (anexo III) se realizó el análisis de las curvas de polarización del Ru@MIL-100(Fe)MA12 y Ru@MIL-100(Fe)MA24. En la figura 20 se muestran los gráficos teóricos de Koutecky-Levich para la reacción de reducción de oxígeno en este sistema y el experimental del Ru@MIL-100(Fe)MA12. En el que se observa que la pendiente de Koutecky-Levich experimental es cercana a la de 4 electrones, lo que indica que la reducción de oxígeno tiende más hacia esta vía. Por otro lado, para Ru@MIL-100(Fe)MA24 la pendiente obtenida a las condiciones de experimentación realizadas fue cercana a los 2 electrones, se debe posiblemente a que no se llegó a una meseta difusional en los VBL's (anexo II).

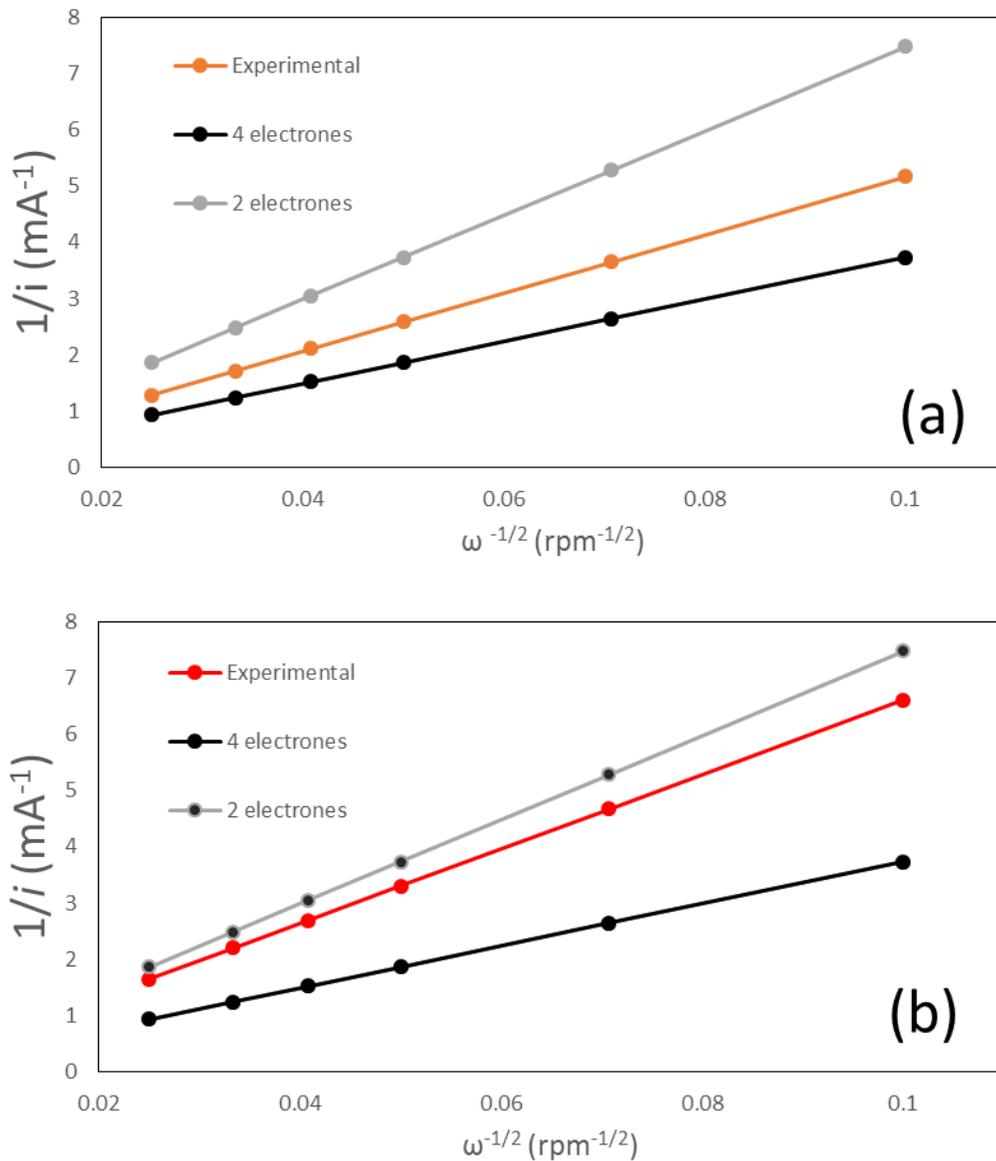


Figura 20. Gráfico de Koutecky-Levich teóricos (2 y 4 electrones) y experimental para (a) $\text{Ru@MIL-100(Fe)MA12}$ y (b) $\text{Ru@MIL-100(Fe)MA24}$.

Las corrientes cinéticas (i_k) obtenidas a partir de los gráficos de Koutecky-Levich se utilizaron para construir los gráficos de Tafel corregidos por transporte de masa ($\log j_k$ vs. E , figura 21), como se describe en la literatura ^[102].

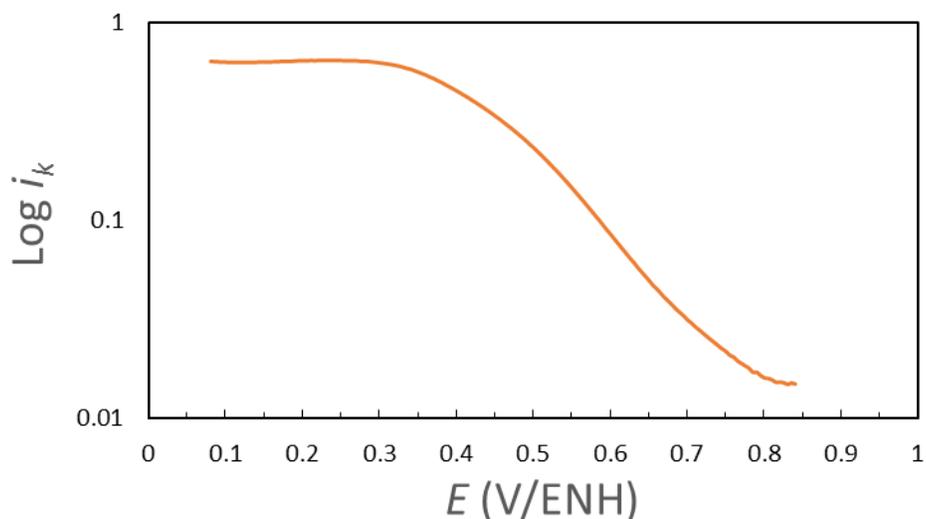


Figura 21. Gráfico de Tafel para Ru@MIL-100(Fe)MA12.

A partir de los resultados obtenidos a partir de la figura 21 y el anexo III, que fueron tratados mediante la ecuación de Butler-Volmer, se obtuvieron los parámetros cinéticos: el coeficiente de transferencia de carga (α), la densidad de corriente de intercambio (j_0) y la pendiente de Tafel (b).

El coeficiente de transferencia de carga, el cual se encuentra relacionado a la energía libre de activación, así como a la simetría de la barrera energética de activación, idealmente para este parámetro se esperan valores cercanos a 0.5 lo que indicaría una polarización equivalente en la reacción catódica y anódica ^[91].

La densidad de corriente de intercambio está relacionada con la constante de velocidad de un proceso electroquímico, por lo que se busca que el valor sea el mayor posible para que el proceso de transferencia de carga sea más eficiente.

La pendiente de Tafel (b) representa el incremento del sobrepotencial con el aumento de la densidad de corriente.

Los resultados obtenidos para estos materiales se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 5. Parámetros cinéticos obtenidos experimentalmente

Material	α	j_0 (mA cm ²)	B (V década ⁻¹)
Ru@MIL-100(Fe)MA12	0.265	8.17×10^{-4}	0.220
Ru@MIL-100(Fe)MA24	0.306	3.89×10^{-5}	0.190

Experimentalmente, los catalizadores con contenido de rutenio reportan valores de α entre 0.1982 y 0.513 [5,7,34,38]. Se puede observar en la Tabla 5 que para el Ru@MIL-100(Fe)MA12 el valor obtenido para el coeficiente de transferencia de 0.265 y para el Ru@MIL-100(Fe)MA24 el valor es de 0.306 lo que indica que en ambos la barrera energética podría estar desplazada hacia los reactivos, pero es coherente con las referencias.

En la Tabla 5 se observa que los valores de j_0 son de 8.17×10^{-4} mA cm² para Ru@MIL-100(Fe)MA12 y de 3.89×10^{-5} mA cm² para Ru@MIL-100(Fe)MA24 respectivamente. Comparativamente con otros electrocatalizadores con rutenio que presentan valores entre 4.71×10^{-7} mA cm² y 1.24×10^{-3} mA cm² [5,7,34,38], los valores de ambos materiales son los esperados y están dentro de los reportados para la RRO. Además, se observa que la densidad de corriente de intercambio de Ru@MIL-100(Fe)MA12 es un orden de magnitud superior que la de Ru@MIL-100(Fe)MA24, lo que implica que el primero tiene una considerable velocidad superior de la reacción del electrodo a menores valores de sobrepotencial.

Comparando nuevamente con otros electrocatalizadores con rutenio, el valor obtenido de la pendiente de Tafel para Ru@MIL-100(Fe)MA12 y Ru@MIL-100(Fe)MA24 es superior a los compuestos afines, ya que el resultado fue de 0.220 V década⁻¹ para el primero y 0.190 V década⁻¹ para el segundo (tabla 5) mientras que las referencias muestran valores de -0.099 V década⁻¹ [34], -0.3634 V década⁻¹

[38], $0.173 \text{ V década}^{-1}$ [7] y $0.135 \text{ V década}^{-1}$ [5]. Valores altos de este parámetro están asociados a la disminución de la conductividad, que puede interpretarse como la presencia de óxidos en la superficie de la especie catalítica [36], en este caso por una capa delgada de óxido de rutenio en la superficie de las nanopartículas confinadas en los poros y por la baja conductividad del soporte poroso.

Otro factor que pudo influir en los parámetros cinéticos obtenidos es un área electrocatalítica de 0.1541 cm^2 en los experimentos para $\text{Ru@MIL-100(Fe)MA12}$ y de 0.1111 cm^2 para $\text{Ru@MIL-100(Fe)MA24}$ que son inferiores al área geométrica del electrodo (0.1963 cm^2). Esto posiblemente se deba a la baja concentración de especies catalíticas en la tinta y al proceso de depósito en el electrodo. En tintas elaboradas con electrocatalizadores con estructuras similares y con alta porosidad en el soporte se han observado valores superiores al área del electrodo [34,38].

En general, el comportamiento electrocatalítico solo se observó en los materiales cuya infiltración de precursores de rutenio se realizó con concentraciones elevadas ($\text{Ru@MIL-100(Fe)MA12}$ y $\text{Ru@MIL-100(Fe)MA24}$). Pero no podemos establecer una relación entre el tiempo de infiltración y la actividad catalítica, por las diferencias presentadas en la elaboración de la tinta. Se puede concluir solamente que ambos materiales presentan actividad catalítica, comparable con la de otros electrocatalizadores de la RRO a base de rutenio, pero su estabilidad en el proceso electrocatalítico (Anexo I) presenta una ventaja con respecto a nanomateriales soportados en carbono conductor.

7. Conclusiones

Se obtuvo el polímero de coordinación poroso MIL-100(Fe) como un material de soporte para especies electrocatalíticas de rutenio. Por medio de un lavado con una solución de KF, se optimizó la capacidad de almacenamiento de especies en los poros del MIL-100(Fe) al observar que el área superficial específica estimada posterior al tratamiento fue mayor que aquella obtenida anteriormente.

A partir de este material poroso, se elaboraron cuatro sistemas electrocatalíticos MIL-100(Fe)-NP Ru mediante un procedimiento de infiltración a vacío seguido por un tratamiento solvotermal, en la que se modificaron dos condiciones de encapsulación: tiempo de evacuación y cantidad de rutenio utilizada. Se observó que el soporte poroso MIL-100(Fe) conserva su integridad estructural porosa mediante espectroscopia infrarroja y difracción de rayos X.

Se observó que la concentración de la solución del precursor es proporcional a la carga de rutenio en el MIL-100(Fe), confirmando esta aseveración mediante termogravimetría. En contraste, el contenido de las especies de rutenio dentro del MIL-100(Fe) fue independiente del tiempo de evacuación cuando se analizó a grandes concentraciones de precursor de cloruro de rutenio, obteniendo como resultado óptimo 12 horas. Cabe señalar que las dos muestras con mayor carga de rutenio presentaron actividad electrocatalítica en la RRO, sugiriendo que el contenido mínimo de Ru en el MIL-100(Fe) para observar actividad catalítica debe ser superior a 1.32 wt%.

El **Ru@MIL-100(Fe)MA12** muestra en los estudios electroquímicos realizados, a través del análisis de los gráficos de Koutecky-Levich, que el mecanismo para la ORR es mayoritariamente el de la reducción directa de oxígeno por $4e^-$, por lo que presenta una alternativa a considerar como electrocatalizador en la ORR.

La actividad electrocatalítica observada para el **Ru@MIL-100(Fe)MA24**, fue menor a la de su análogo; también, el mecanismo estimado a partir del tratamiento de los datos experimentales mediante el modelo de Koutecky-Levich, sugieren un

mecanismo de reducción intermedio entre 2 y 4e⁻, generando como coproducto peróxido de hidrógeno, que es detrimental para la actividad electrocatalítica. Cabe señalar que los parámetros obtenidos en las condiciones desarrolladas en este trabajo son similares al de los materiales electrocatalíticos de rutenio.

8. Perspectivas a futuro

Debido al comportamiento electroquímico de los compuestos con mayor carga de Ru, se propone sintetizar un material con una cantidad de rutenio intermedia a las utilizadas en este trabajo para optimizar el electrocatalizador.

Además, es importante proponer la realización de estudios de microscopia electrónica de transmisión (TEM) para ver la distribución de las nanopartículas dentro de los poros y estudios de espectroscopia de fotoelectrón de rayos X (XPS) para estimar la estequiometría, estado químico y la estructura electrónica de los elementos que existen en el material.

Igualmente se deben realizar los estudios cinéticos aplicando las modificaciones a la tinta catalítica para cada una de las composiciones, que no se pudieron completar en este trabajo por falta de tiempo.

También se propone realizar estudios del comportamiento de estos materiales para la RRO en otros disolventes como metanol.

9. Referencias

1. IPCC, 2007: Cambio climático 2007: Informe de síntesis. Contribución de los Grupos de trabajo I, II y III al Cuarto Informe de evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático [Equipo de redacción principal: Pachauri, R.K. y Reisinger, A. (directores de la publicación)]. IPCC, Ginebra, Suiza, 104 págs.
2. Bagotsky, V. (2012). FUEL CELLS Problems and Solutions, Moscow, Russia, John Wiley & Sons.
3. Kunusch, C., Puleston, P., & Mayosky, M. (2012). PEM Fuel Cell Systems. Sliding-Mode Control of PEM Fuel Cells Advances in Industrial Control.
4. 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.
5. A. Altamirano-Gutierrez, O. Jiménez-Sandoval, J. Uribe-Godínez, R. H. Castellanos, E. Borja-Arco, J.M. Olivares-Ramírez. Methanol resistant ruthenium electrocatalyst for oxygen reduction synthesized by pyrolysis of Ru₃(CO)₁₂ in different atmospheres. Int. J. of Hydrogen Energy 2009, 34: 7983-7994.
6. Lee, J., & Popov, B. N. (2007). Ruthenium-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction—a review. Journal of Solid State Electrochemistry, 11(10), 1355-1364.
7. Pineda Calva, Ramiro (2018) Tesis: Ru@MIL-100(Fe): Material híbrido jerárquico como catalizador de la Reacción de Reducción de Oxígeno. Universidad Nacional Autónoma de México.
8. 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.

9. 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).
10. Larminie J, Dicks A. In: Fuel cell systems explained. 2nd ed. John Wiley & Sons Ltd; 2003.
11. 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.
12. Fuel Cell H₂/O₂, PEMFC, FuelCell Store, obtenida de la página web fuelcellstore.com revisada por última vez el 28 de noviembre del 2020.
13. Gilabert-Oriol, Guillem & Garcia-Valls, Ricard & Giamberini, Marta. (2012). Membranes for artificial photosynthesis. Seguridad y Medio Ambiente.
14. 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.
15. 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
16. 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.
17. Kim, M., Park, J. N., Kim, H., Song, S., & Lee, W. H. (2006). The preparation of Pt/C catalysts using various carbon materials for the cathode of PEMFC. Journal of power sources, 163(1), 93-97.

18. Hall, S. C., Subramanian, V., Teeter, G., & Rambabu, B. (2004). Influence of metal–support interaction in Pt/C on CO and methanol oxidation reactions. *Solid State Ionics*, 175(1-4), 809-813.
19. Sharma, S., & Pollet, B. G. (2012). Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—a review. *Journal of Power Sources*, 208, 96-119.
20. Borup, R. L., Kusoglu, A., Neyerlin, K. C., Mukundan, R., Ahluwalia, R. K., Cullen, D. A., ... & Myers, D. J. (2020). Recent developments in catalyst-related PEM fuel cell durability. *Current Opinion in Electrochemistry*, 21, 192-200.
21. Prithi, J. A., Rajalakshmi, N., & Rao, G. R. (2018). Nitrogen doped mesoporous carbon supported Pt electrocatalyst for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(9), 4716-4725.
22. Banham, D., Feng, F., Fürstenthaupt, T., Pei, K., Ye, S., & Birss, V. (2015). Novel mesoporous carbon supports for PEMFC catalysts. *Catalysts*, 5(3), 1046-1067.
23. Gribov, E. N., Kuznetsov, A. N., Golovin, V. A., Krasnikov, D. V., & Kuznetsov, V. L. (2019). Effect of modification of multi-walled carbon nanotubes with nitrogen-containing polymers on the electrochemical performance of Pt/CNT catalysts in PEMFC. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 8(1), 1-13.
24. Hou, H., Polini, R., Di Vona, M. L., Liu, X., Sgreccia, E., Chailan, J. F., & Knauth, P. (2013). Thermal crosslinked and nanodiamond reinforced SPEEK composite membrane for PEMFC. *International journal of hydrogen energy*, 38(8), 3346-3351.
25. Álvarez, G., Alcaide, F., Cabot, P. L., Lázaro, M. J., Pastor, E., & Solla-Gullón, J. (2012). Electrochemical performance of low temperature PEMFC with surface tailored carbon nanofibers as catalyst support. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(1), 393-404.
26. Ghosh, A., Basu, S., & Verma, A. (2013). Graphene and functionalized graphene supported platinum catalyst for PEMFC. *Fuel Cells*, 13(3), 355-363.

27. Anwar, M. T., Yan, X., Shen, S., Husnain, N., Zhu, F., Luo, L., & Zhang, J. (2017). Enhanced durability of Pt electrocatalyst with tantalum doped titania as catalyst support. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(52), 30750-30759.
28. Cheng, Y., Zhao, X., Yu, Y., Chen, L., Cheng, T., Huang, J., ... & Wang, Y. (2020). Indium oxide supported Pt–In alloy nanocluster catalysts with enhanced catalytic performance toward oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, 446, 227332.
29. Rodríguez-Garnica, P., Alatorre-Ordaz, A., Pierna, Á. R., Guereño, M. S., & Martín, A. L. (2020). Silica based hybrid organic-inorganic materials for PEMFC application. *International Journal of Hydrogen Energy*.
30. Karim, N. A., & Kamarudin, S. K. (2017). Novel heat-treated cobalt phthalocyanine/carbon-tungsten oxide nanowires (CoPc/C-W18O49) cathode catalyst for direct methanol fuel cell. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 803, 19-29.
31. Barbir, F. (2012). *PEM fuel cells: theory and practice*. Academic Press. pp 10-11
32. Jollie, D. (2009), *Platinum 2009*, Johnson Matthey, Englad. Pp. 14-22, 42-45.
33. González, R., Leyva, M. & Solorza, O. (2004). Estudio comparativo de la reducción electrocatalítica de oxígeno sobre rutenio y su desempeño en una celda de combustible con membrana polimérica, *Rev. Soc. Quím. Méx [online]*. 2004, vol.48, n.1, pp.01-06.
34. Bernal López, Miguel Tlahuilcol. (2013) Tesis: Síntesis de electrocatalizadores de Rutenio asistida por microondas para las celdas de combustible tipo PEM. Universidad Nacional Autónoma de México.
35. González-Huerta, R. G., Chávez-Carvayar, J. A., & Solorza-Feria, O. (2006). Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon supported Ru-based catalysts in a polymer electrolyte fuel cell. *Journal of Power Sources*, 153(1), 11–17.

36. Sandoval González, A., Paraguay Delgado, F., Sebastian, P. J., & Borja Arco, E. (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.
37. Tributsch, H., Bron, M., Hilgendorff, M., Schulenburg, H., Dorbandt, I., Eyert, V., ... Fiechter, S. (2001). *Journal of Applied Electrochemistry*, 31(7), 739–748.
38. Su Gallegos, Javier. (2017) Tesis para obtener el grado de maestro en ciencia e ingeniería de materiales: Síntesis asistida por microondas del electrocatalizador RuFe para su aplicación en una monocelda de combustible tipo PEM. Universidad Nacional Autónoma de México.
39. Hjeresen, D. L., Boese, J. M., & Schutt, D. L. (2000). Green Chemistry and Education. *Journal of Chemical Education*, 77(12), 1543.
40. Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X. M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., ... & Reedijk, J. (2013). Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry*, 85(8), 1715-1724.
41. Janiak, C. & Vieth, J. (2010) MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs), *New J. Chem.*, 34, 2366–2388
42. 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.
43. Li, H., Eddaoudi, M., Groy, T. L., & Yaghi, O. M. (1998). Establishing microporosity in open metal– organic frameworks: gas sorption isotherms for Zn (BDC)(BDC= 1, 4-benzenedicarboxylate). *Journal of the American Chemical Society*, 120(33), 8571-8572.

44. Li, H., Wang, K., Sun, Y., Lollar, C. T., Li, J., & Zhou, H. C. (2018). Recent advances in gas storage and separation using metal–organic frameworks. *Materials Today*, 21(2), 108-121.
45. Li, B., Wen, H. M., Zhou, W., & Chen, B. (2014). Porous metal–organic frameworks for gas storage and separation: what, how, and why?. *The journal of physical chemistry letters*, 5(20), 3468-3479.
46. Mingabudinova, L. R., Vinogradov, V. V., Milichko, V. A., Hey-Hawkins, E., & Vinogradov, A. V. (2016). Metal–organic frameworks as competitive materials for non-linear optics. *Chemical Society Reviews*, 45(19), 5408-5431.
47. Talin, A. A., Centrone, A., Ford, A. C., Foster, M. E., Stavila, V., Haney, P. & Léonard, F. (2014). Tunable electrical conductivity in metal-organic framework thin-film devices. *Science*, 343(6166), 66-69.
48. Ko, M., Mendecki, L., & Mirica, K. A. (2018). Conductive two-dimensional metal–organic frameworks as multifunctional materials. *Chemical communications*, 54(57), 7873-7891.
49. Sheberla, D., Bachman, J. C., Elias, J. S., Sun, C. J., Shao-Horn, Y., & Dincă, M. (2017). Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance. *Nature materials*, 16(2), 220-224.
50. Kurmoo, M. (2009). Magnetic metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1353-1379.
51. Coronado, E., & Espallargas, G. M. (2013). Dynamic magnetic MOFs. *Chemical Society Reviews*, 42(4), 1525-1539.
52. Cui, Y., Li, B., He, H., Zhou, W., Chen, B., & Qian, G. (2016). Metal–organic frameworks as platforms for functional materials. *Accounts of chemical research*, 49(3), 483-493.
53. Lee, J., Farha, O. K., Roberts, J., Scheidt, K. A., Nguyen, S. T., & Hupp, J. T. (2009). Metal–organic framework materials as catalysts. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1450-1459.
54. Chen, L., Chen, H., Luque, R., & Li, Y. (2014). Metal– organic framework encapsulated Pd nanoparticles: towards advanced heterogeneous catalysts. *Chemical Science*, 5(10), 3708-3714.

55. Kang, Y. S., Lu, Y., Chen, K., Zhao, Y., Wang, P., & Sun, W. Y. (2019). Metal-organic frameworks with catalytic centers: From synthesis to catalytic application. *Coordination Chemistry Reviews*, 378, 262-280.
56. Horcajada, P., Gref, R., Baati, T., Allan, P. K., Maurin, G., Couvreur, P., ... & Serre, C. (2012). Metal-organic frameworks in biomedicine. *Chemical reviews*, 112(2), 1232-1268.
57. 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, *J. Mater. Chem. A*, 5, 4835
58. J. Lee , O. K. Farha , J. Roberts , K. A. Scheidt , S. T. Nguyen , J. T. Hupp (2009), Metal-organic framework materials as catalysts, *Chem. Soc. Rev.*, 38 , 1450 .
59. Yoon, M., Srirambalaji, R., & Kim, K. (2011). Homochiral Metal-Organic Frameworks for Asymmetric Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews*, 112(2), 1196-1231.
60. Wang, H., Zhu, Q., Zou, R., & Xu, Q. (2017). Metal-Organic Frameworks for Energy Applications. *Chem*, 2(1), 52-80.
61. Alkordi, M. H., Liu, Y., Larsen, R. W., Eubank, J. F., & Eddaoudi, M. (2008). Zeolite-like Metal-Organic Frameworks as Platforms for Applications: On Metalloporphyrin-Based Catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 130(38), 12639-12641.
62. Zhang, Z., Zhang, L., Wojtas, L., Nugent, P., Eddaoudi, M., & Zaworotko, M. J. (2011). Templated Synthesis, Postsynthetic Metal Exchange, and Properties of a Porphyrin-Encapsulating Metal-Organic Material. *Journal of the American Chemical Society*, 134(2), 924-927.
63. Feng, D., Liu, T.-F., Su, J., Bosch, M., Wei, Z., Wan, W., ... Zhou, H.-C. (2015). Stable metal-organic frameworks containing single-molecule traps for enzyme encapsulation. *Nature Communications*, 6(1).

64. Li, L., Matsuda, R., Tanaka, I., Sato, H., Kanoo, P., Jeon, H. J., ... Kitagawa, S. (2014). A Crystalline Porous Coordination Polymer Decorated with Nitroxyl Radicals Catalyzes Aerobic Oxidation of Alcohols. *Journal of the American Chemical Society*, 136(21), 7543–7546.
65. Morabito, J. V., Chou, L.-Y., Li, Z., Manna, C. M., Petroff, C. A., Kyada, R. J., ... Tsung, C.-K. (2014). Molecular Encapsulation beyond the Aperture Size Limit through Dissociative Linker Exchange in Metal–Organic Framework Crystals. *Journal of the American Chemical Society*, 136(36), 12540–12543.
66. Qiu, X., Zhong, W., Bai, C., & Li, Y. (2016). Encapsulation of a Metal–Organic Polyhedral in the Pores of a Metal–Organic Framework. *Journal of the American Chemical Society*, 138(4), 1138–1141.
67. Zhu, Q.-L., Li, J., & Xu, Q. (2013). Immobilizing Metal Nanoparticles to Metal–Organic Frameworks with Size and Location Control for Optimizing Catalytic Performance. *Journal of the American Chemical Society*, 135(28), 10210–10213.
68. Yang, Q., Xu, Q., Yu, S.-H., & Jiang, H.-L. (2016). Pd Nanocubes@ZIF-8: Integration of Plasmon-Driven Photothermal Conversion with a Metal–Organic Framework for Efficient and Selective Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(11), 3685–3689.
69. Yadav, M., & Xu, Q. (2013). Catalytic chromium reduction using formic acid and metal nanoparticles immobilized in a metal–organic framework. *Chemical Communications*, 49(32), 3327.
70. Gu, X., Lu, Z.-H., Jiang, H.-L., Akita, T., & Xu, Q. (2011). Synergistic Catalysis of Metal–Organic Framework-Immobilized Au–Pd Nanoparticles in Dehydrogenation of Formic Acid for Chemical Hydrogen Storage. *Journal of the American Chemical Society*, 133(31), 11822–11825.
71. Hou, Y., Huang, T., Wen, Z., Mao, S., Cui, S., & Chen, J. (2014). Metal–organic framework-derived nitrogen-doped core-shell-structured porous Fe/Fe₃C@C

nanoboxes supported on graphene sheets for efficient oxygen reduction reactions. *Advanced Energy Materials*, 4(11), 1400337.

72. Jin, H., Zhou, H., He, D., Wang, Z., Wu, Q., Liang, Q., ... & Mu, S. (2019). MOF-derived 3D Fe-NS co-doped carbon matrix/nanotube nanocomposites with advanced oxygen reduction activity and stability in both acidic and alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental*, 250, 143-149.
73. 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.
74. 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.
75. Bellido, E., Guillevic, M., Hidalgo, T., Santander-Ortega, M. J., Serre, C., & Horcajada, P. (2014). Understanding the colloidal stability of the mesoporous MIL-100 (Fe) nanoparticles in physiological media. *Langmuir*, 30(20), 5911-5920.
76. Guesh, K., Caiuby, C. A., Mayoral, A., 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.
77. 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.
78. 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.

79. Zhang, H. J., Niu, X. Y., Hu, J., Ren, C. L., Chen, H. L., & Chen, X. G. (2014). Metallic nanoparticles immobilized in magnetic metal–organic frameworks: preparation and application as highly active, magnetically isolable and reusable catalysts. *Catalysis Science & Technology*, 4(9), 3013-3024.
80. Zhang, C. F., Qiu, L. G., Ke, F., Zhu, Y. J., Yuan, Y. P., Xu, G. S., & 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), 14329-14334.
81. 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.
82. Peng, J., Xian, S., Xiao, J., Huang, Y., Xia, Q., Wang, H., & Li, Z. (2015). A supported Cu (I)@ MIL-100 (Fe) adsorbent with high CO adsorption capacity and CO/N₂ selectivity. *Chemical Engineering Journal*, 270, 282-289.
83. Shi, J., Hei, S., Liu, H., Fu, Y., Zhang, F., Zhong, Y., & Zhu, W. (2013). Synthesis of MIL-100 (Fe) at low temperature and atmospheric pressure. *Journal of Chemistry*, 2013.
84. Li, S., Cui, J., Wu, X., Zhang, X., Hu, Q., & Hou, X. (2019). Rapid in situ microwave synthesis of Fe₃O₄@ MIL-100 (Fe) for aqueous diclofenac sodium removal through integrated adsorption and photodegradation. *Journal of hazardous materials*, 373, 408-416.
85. Tian, H., Peng, J., Du, Q., Hui, X., & He, H. (2018). One-pot sustainable synthesis of magnetic MIL-100 (Fe) with novel Fe₃O₄ morphology and its

- application in heterogeneous degradation. Dalton Transactions, 47(10), 3417-3424.
86. Donohue, M. D., & Aranovich, G. L. (1998). Classification of Gibbs adsorption isotherms. *Advances in colloid and interface science*, 76, 137-152.
87. Bezverkhy, 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.
88. Haynes, W. M., & Lide, D. R. (2010). *CRC handbook of chemistry and physics: A readyreference book of chemical and physical data*.
89. D. Michell, D.A.J. Rand, R. Woods, (2010) , A study of ruthenium electrodes by cyclic voltammetry and X-ray emission spectroscopy, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Volume 89, Issue 1, 10 May 1978, Pages 11-27
90. N.A Anastasijević, Z.M. Dimitrijević, R.R. Adžić, Oxygen reduction on a ruthenium electrode in acid electrolytes, *Electrochimica Acta*, Volume 31, Issue 9, September 1986, Pages 1125-1130
91. Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2000). *Electrochemical methods and applications*. New York: Wiley-Interscience.
92. Du, C., Tan, Q., Yin, G., & Zhang, J. (2014). Rotating Disk Electrode Method. *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, 133 –198.
93. Saito, Y. & Kikuchi Takumi, *Voltammetry Theory, Types And Applications*, Nova Publishers, New York, 2013. pp 1-43
94. Tintula, K. K., Pitchumani, S., Sridhar, P., & Shukla, A. K. (2010). A solid-polymer-electrolyte direct methanol fuel cell (DMFC) with Pt-Ru nanoparticles supported onto poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) and polystyrene sulphonic acid polymer composite as anode. *Journal of chemical sciences*, 122(3), 381-389.

95. Loferski, Patricia J.; Ghalayini, Zachary T. y Singerling, Sheryl A. (2018) Metales del grupo del platino . Anuario de Minerales 2016 . USGS. pags. 57,3.
96. Su-Gallegos, J., Magallón-Cacho, L., Borja-Arco, E., García-Valdés, J., & Sebastian, P. J. (2020). Oxygen reduction and hydrogen oxidation reactions on Ru-Fe electrocatalyst synthesized by a microwave-assisted synthesis. *Materials Research Express*, 7(3), 035505.
97. Bai, L., Duan, Z., Wen, X., Si, R., Zhang, Q., & Guan, J. (2019). Highly dispersed ruthenium-based multifunctional electrocatalyst. *Acs Catalysis*, 9(11), 9897-9904.
98. Omar M. Yaghi, Markus J. Kalmutzki, and Christian S. Diercks. *Introduction to Reticular Chemistry: Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks*, First Edition. 2019 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Published 2019 by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
99. Thomas-Hillman, I., Laybourn, A., Dodds, C., & Kingman, S. W. (2018). Realising the environmental benefits of metal–organic frameworks: recent advances in microwave synthesis. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(25), 11564-11581.
100. Horcajada, P., Surblé, S., Serre, C., Hong, D. Y., Seo, Y. K., Chang, J. S., & Férey, G. (2007). Synthesis and catalytic properties of MIL-100 (Fe), an iron (III) carboxylate with large pores. *Chemical Communications*, (27), 2820-2822.
101. Lurie, J. (1975). *Handbook of Analytical Chemistry*. Macmillan Publishers. Moscow.
102. Gileadi, E. (1993). *Electrode Kinetics for Chemists, chemical Engineers and Materials Scientists*. Wiley-VCH. Cap, 12, 25, & 28.

Anexos

Anexo I. Voltamperogramas cíclicos

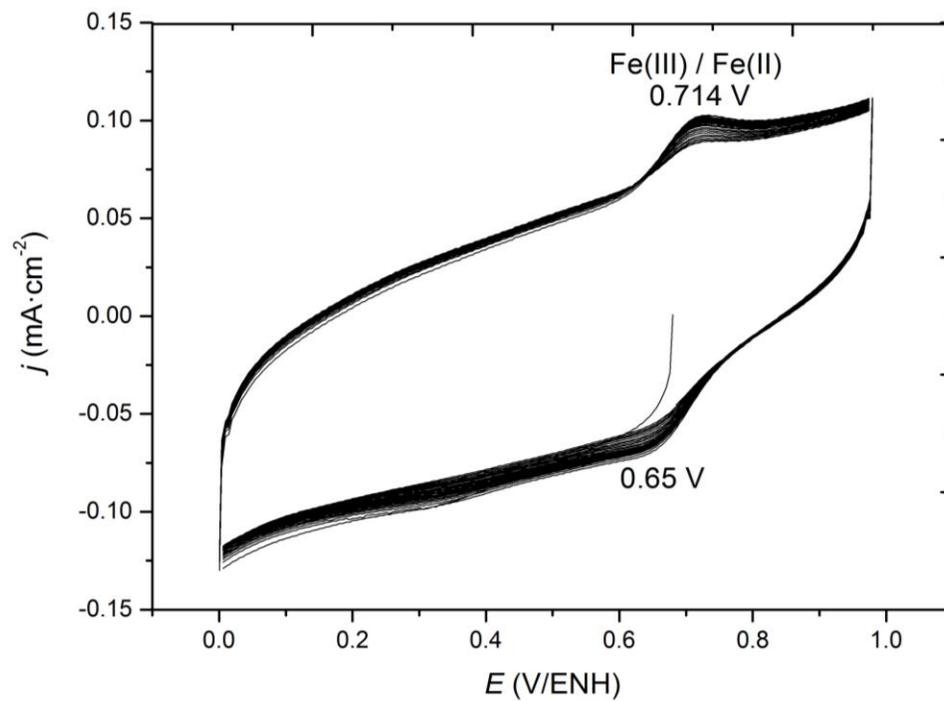


Figura A1. Voltamperograma de 30 ciclos de MIL-100(Fe).

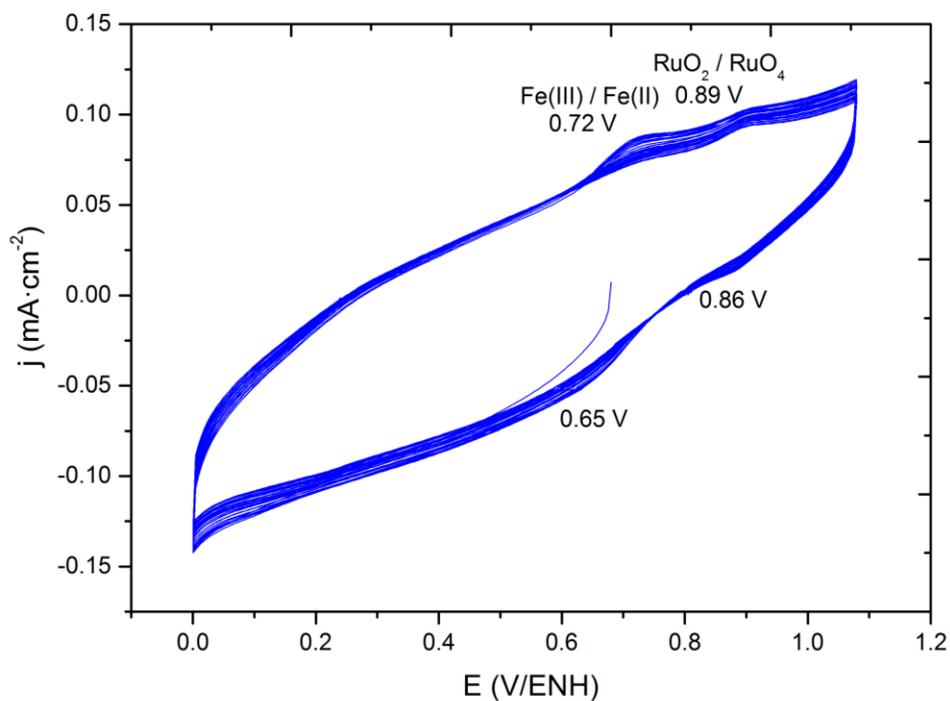


Figura A2. Voltamperograma de 30 ciclos de [Ru@MIL-100\(Fe\)MI12](#).

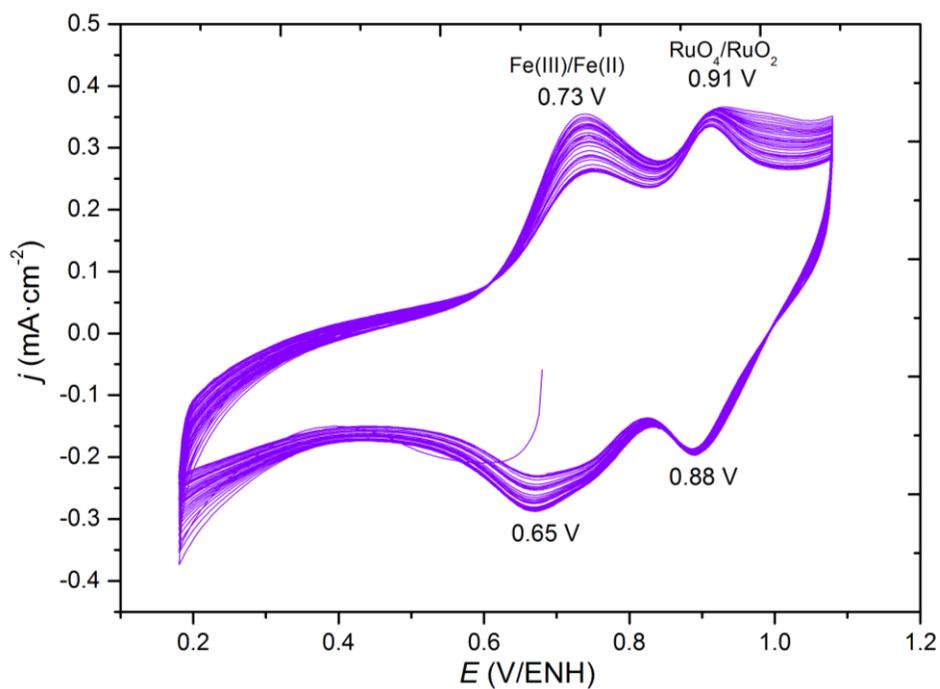


Figura A3. Voltamperograma de 30 ciclos de [Ru@MIL-100\(Fe\)MI24](#).

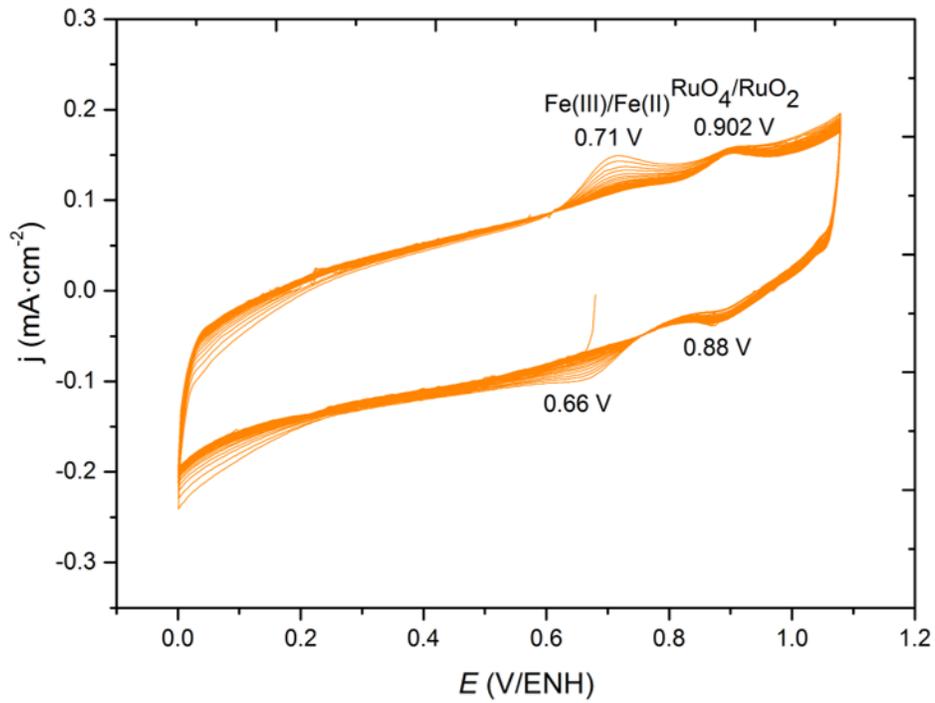


Figura A4. Voltamperograma de 30 ciclos de Ru@MIL-100(Fe)MA12.

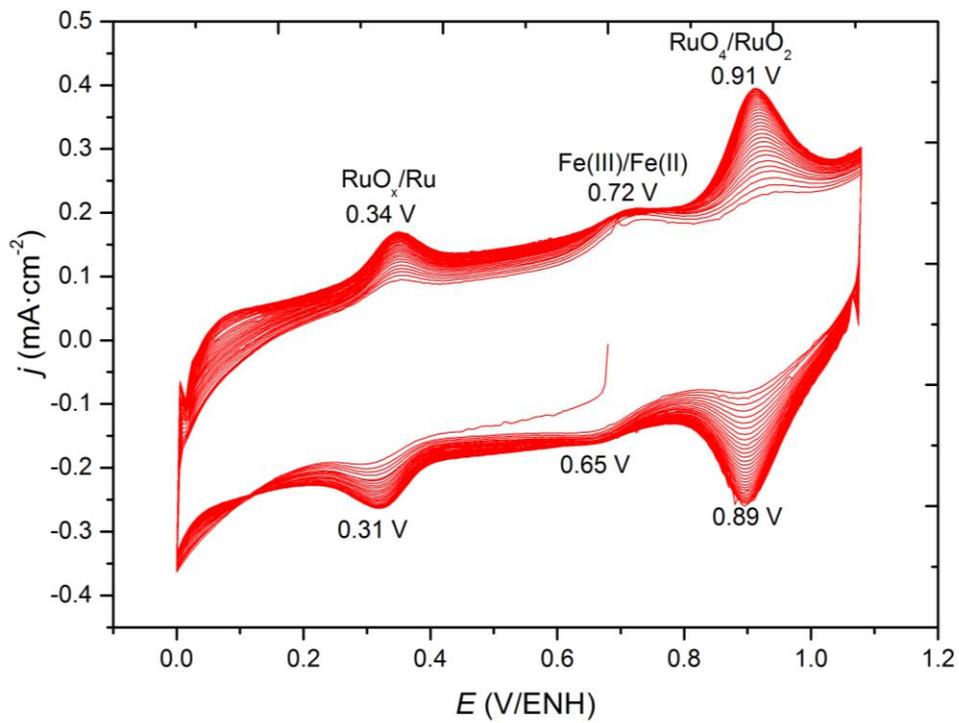


Figura A5. Voltamperograma de 30 ciclos de Ru@MIL-100(Fe)MA24.

Anexo II. Voltamperometría de barrido lineal

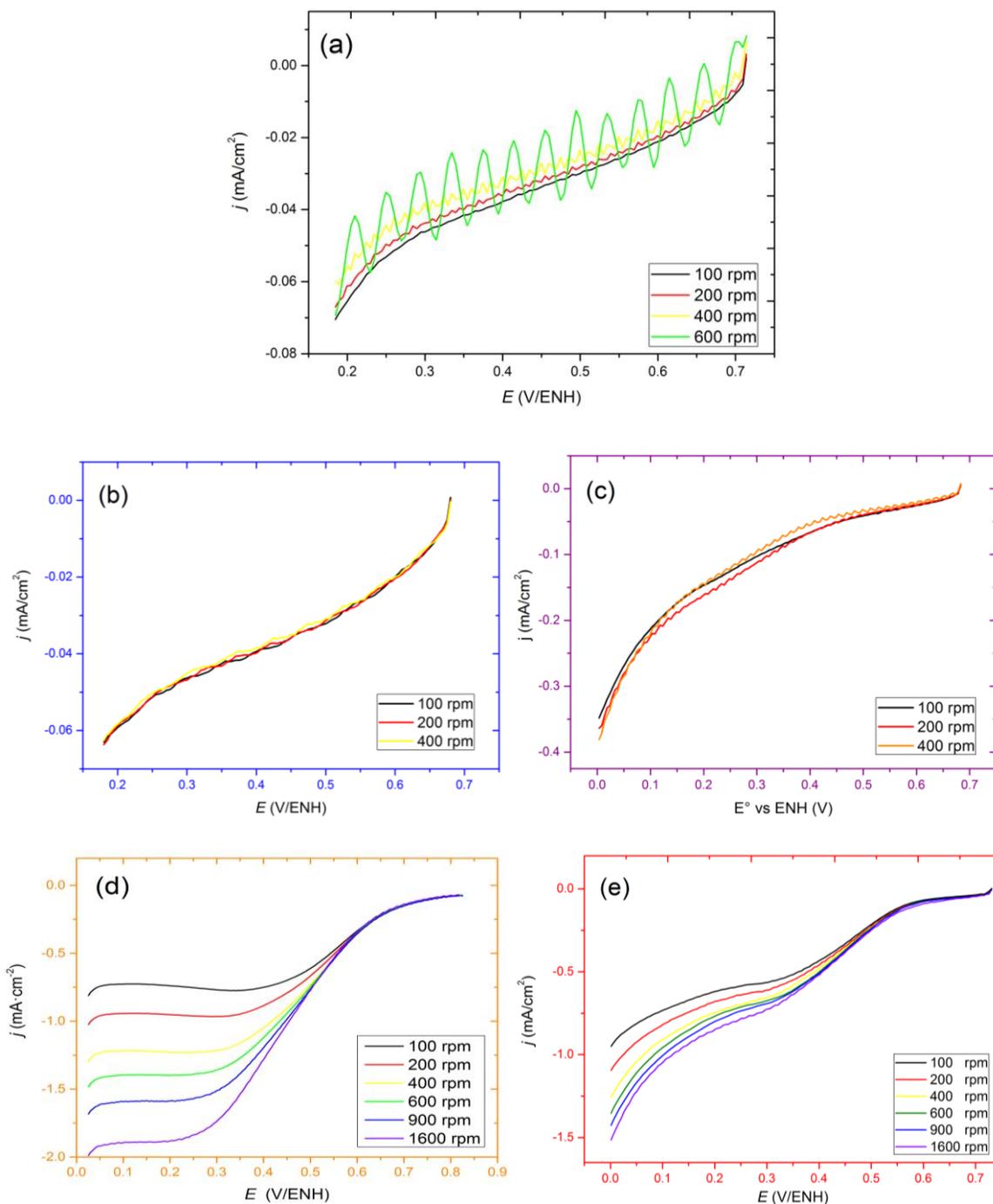


Figura A 6. Voltamperometría de Barrido Lineal de (a) MIL-100(Fe), (b) Ru@MIL-100(Fe)MI12, (c) Ru@MIL-100(Fe)MI24, (d) Ru@MIL-100(Fe)MA12, (e) Ru@MIL-100(Fe)MA24.

Anexo III. Cinética electroquímica

Para entender la cinética electroquímica primero se deben recordar los mecanismos de transporte de masa. Hay tres mecanismos básicos de transporte de masa ^[90]:

- La migración es el movimiento de partículas cargadas en un campo eléctrico.
- La difusión es el movimiento de una especie debido a un gradiente de potencial químico; por ejemplo: un gradiente de concentración.
- La convección es el movimiento de material contenido dentro de un elemento de volumen de solución agitada (hidrodinámica).

Para una solución que contiene un exceso de electrolito soporta el término de migración iónica puede despreciarse lo que implica que los mecanismos que rigen principalmente el transporte de masa son la difusión y la convección. Si no hay convección en la solución, el grosor de la capa de difusión cerca de la superficie del electrodo se volverá más y más gruesa al prolongar el tiempo de reacción, lo que dará como resultado una densidad de corriente no estacionaria. Sin embargo, si hay una convección vigorosa de la solución, como la agitación y/o la rotación del electrodo, el espesor de la capa de difusión será fijo, lo que dará una densidad de corriente estable. Por lo tanto, la convección controla el espesor de la capa de difusión y la difusión controla la velocidad de transporte del reactivo a través de la capa de difusión ^[92]. Para controlar estos mecanismos, usamos un electrodo de disco rotatorio, ya que el espesor de dicha capa está controlado por la velocidad angular del electrodo (rpm), a mayor velocidad angular se genera una capa más fina. Por lo que, tanto la difusión como la convección determinan la tasa neta de transporte de masa de un reactivo a la superficie de un electrodo.

En un experimento de voltamperometría de barrido lineal en un electrodo de disco giratorio, el potencial del electrodo cambia de un potencial en el que no se produce ninguna reacción (o está en equilibrio) a un potencial que favorece una reacción. Se genera una corriente límite cuando el sobrepotencial es lo suficientemente alto como para que la velocidad de la reacción dependa del transporte de masa del reactivo a

una velocidad de rotación dada. Esta corriente controlada por difusión se describe mediante la ecuación de Levich ^[93]:

$$i_d = 200nAFCD^{2/3}(v^{-1/6})(w^{1/2}) \quad (\text{Ecuación A1})$$

donde

n es el número de electrones,

A es el área geométrica del electrodo,

F es la constante de Faraday,

C es la concentración de la especie,

D es el coeficiente de difusión de la especie,

V es la viscosidad cinemática y

w , la velocidad de rotación.

Esta ecuación también se puede resumir como:

$$i_d = B (w^{1/2}) \quad (\text{Ecuación A2})$$

Donde a B se conoce como la pendiente de Levich.

Las corrientes donde hay una contribución por transporte de masa y otra por control cinético se conocen como corrientes de control mixto y se pueden describir con la ecuación de Koutecky-Levich ^[92]:

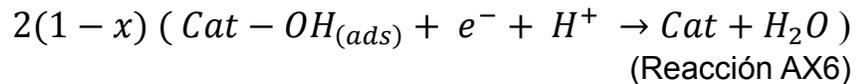
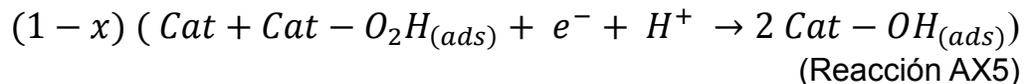
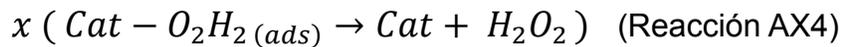
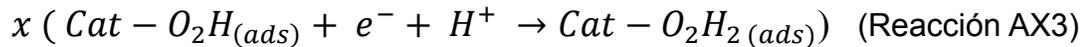
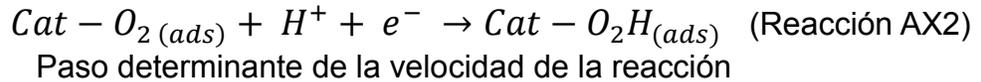
$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} \quad (\text{Ecuación A3})$$

En el potencial inicial, la corriente está controlada por la cinética de la reacción, este tipo de corriente se conoce como corriente de control cinético y se puede expresar como ^[92]:

$$i_k = nAFk_h C \quad (\text{Ecuación A4})$$

Donde k_h es la constante de velocidad heterogénea para la transferencia de un electrón.

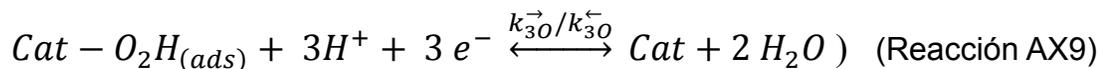
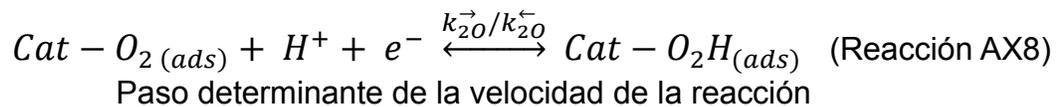
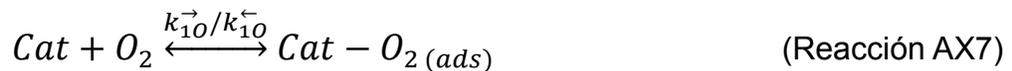
Sin embargo, es importante recordar cómo se vio en el punto 2.1.1 que el mecanismo de reacción de la RRO es complejo e incluye varios pasos de reacciones elementales. Idealmente la RRO se lleva predominantemente a través de una vía de transferencia de cuatro electrones. Sin embargo, hay productos intermedios, como el peróxido de hidrogeno, que implican otras vías de transferencia electrónica, además la complejidad del mecanismo de reacción también dependerá de la naturaleza del catalizador (Cat). Para su análisis se plantean los siguientes pasos de reacciones elementales ^[92]:



En general, el primer paso del mecanismo es la adsorción de O₂ en la superficie del catalizador, la cual es una reacción rápida de la que se supone que siempre está en un estado de equilibrio (Reacción AX1). Después viene la primera transferencia electrónica para producir Cat-O₂H(ads) intermedio, esta reacción es la más lenta de todo el mecanismo por lo que es el paso determinante de la velocidad (Reacción AX2).

Una porción del intermediario puede reducirse para producir H₂O₂ a través de las reacciones AX3 y AX4. La otra porción se reducirá aún más para producir H₂O a

través de las reacciones AX5 y AX6. Se observa que la primera parte usa una vía de transferencia de dos electrones para producir H₂O₂ y la otra parte forma una vía de transferencia de cuatro electrones para producir H₂O, ya que la RRO normalmente tiene una vía de transferencia mixta de dos y cuatro electrones, lo que da un número total de transferencia de electrones de menos de cuatro. Las proporciones relativas de la vía de transferencia dependerán considerablemente de las reacciones AX4 y AX6. La proporción de Reacción AX4 se puede expresar como x en el mecanismo anterior, y la proporción de Reacción AX6 se puede expresar como (1 - x). Si x = 1, el mecanismo será una vía completa de transferencia de dos electrones, mientras que si x = 0, el mecanismo se convertirá en una vía totalmente de cuatro electrones. Pero el mecanismo expresado por estas ecuaciones es demasiado complejo para utilizarse cuantitativamente, por lo que se hacen algunas suposiciones para simplificar el mecanismo. La primera suposición es asumir que x=0 lo que implicaría que todo el mecanismo utiliza una vía de cuatro electrones y la segunda es combinar las reacciones rápidas AX4 y AX6, lo que deja las siguientes reacciones:



En las reacciones anteriores k_{10}^{\rightarrow} y k_{10}^{\leftarrow} representan las constantes de velocidad de reacción química en ambas direcciones y son independientes del potencial del electrodo. Para las reacciones químicas AX8 y AX9 las constantes de velocidad k_{20}^{\rightarrow} , k_{20}^{\leftarrow} , k_{30}^{\rightarrow} y k_{30}^{\leftarrow} dependen del electrodo. Tomando en cuenta lo anterior y con un tratamiento matemático se llega a la siguiente expresión para la corriente de intercambio [92]:

$$i_{O_2/H_2O}^o = n_o (k_{20}^{\rightarrow o}) (k_{30}^{o\leftarrow})^{1-\alpha_{2O}} (\theta_{cat-O_2}^o)^{\alpha_{2O}} (C_{H+})^{\alpha_{2O}} (\theta_{cat-O_2H}^o)^{1-\alpha_{2O}}$$

(Ecuación AX10)

donde

$k_{20}^{\rightarrow o}$ es la constante de velocidad de reacción directa e inversa independientes del potencial para la reacción AX8.

$k_{30}^{o\leftarrow}$ es la constante de velocidad de reacción directa e inversa independientes del potencial para la reacción AX9.

α_{2O} es el coeficiente de transferencia de electrones para las reacciones AX8 y AX9.

$\theta_{cat-O_2}^o$ es la cobertura de superficie de O_2 adsorbido en el catalizador

$\theta_{cat-O_2H}^o$ es la cobertura de superficie de O_2H adsorbido en el catalizador en el potencial de cátodo en equilibrio.

C_{H+} es la concentración de protones en la fase acuosa.

n_o es el número de electrones transferidos.

Sin embargo, esta ecuación no es completamente aplicable al sistema estudiado en el presente trabajo ya que aún falta considerar la influencia del soporte (MOF) utilizado, del tratamiento térmico a vacío aplicado y del Rutenio soportado, para modelar el mecanismo de la RRO, estudios que sobrepasan los alcances de este trabajo, por lo que se utilizó el método simplificado (mono electrónico) para el análisis cuantitativo.

Con lo anterior en cuenta, para obtener el número de electrones involucrados en el proceso electroquímico, usamos los gráficos de Koutecky-Levich. De la ecuación de Levich (Ecuación A2) y la ecuación de Koutecky-Levich (Ecuación A3), obtenemos

la Ecuación A5 en la que $\frac{1}{i}$ es el eje y, y $\frac{1}{(w^{\frac{1}{2}})}$ es el eje x.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B (w^{\frac{1}{2}})}$$

(Ecuación A5)

La pendiente $\frac{1}{B}$ se llama pendiente Koutecký-Levich (B_{KL}) y es a partir de ella que podemos estimar el número de electrones involucrados en el proceso electroquímico. Siendo su forma explícita:

$$B_{KL} = \frac{1}{200 n A F C (D^{\frac{2}{3}})(\nu^{-\frac{1}{6}})} \quad (\text{Ecuación A6})$$

Donde siendo la inversa de la pendiente de Levich las abreviaturas corresponden a los parámetros descritos anteriormente teniendo los siguientes valores para la reacción de reducción de oxígeno en este trabajo: F es la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), A es el área del electrodo (0.1963 cm^2); C es la concentración de oxígeno ($1.13 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$); D es el coeficiente de difusión del oxígeno ($1.40 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), ν es la viscosidad cinemática ($0.0095 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) y n es el número de electrones a determinar.

Anexo IV. Determinación de parámetros cinéticos

Para obtener los parámetros cinéticos el mejor método es a través de los gráficos de Tafel, en un gráfico de Tafel en el eje x se encuentra el sobrepotencial y en el eje y el logaritmo de la corriente cinética (i_k) [92]. La corriente cinética se obtiene extrapolando la línea de los gráficos de Koutecký-Levich (Ecuación A5) a $w^{-\frac{1}{2}} = 0$. Despejando la ecuación de Koutecký-Levich para la corriente cinética se obtiene:

$$i_k = \frac{i * i_d}{i_d - i} \quad (\text{Ecuación A7})$$

Sin embargo se debe realizar una corrección por transporte de masa, a través de la ecuación de Levich (Ecuación A2) se tiene que:

$$i_d = \frac{w^{1/2}}{B_{KL}} \quad (\text{Ecuación A8})$$

Donde i_d debe estimarse a partir de la pendiente de Koutecký-Levich experimental a cada velocidad de rotación empleada (i_m), lo que convierte en la Ecuación A7 en:

$$i_k = \frac{i * i_m}{i_m - i} \quad (\text{Ecuación A9})$$

Con los valores obtenidos se realizó el gráfico de Tafel (figura A7) en el cual se observan las siguientes zonas:

1. Zona de bajos sobrepotenciales (0.7 a 0.73)
2. Zona de altos sobrepotenciales o Zona de control cinético (0.58 a 0.7 V)
3. Zona de control difusional (0 a 0.58 V)

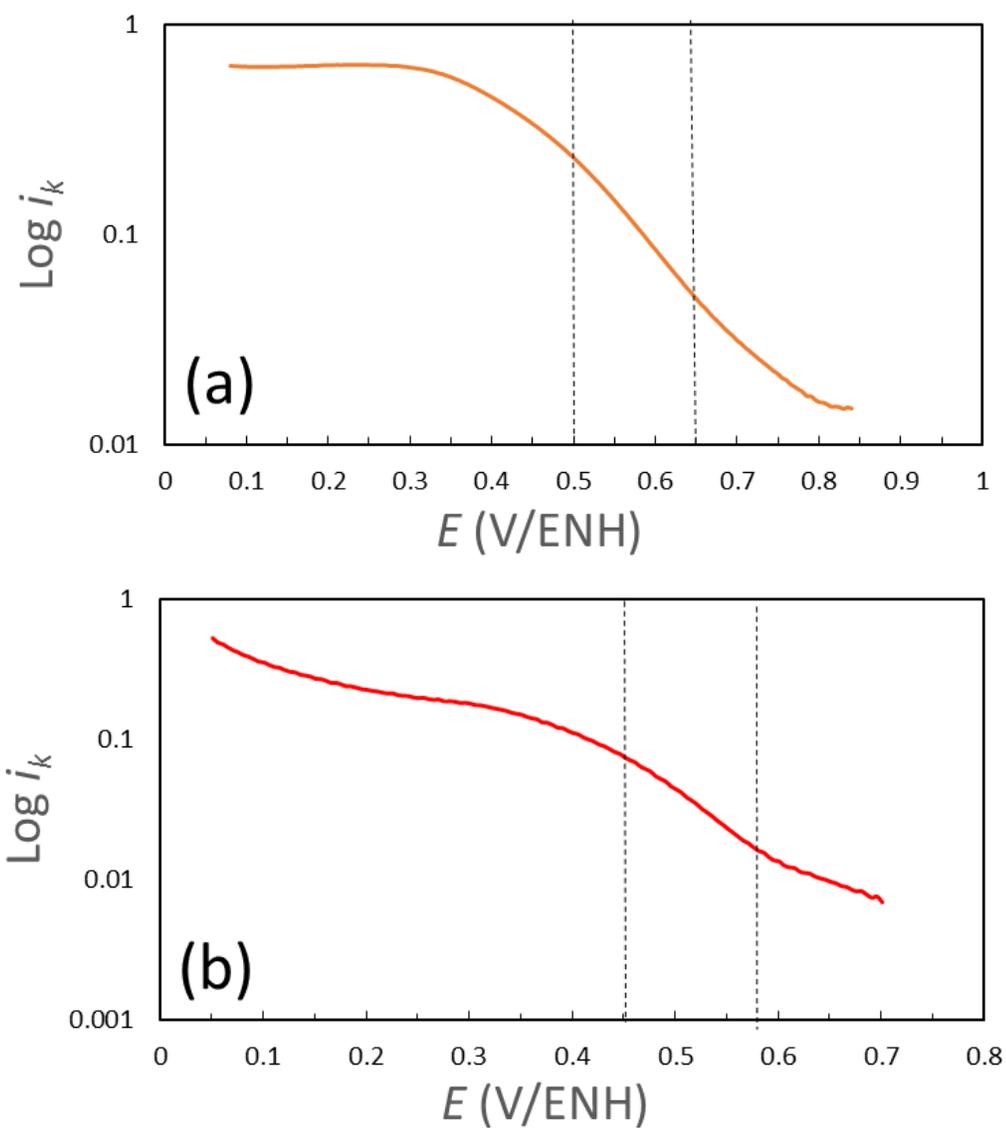


Figura A 7. Gráfico de Tafel con las zonas típicas para $\text{Ru@MIL-100(Fe)MA12}$ y $\text{Ru@MIL-100(Fe)MA24}$.

Los puntos dentro de la zona de control cinético se aíslan y se realiza una regresión lineal (Figura A8). Los parámetros cinéticos se determinarán a partir de esa zona. El compuesto $\text{Ru@MIL-100(Fe)MA12}$ se realizó por triplicado, en esta sección se mostrará uno de los resultados gráficos.

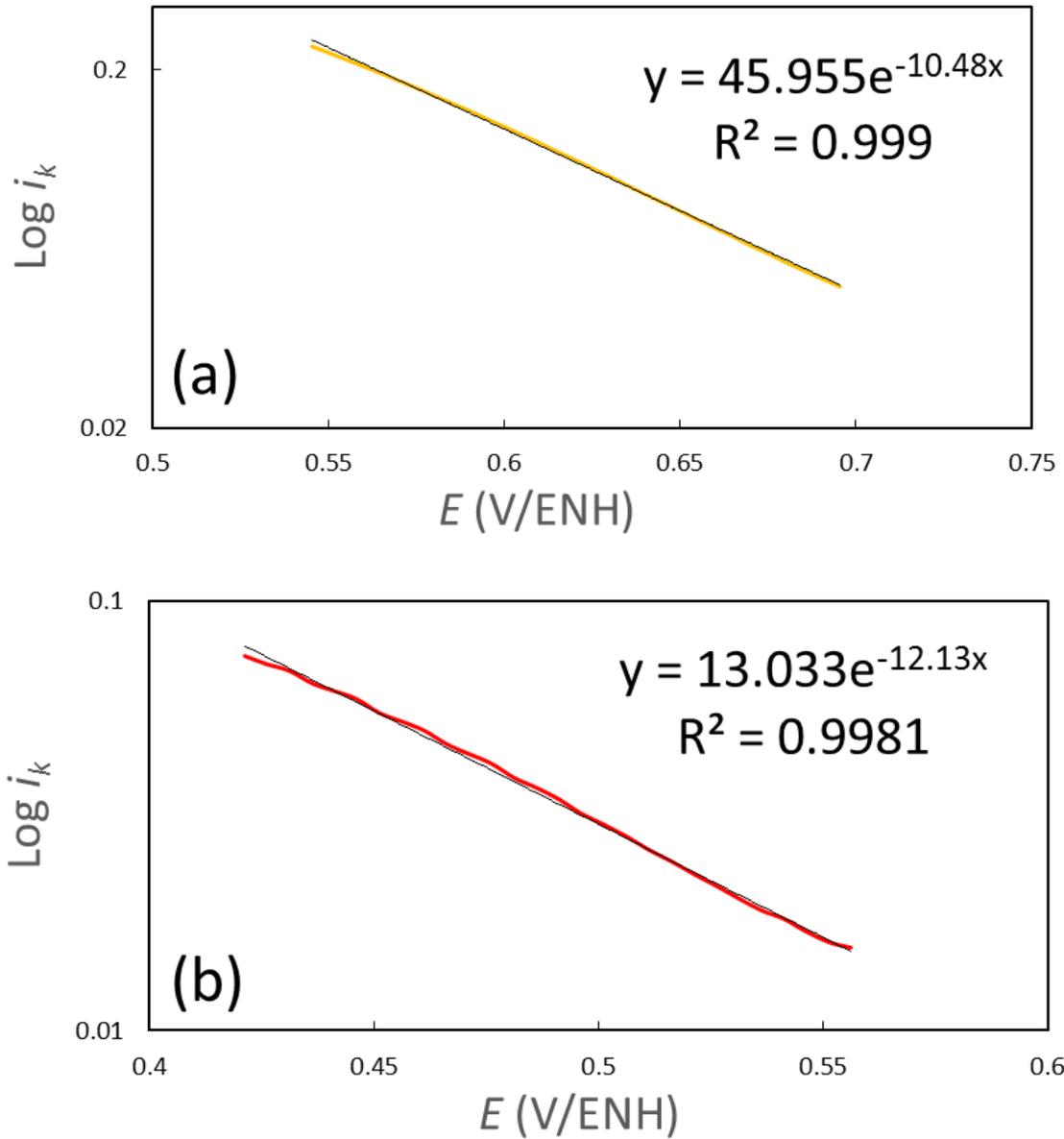


Figura A 8. Regresión de datos experimentales para la zona de control cinético, (a) para Ru@MIL-100(Fe)MA12 y (b) para Ru@MIL-100(Fe)MA24.

La pendiente de Tafel para una rama catódica siguiendo la ecuación de Butler-Volmer es igual a $-\frac{\alpha F}{2.3 RT}$ [92].

Por lo que los parámetros cinéticos α , y J_0 se obtienen de la siguiente manera:

$$\alpha = -\frac{2.3mRT}{F} \quad (\text{Ecuación A10})$$

Donde:

m es la pendiente de la regresión lineal de la zona de control cinético

R es la constante universal de los gases.

T es la temperatura en grados Kelvin.

F es la constante de Faraday.

Por otro lado, J_0 se obtiene a partir de

$$J_0 = \frac{i_0}{A_e} \quad (\text{Ecuación A11})$$

Extrapolando el gráfico de Tafel (figura A8), hasta el valor del potencial termodinámico para el oxígeno (1.23 V vs ENH) se obtiene el valor de i_0 y A_e es el área electrocatalítica del electrodo la cual se obtiene a partir de la ecuación A6.

Abreviaturas

MOF	<i>Metal-organic framework</i> Esqueleto metal-orgánico
PEMFCF	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i> Celdas combustible de membrana de intercambio de protones
AFC	<i>Alkaline Fuel Cell</i> Celda combustible alcalina
DMFC	<i>Direct metanol Fuel Cell</i> Celda combustible de metanol directo
PAFC	<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i> Celda combustible de ácido fosfórico
MCFC	<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i> Celda combustible de carbonato fundido
SOFC	<i>Solid oxide Fuel Cell</i> Celda combustible de óxido sólido
RRO	Reacción de reducción de oxígeno
MEA	<i>Membrane-Electrode Assembly</i> Ensamble de membrana-electrodos
FTIR	<i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i> Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier
XRPD	<i>X-ray Powder Diffraction</i> Difracción de rayos X de polvos
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> Análisis termogravimétrico
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
VC	Voltamperometría cíclica
VBL	Voltamperometria de barrido lineal
KOH _{conc}	Hidróxido de potasio concentrado
H ₃ PO _{4conc}	Ácido fosfórico concentrado
DFT	<i>Density Functional Theory (DFT)</i> Teoría del funcional de la densidad

Índice de Figuras

Figura 1. Esquemas de las clases de celdas electroquímicas (elaboradas con base en la referencia 10).....	6
Figura 2. Celda combustible tipo PEMFC ^[12]	7
Figura 3. Estructura química del Nafión® y formación de canales ^[13]	8
Figura 4. Esquema de una PEMFC.....	8
Figura 5. Operación de una celda PEM con ampliación mostrando el soporte del electrocatalizador, donde NP es nanopartícula ^[31]	11
Figura 6. Estructura cristalina de Zn(BDC)·(H ₂ O), MOF-2, vista a lo largo del eje a cristalográfico. Código de color: Zn, azul; C, gris; O rojo ^[97]	14
Figura 7. (a) Esquema de las unidades de construcción, (b) cavidades porosas generadas y (c) celda unitaria de un MOF tipo MIL, el MIL-100(Fe) ^[9]	15
Figura 8. Estructura del MIL-100(Fe), (a) unidades híbridas tetraédricas, (b) cavidades porosas con diámetro interno de 25 y 29 Å, (c) celda unitaria ^[74]	17
Figura 9. Esquema de la celda electroquímica utilizada.....	22
Figura 10. MIL-100 (Fe) Sintetizado.....	24
Figura 11. Sistema de evacuación utilizado.....	25
Figura 12. Materiales con rutenio sintetizados. (a) Ru@MIL-100(Fe)MI24 (b) Ru@MIL-100(Fe)MA24.....	26
Figura 13. Capa de tinta colocada sobre electrodo para las pruebas del material Ru@MIL-100(Fe)MA24, fotografía tomada con microscopio digital USB.....	28
Figura 14. <i>Isoterma de compuestos base sintetizados</i>	29
Figura 15. Espectros FTIR comparando los compuestos sintetizados.....	31
Figura 16. Difractogramas XRPD de los compuestos sintetizados.....	32
Figura 17. Termogramas TGA de los compuestos sintetizados, en aire. (a) corresponde al termograma original y (b) al termograma normalizado respecto al MIL-100(Fe).....	34
Figura 18. Voltamperometría cíclica de (a) MIL-100(Fe), (b) Ru@MIL-100(Fe)MI12, (c) Ru@MIL-100(Fe)MI24, (d) Ru@MIL-100(Fe)MA12, (e) Ru@MIL-100(Fe)MA24.....	37
Figura 19. Curvas de polarización del Ru@MIL-100(Fe)MA12.....	40
Figura 20. Gráfico de Koutecky-Levich teóricos (2 y 4 electrones) y experimental para (a) Ru@MIL-100(Fe)MA12 y (b) Ru@MIL-100(Fe)MA24.....	41
Figura 21. Gráfico de Tafel para Ru@MIL-100(Fe)MA12.....	42

Anexos

Figura A1. Voltamperograma de 30 ciclos de MIL-100(Fe).....	60
Figura A2. Voltamperograma de 30 ciclos de Ru@MIL-100(Fe)MI12.....	61
Figura A3. Voltamperograma de 30 ciclos de Ru@MIL-100(Fe)MI24.....	61
Figura A4. Voltamperograma de 30 ciclos de Ru@MIL-100(Fe)MA12.....	62

Figura A5. Voltamperograma de 30 ciclos de Ru@MIL-100(Fe)MA24.	62
Figura A 6. Voltamperometría de Barrido Lineal de (a) MIL-100(Fe), (b) Ru@MIL-100(Fe)MI12, (c) Ru@MIL-100(Fe)MI24, (d) Ru@MIL-100(Fe)MA12, (e) Ru@MIL-100(Fe)MA24.	63
Figura A 7. Gráfico de Tafel con las zonas típicas para Ru@MIL-100(Fe)MA12 y Ru@MIL-100(Fe)MA24.	71
Figura A 8. Regresión de datos experimentales para la zona de control cinético, (a) para Ru@MIL-100(Fe)MA12 y (b) para Ru@MIL-100(Fe)MA24.	72

Índice de tablas

Tabla 1. Condiciones de síntesis	26
Tabla 2. Composiciones de la tinta catalítica.....	27
Tabla 3. Contenido de rutenio para cada material sintetizado.	35
Tabla 4. Potenciales a circuito abierto de los materiales sintetizados.....	38
Tabla 5. Parámetros cinéticos obtenidos experimentalmente.....	43