



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BASADOS EN
METALES DE TRANSICIÓN PARA SU USO EN LA REACCIÓN DE
OXIDACIÓN DE AGUA”

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

M. EN C. RICARDO VALDEZ CASTRO

TUTOR:

DRA. AMELIA OLIVAS SARABIA
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA



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.

“Síntesis y caracterización de catalizadores basados en metales de transición para su uso en la reacción de oxidación de agua”

por

M. en C. Ricardo Valdez Castro

M. en C., Centro de Nanociencias y Nanotecnología

Tesis presentada para obtener el grado de

Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales

en el

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Ensenada, Baja California. 2015

*A mis padres, Lucio Valdez Romero y Rosalva Castro Castro,
A mis hermanos, Arturo, Juan Carlos y Lucia Marlene
A toda mi familia y amigos*

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a la Dra. Amelia Olivas Sarabia, por su disposición para orientarme durante mi proyecto doctoral. Así como darme la oportunidad de enfrentar fuertes desafíos y por sacar lo mejor de mi en cada aspecto de mi formación académica y personal.

A los doctores, al Dr. Douglas B. Grotjahn y al Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza, miembros de mi comité tutorial por brindarme sus acertadas observaciones en la realización de este trabajo. En especial al Dr. Grotjahn por darme la oportunidad de realizar una estancia en San Diego State University con el fin de llevar a cabo la síntesis y caracterización electroquímica de los catalizadores estudiados en este trabajo. A la Dra. Diane K. Smith por brindarme su apoyo en la caracterización electroquímica de las muestras. Al Dr. Domingo Madrigal por su apoyo en los experimentos de FT-IR en el Centro de Graduados en Tijuana, al M.C. Mario Vega por su apoyo en los experimentos de ICP-AES en las instalaciones del CICESE. Al Dr. Rafael Vilchis por su apoyo en microscopía electrónica de transmisión en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (UAEM-UNAM).

A los técnicos del Centro de Nanociencias y Nanotecnología-UNAM, a Eloísa Aparicio, Francisco Ruiz, Jesús Antonio Díaz, Israel Gradilla, Eric Flores, Margot Sainz, Efraín Mendoza, Jaime Mendoza, Juan Peralta, Alejandro Tiznado y Delia Rochín, por su asistencia técnica en el desarrollo de este trabajo.

Al personal administrativo del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, a la Lic. María E. Carrillo, María I. Gómez y Diana E. Arias. Así como al coordinador del posgrado, al Dr. Heriberto Pfeiffer, por todo el apoyo brindado durante mis estudios en el posgrado.

A mis amigos del CNyN, en especial a Angélica M. Garzón, Carolina E. Arroyo, Fabian Herrera, Felipe Ramírez, Gabriel Urdiana, Jassiel R. Rodríguez, José A. López, Juan F. del Rosario, Luis Pérez, Margarita Martínez, Martín López, Miguel A. Armenta, Miguel A. Estrada, Norma L. Michelle, Nuyeli Izaguirre, Rene Obeso, Rolando E. Ramírez, Rosario I. Yocupicio y Viridiana Evangelista por su apoyo incondicional durante todo este tiempo.

A mis amigos de SDSU, en especial a Jayneil M. Kamdar, David C. Marelius, Gulin Erdogan, Melinda Pope y Marie C. Abadjian por su ayuda en la síntesis y caracterización electroquímica de mis muestras, durante mi estancia de investigación.

A mi primo Jose de Jesus Castro por su apoyo en la edición de algunas de las figuras mostradas en esta tesis.

A los sinodales del examen de grado, al Dr. José M. Cornejo Bravo, a la Dra. Graciela Guerra Rivas, a la Dra. Claudia M. Gómez Gutiérrez y al Dr. Alejandro C. Durán Hernández, por sus valiosas sugerencias acerca de mi manuscrito de tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su apoyo económico recibido durante mi proyecto doctoral.

Ricardo Valdez Castro

CONTENIDO

	Página
DEDICATORIA	III
AGRADECIMIENTOS	IV
LISTA DE FIGURAS	IX
PREFACIO	XI
RESUMEN EN ESPAÑOL	XII
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Fotosíntesis natural y artificial	2
1.2. Principales usos del hidrógeno	5
1.3. Clasificación de catalizadores para la WOR	6
1.4. Hipótesis	8
1.5. Objetivo general	8
1.6. Objetivos específicos	8
2. ANTECEDENTES	9
2.1. El dímero azul como catalizador para oxidar el agua	9
2.2. Hidróxidos de doble capa para la WOR	11
2.3. La hoja artificial de Nocera	16
3. MATERIALES Y MÉTODOS	18
3.1. Reactivos utilizados en la síntesis de los materiales	18
3.2. Procedimientos de síntesis de los materiales	18
3.2.1. Síntesis de hidróxidos de doble capa basados en Co-(Ni y Fe)	18
3.2.2. Síntesis de NPs de Co-Fe estabilizadas con betaína (Co-Fe Ox)	19
3.3. Caracterización fisicoquímica de los materiales	20
3.4. Mediciones electroquímicas de los materiales	21
3.4.1. Preparación de los electrodos de trabajo	21

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
4.1. Caracterización fisicoquímica de los materiales	23
4.1.1. Difracción de rayos-X	23
4.1.2. Análisis termogravimétrico	27
4.1.3. Microscopía electrónica de transmisión	29
4.1.4. Análisis por infrarrojo con transformada de Fourier	31
4.1.5. Adsorción–desorción de N ₂ para los compuestos LDH	33
4.1.6. Caracterización fisicoquímica de las NPs de Co–Fe Ox	34
4.2. Caracterización electroquímica de los materiales	37
4.2.1. Mediciones electroquímicas para los LDHs	37
4.2.2. Mediciones electroquímicas de las NPs de Co-Fe estabilizadas por betaína	41
5. CONCLUSIONES	43
6. FUTURO TRABAJO A DESARROLLAR	44
7. APÉNDICES	45
8. REFERENCIAS	53

LISTA DE FIGURAS

	Página
1. Proyecciones de la demanda global de energía hasta el año 2035	2
2. Esquema general del proceso de fotosíntesis natural	3
3. Complejo generador de oxígeno en el fotosistema II (OEC)	4
4. Celda foto-electroquímica para disociar moléculas de agua en 2 H ₂ y O ₂	5
5. Automóvil con celda de combustible a base de H ₂ y esquema de una celda de combustible a base de H ₂	6
6. Complejo organometálico conocido como <i>Dímero Azul</i>	10
7. Esquema del tipo de estructura que forman los LDHs a base de Co-(Ni y Fe)	11
8. Micrografías de TEM para Ni-Ti LDH anclado sobre RGO y velocidades de reacción	12
9. Patrón de XRD, micrografía de HRTEM para Co-Ni LDH con impurezas de Co(OH) ₃ y resultados de voltametría cíclica	13
10. Mediciones electrocatalíticas por voltametría lineal de los materiales y patrón de XRD de Co-Zn LDH	14
11. Mediciones de actividad catalítica de los Co-Fe LDHs y micrografía de HRTEM para Co-Fe LDH	15
12. Voltamperogramas de los diferentes catalizadores y micrografía de SEM de Co-Zn LDH depositado sobre Ni	15
13. Micrografías de TEM del catalizador Ni-Fe LDH y mediciones de CV	16
14. La hoja artificial de Nocera	17
15. Esquema del método de síntesis de los LDHs basados en Co-(Ni y Fe)	19
16. Esquema del método de síntesis de las NPs de Co-Fe estabilizadas con betaína.	20
17. Procedimiento para preparar los electrodos de trabajo.	22
18. Patrones de difracción de rayos-X correspondientes a Co-Ni LDH y Co-Fe LDH	24
19. Patrones de difracción de rayos-X para Co(OH) ₂ , Ni(OH) ₂ y Fe(OH) ₃	25
20. Patrón de difracción de rayos-X de la muestra de Co ₃ O ₄	26
21. Patrones de difracción de rayos-X de la muestra de NiO	27
22. Termogramas de las muestras de Co(OH) ₂ y Ni(OH) ₂	28
23. Micrografías de TEM para las muestras de Co-Ni LDH y Co-Fe LDH	29
24. Mapeo químico de la muestra de Co-Ni LDH y espectro EDS	30

25.	Mapeo químico de la muestra de Co–Fe LDH y espectro EDS	31
26.	Espectros de FT-IR de las muestras de Co–Fe LDH y Co–Ni–LDH	32
27.	Isotermas de adsorción–desorción de N ₂ para las muestras de Co–Ni LDH y Co–Fe LDH	34
28.	Micrografía de TEM correspondiente a la muestra de nanopartículas de Co–Fe Ox	35
29.	Micrografía por HAADF y EDS correspondiente a la muestra de nanopartículas de Co–Fe Ox	35
30.	Micrografía de SEM para la superficie del electrodo de trabajo con NPs de Co–Fe Ox estabilizadas con betaína	36
31.	Evidencia de la producción de oxígeno utilizando Co–Ni LDH en una solución de fosfato	37
32.	Comparación de los voltamperogramas correspondientes a Co–Ni LDH y Co–Fe LDH	38
33.	Comparación de los voltamperogramas correspondientes a los hidróxidos Co(OH) ₂ , Ni(OH) ₂ y Fe(OH) ₃	39
34.	Comparación de los voltamperogramas correspondientes a los óxidos de Co ₃ O ₄ y NiO	40
35.	Voltamperograma correspondiente a las nanopartículas de Co–Fe Ox	42
36.	Micrografías de TEM corespondientes a Co–Ni LDH	45
37.	Micrografías de TEM corespondientes a Co–Fe LDH	46
38.	Micrografías de TEM corespondientes a Co(OH) ₂ y Co ₃ O ₄	47

LISTA DE ACRONIMOS

BET	Brunauer-Emmett y Teller
CQDs	Carbon Quantum Dots
CV	Cyclic Voltammetry
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
FSII	Fotosistema II
FT-IR	Fourier Transform-Infrared
FTO	Flourine Tin Oxide
GCE	Glassy Carbon Electrode
HAADF	High-Angle Annular Dark-Field
HER	Hydrogen Evolution Reaction
HRTEM	High Resolution Transmission Electronic Microscopy
ICDD	International Centre for Diffraction Data
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma- Atomic Emission Spectroscopy
ITO	Indium Tin Oxide
LDH	Layered Double Hydroxide
NHE	Normal Hydrogen Electrode
NPs	Nanoparticles
OEC	Oxygen-evolving Complex
RGO	Reduced Graphene Oxide
RHE	Reversible Hydrogen Electrode
SCE	Saturated Calomel Electrode
SEM	Saturated Calomel Electrode
TEM	Transmission Electronic Microscopy
TGA	Thermo Gravimetric Analysis
WOR	Water Oxidation Reaction
XRD	X-ray Diffraction

PREFACIO

La naturaleza nos enseña que mediante el proceso de fotosíntesis es posible convertir la energía solar en energía química. Lo anterior contribuye a pensar que es posible disociar el agua en hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2) a escala industrial con el uso de la luz solar y un catalizador específico. El H_2 producido a través de este proceso se podría utilizar en una celda de combustible para generar electricidad y finalmente mover un automóvil o realizar un trabajo.

El presente trabajo de tesis se enfoca en el estudio de electrocatalizadores para la reacción de oxidación de agua (WOR, *Water Oxidation Reaction* por sus siglas en inglés) con el uso de nanomateriales a base de cobalto, níquel y hierro. Este escrito se divide en dos enfoques, el primero, en la preparación y estudio de las propiedades fisicoquímicas y electrocatalíticas de hidróxidos de doble capa (LDH, *Layered Double Hydroxide* por sus siglas en inglés) basados en Co-(Ni y Fe), y el segundo, en la síntesis de nanopartículas (NPs, por *Nanoparticles* del inglés) de Co-Fe estabilizadas con betaína. Algunos de los resultados y hallazgos más importantes presentados aquí sobre los hidróxidos de doble capa está publicado en *Int. J. Electrochem. Sci.*, **10**, **909–918** (2015). Un segundo manuscrito sobre las nanopartículas de Co-Fe está actualmente en preparación.

Esta tesis está organizada como sigue: en el Capítulo 1, se describirá el fenómeno de fotosíntesis natural y los principales usos del hidrógeno, así como generalidades sobre el proyecto de investigación. En el Capítulo 2, se analizarán algunos de los nanomateriales reportados en la literatura a base de LDHs que presentan la habilidad de catalizar la oxidación de agua. En el Capítulo 3, se detallarán los métodos de síntesis de los materiales, así como los procedimientos para su caracterización fisicoquímica. En el Capítulo 4, se analizarán y discutirán los resultados tanto para los LDHs a base de Co-(Ni y Fe) como para las NPs de Co-Fe. Posteriormente, se presentarán las conclusiones más relevantes de este trabajo. Finalmente, se discutirán algunos de los futuros trabajos a desarrollar en este campo de investigación.

“Síntesis y caracterización de catalizadores basados en metales de transición para su uso en la reacción de oxidación de agua

por

M. en C. Ricardo Valdez Castro

RESUMEN

El descubrimiento de nuevos nanocatalizadores para la producción de H_2 a través del esquema de fotosíntesis artificial ha tomado importancia en los últimos años. La demanda de grandes cantidades de H_2 se podría satisfacer al disociar H_2O en elementos puros. En esta tesis se sintetizaron LDHs con morfología de nanohojas a base de Co-Ni y Co-Fe para su uso en la reacción de oxidación de agua. Los materiales a base de hidróxidos se prepararon por el método de precipitación en un medio básico. Los resultados de microscopía electrónica indicaron que las nanohojas a base de Co-Fe están decoradas con nanopartículas de Co-Fe OH bien dispersadas sobre su superficie, mientras que el compuesto LDH basado en Co-Ni solo presentó las nanohojas características del material. Además, los materiales LDHs se estudiaron mediante varias técnicas de caracterización fisicoquímica. Los resultados de actividad catalítica determinados por voltametría cíclica (CV, por *Cyclic Voltammetry* del inglés) mostraron que el catalizador Co-Fe LDH es más activo (es decir, presenta un sobrepotencial menor de ~ 200 mV, en una solución acuosa de fosfato a un pH = 7) respecto al Co-Ni LDH. Atribuimos un comportamiento sinérgico entre las diferentes morfologías de Co-Fe (NPs de Co-Fe OH y nanohojas de Co-Fe LDH) en un mismo material. Por otro lado, también se estudió el comportamiento catalítico de NPs de Co-Fe Ox utilizando en la síntesis un estabilizador o surfactante (monómero de betaína) reportado por primera vez en esta tesis. Las NPs de Co-Fe Ox mostraron un potencial de oxidación a 1.23 V vs NHE (*Normal Hydrogen Electrode* por sus siglas en inglés) debido a la oxidación del agua. En general, todos los catalizadores resultaron ser activos en la WOR.

Palabras clave: Oxidación de agua, electrocatalizador, nanopartículas, hidrógeno, LDH.

Synthesis and Characterization of Catalysts Based on Transition Metals for the Water Oxidation Reaction

by

M. en C. Ricardo Valdez Castro

ABSTRACT

The discovery of new nanocatalysts to produce hydrogen through artificial photosynthesis approach has become important in the last years. Large hydrogen demands could be satisfied by splitting H_2O into pure elements. In this thesis, LDH nanomaterials were synthesized with nanosheets morphology based on Co-Ni and Co-Fe for their use in the water oxidation reaction. Based materials hydroxides were prepared by the precipitation method in a basic media. The results obtained by electronic microscopy indicated that the Co-Fe nanosheets are decorated with well-dispersed nanoparticles of Co-Fe OH over the surface, whereas the LDH based on Co-Ni only presented the characteristic nanosheets of the material. Moreover, the LDH materials were studied by several physicochemical techniques. The catalytic activity determined by cyclic voltammetry showed that the Co-Fe LDH catalyst exhibits lower overpotential (i.e., ~ 200 mV less, in aqueous 0.1 M phosphate buffer at $\text{pH} = 7$) than Co-Ni LDH, that means that the Co-Fe LDH catalyst is the most active. We attribute this behavior to a synergistic effect between the Co-Fe hydroxide NPs and Co-Fe LDH. Besides, in this thesis we also studied the catalytic behavior of Co-Fe Ox NPs using betaine as monomer for first time. The Co-Fe Ox NPs presented an onset potential at 1.23 V vs NHE due to water oxidation. In general, all the prepared catalysts in this thesis showed to be active in WOR.

Keywords: Water oxidation, electrocatalyst, nanoparticles, hydrogen, LDH.

1. INTRODUCCIÓN

El agua es el vehículo de la naturaleza.
— LEONARDO DA VINCI

El incremento en la demanda de energía a nivel mundial y el excesivo uso de combustibles *no renovables* principalmente los de origen fósil tales como: petróleo, gas natural, carbón, etc. continúan agudizando los problemas que provocan el calentamiento global.¹ Afortunadamente, el interés por reducir la dependencia hacia los combustibles fósiles y dar paso a la producción de energías limpias también se ha aumentado en los últimos años, como se muestra en la Figura 1. Debido a esta gran tendencia hacia un mayor uso de energías renovables, es necesario diseñar y desarrollar sistemas que nos permitan producir una mayor cantidad de energías de este tipo. Una manera prometedora de lograrlo es establecer una eficiente conversión de energía solar a energía química mediante la disociación del agua en oxígeno e hidrógeno ($\text{H}_2\text{O} + hv \rightarrow 1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2$), ya que la luz del sol y el agua son los recursos más abundantes y *renovables* presentes en el planeta. Esta disociación se lleva a cabo mediante dos medias reacciones, la primera es conocida como la reacción de oxidación de agua ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4e^-$) y la segunda que es la reacción de producción de hidrógeno ($4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2(\text{g})$)(HER, *Hydrogen Evolution Reaction* por sus siglas en inglés).^{2,3} El desafío en el diseño de un sistema eficiente para la disociación del agua radica en producir electrocatalizadores basados en metales abundantes para la WOR, que necesita la extracción de cuatro protones y cuatro electrones a partir de dos moléculas de agua, con la formación simultánea de oxígeno molecular (O_2), lo cual se logra solamente en múltiples etapas de transferencias de electrones y protones.⁴

Hoy en día, el proceso de oxidación de agua basado en el fenómeno de fotosíntesis artificial es considerado el cuello de botella en el desarrollo de nuevos sistemas para la producción eficiente de H_2 .^{5,6} Por otro lado, es bien sabido que la HER se lleva a cabo fácilmente con el uso de electrodos de platino metálico. Pero a consecuencia de su alto costo y baja disponibilidad, algunos grupos de investigación han dedicado muchos esfuerzos en diseñar, identificar y desarrollar catalizadores a base de materiales más abundantes en la corteza terrestre. Entre algunos catalizadores que se han reportado para llevar a cabo la reacción de HER están el MoS_2 ,^{7,8} WS_2 ,⁹ nanopartículas de MoS_2 soportadas en óxido de grafeno reducido (RGO) por *Reduced Graphene Oxide* del inglés,¹⁰

etc. Sin embargo, este trabajo se enfoca principalmente en electrocatalizadores que presentan morfología de nanohojas y nanopartículas para la reacción de oxidación de agua.

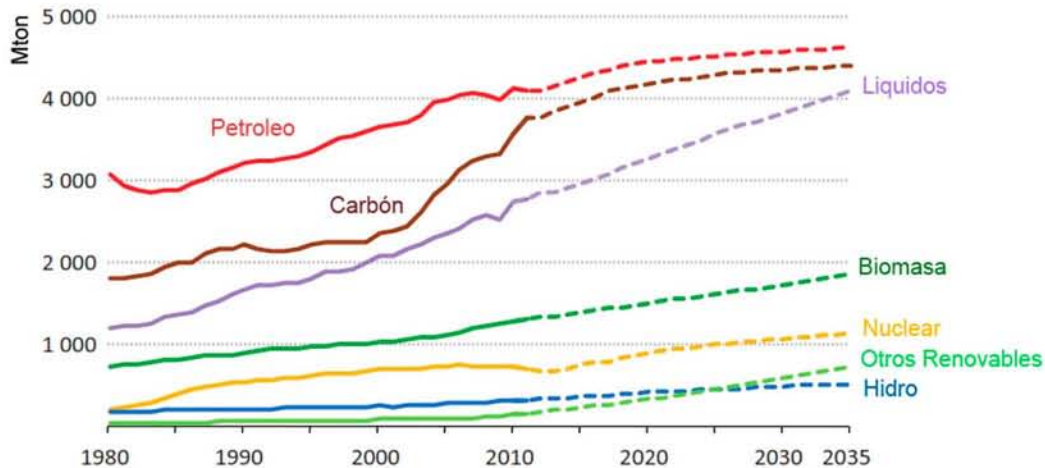


Figura 1: Proyecciones de la demanda global de energía hasta el año 2035. Datos extraídos de la Agencia Internacional de Energía del año 2013.

1.1. Fotosíntesis natural y artificial

La fotosíntesis natural produce la energía que sustenta la vida en nuestro planeta. Mediante el uso de la luz solar se reorganizan los enlaces del agua para formar hidrógeno y oxígeno; posteriormente el H_2 es combinado con el dióxido de carbono (CO_2) para producir carbohidratos y el oxígeno molecular que se libera al ambiente.¹¹ Los organismos que intervienen en el proceso de fotosíntesis son las plantas, algas verdes y cianobacterias. En el fotosistema II (FSII) se encuentra el complejo generador de oxígeno denominado OEC, por *oxygen-evolving complex* del inglés, el cual utiliza la energía solar para oxidar el agua en oxígeno molecular (O_2) y protones de hidrógeno que se utilizan posteriormente en la formación de los carbohidratos que ayudan en el crecimiento de las plantas (Figura 2).¹² Por otro lado, se ha determinado que el potencial para llevar a cabo la oxidación de agua en la naturaleza es de 0.82 V vs NHE.¹³ La energía proveniente de la luz es capturada por antenas de clorofila y carotenoides, la cual posteriormente se transfiere hacia enzimas en el FSII. Una vez que la energía está en este fotosistema, una separación de cargas convierte el P680 en $P680^+$, la cual es posteriormente reducida por un electrón originado a causa de la oxidación de agua. Por otro lado, tanto el H_2O que llega a la planta, como los H^+ y el O_2 generados son conducidos a través de los canales dentro de la membrana tilacoidal, ya que éstos deben atravesar regiones hidrofóbicas de las enzimas en su camino.

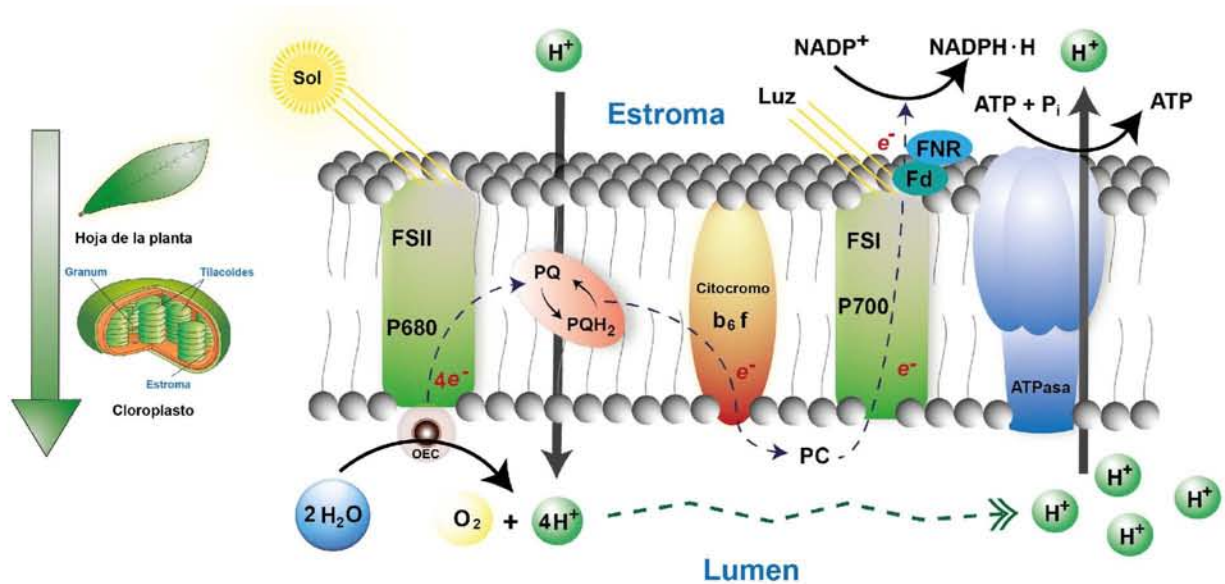


Figura 2: Esquema general del proceso de fotosíntesis natural. PQ: Plastoquinona, PC: Plastocianina, Fd: Ferredoxina, FNR: Ferredoxina NADP + reductasa, ATP: Adenosín trifosfato, Pi: Fosfato inorgánico y NADP: Nicotinamida adenina dinucleótido fosfato.

En la Figura 3 se muestra como la estructura del OEC está formada por cuatro átomos de manganeso, uno de calcio y cinco de oxígeno (Mn_4CaO_5) y iones cloruro.^{14,15} La característica más importante del OEC es la existencia de múltiples centros activos de los enlaces entre oxígeno y manganeso, los cuales se cree que son responsables de catalizar la reacción de oxidación de agua en la naturaleza. Además, se conoce que los iones de calcio y cloro son co-factores necesarios para estabilizar y completar el ciclo de la oxidación de H_2O .¹⁶ Se ha encontrado que la función del calcio dentro de la estructura del OEC es proveer sitios para adsorber moléculas de agua, así como manejar potenciales de óxido-reducción con su participación en la transferencia de protones. Mientras que la función que desempeñan los iones de cloro consiste en evitar la formación de enlaces entre los átomos, así como manejar la actividad que ocurre en y hacia los canales del OEC.

En los últimos años, el interés en la conversión directa de la energía solar en combustibles almacenables ha incrementado y como resultado de esto se han intensificado los esfuerzos en la investigación de la fotosíntesis artificial.¹⁷ Una exitosa imitación del proceso natural del almacenamiento de energía requiere la combinación de distintos procesos, en los cuales se incluye; el aprovechamiento de la luz solar mediante antenas, una efectiva transferencia de electrones y la reacción de oxidación de agua (producción de O_2), así como la reacción para producir combustibles. La naturaleza a través de billones de años ha desarrollado estrategias para utilizar

recursos del ambiente para promover y preservar la vida, es por eso que quizás nosotros podemos aprender a hacer lo mismo.¹⁸

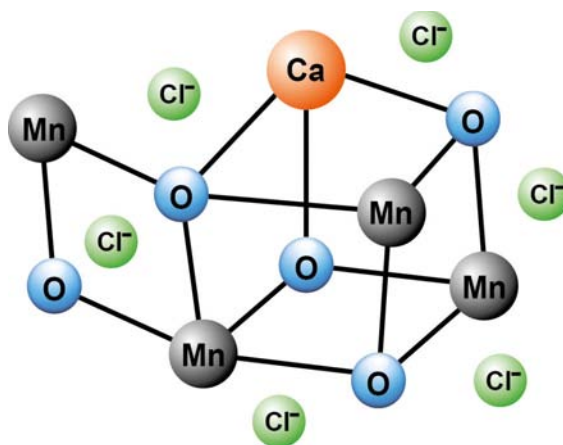


Figura 3: Complejo generador de oxígeno en el fotosistema II (OEC).

Como se mencionó anteriormente, es un fuerte desafío obtener combustibles limpios mediante el enfoque de fotosíntesis artificial. Por tal razón, el diseño y utilización de celdas foto-electroquímicas como la que se presenta en el esquema de la Figura 4 muestra un paso importante hacia la realización de este objetivo. Se ha propuesto que dicha celda debería utilizar la luz del sol para disociar el agua en H_2 y O_2 en estado gaseoso.¹⁹ Generalmente, el sistema está constituido por un electrólito en solución acuosa que está en contacto directo con dos electrodos. El **ánodo** que se encuentra en el lado izquierdo de la Figura 4 está formado por nanopartículas de TiO_2 depositadas sobre un vidrio conductor, este vidrio normalmente elaborado a partir de ITO (*Indium Tin Oxide* por sus siglas del inglés) o FTO (*Flourine Tin Oxide* por sus siglas del inglés). Por otro lado, la energía proveniente de la luz solar que capta el TiO_2 se transfiere al vidrio conductor ITO, la cual es utilizada para disociar dos moléculas de agua en O_2 , cuatro H^+ y cuatro electrones mediante la reacción de oxidación de agua, los cuales finalmente se conducen hacia el electrodo de platino (**cátodo**), para reducir a los protones de hidrógeno (H^+) y así obtener el H_2 en estado gaseoso. La membrana en el centro está generalmente compuesta de Nafión[®] con un espesor de varias micras compuesta a base de flúor y terminaciones de SO_3H en su estructura. Este tipo de membranas presentan excelentes propiedades mecánicas y térmicas, pero los principales atractivos de su amplia utilización son que únicamente permiten el paso a los protones entre sus poros y no a los aniones ni electrones, además de su alta permeabilidad al agua.

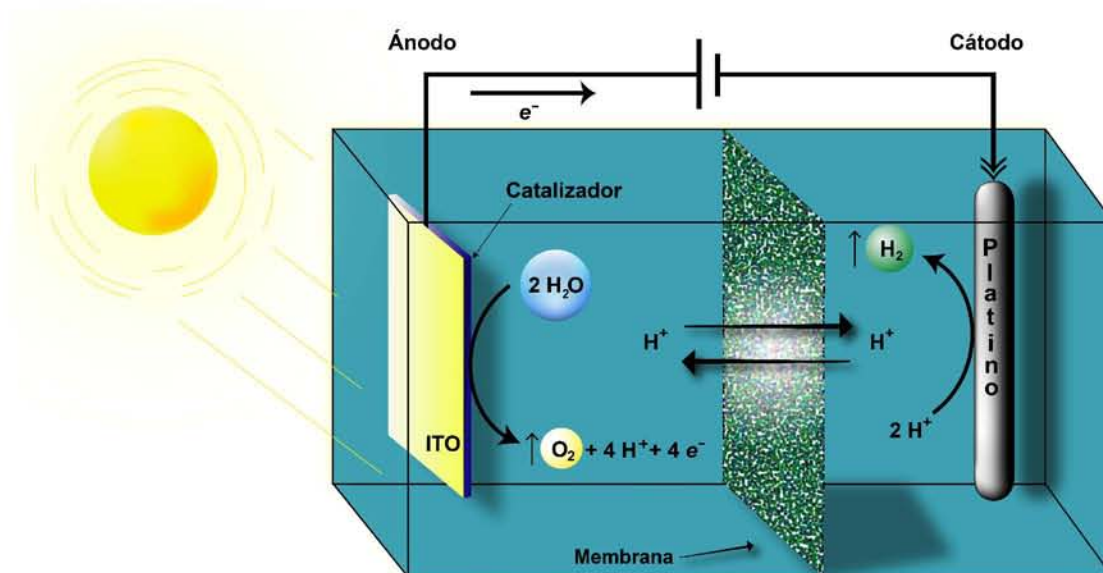


Figura 4: Celda foto-electroquímica para disociar agua en 2 H₂ y O₂.

Al hablar de fotosíntesis artificial no podemos dejar de lado la reacción de reducción de dióxido de carbono, ya que es tan importante como la oxidación de agua y la producción de hidrógeno. El CO₂ es el gas más abundante liberado tanto por los procesos artificiales como naturales que ocasiona el efecto invernadero, también es indispensable para el crecimiento de las plantas, así como materia prima para muchos procesos industriales.^{20,21} En un escenario ideal, la generación de este gas debería estar en proporción con el que se consume, para así mantener en equilibrio sus niveles en el ambiente. Desafortunadamente, con el incremento en las actividades industriales que producen grandes cantidades de CO₂, llevan a un desequilibrio en la cantidad de este compuesto en la atmósfera, agravando así el problema del calentamiento global. Por lo que, una reducción de la producción de este gas y/o la conversión de éste en materiales útiles es crítico para la preservación del ambiente. Una de las tecnologías propuestas es capturarlo para convertirlo en combustibles de bajo contenido en carbono como metanol (CH₃OH), etanol (CH₃CH₂OH), metano (CH₄), etc.²²⁻²⁴

1.2. Principales usos del hidrógeno

La producción global de hidrógeno es de 65 millones de toneladas por año, según las estadísticas de la Agencia Internacional de Energía.¹ El 96 % de esta producción se obtiene a partir de combustibles fósiles y solamente el 4 % mediante electrólisis del agua. La producción

de H_2 a partir de combustibles fósiles ocasiona menores daños al ambiente que el uso directo de estos combustibles. Sin embargo, mediante la producción de H_2 a partir de agua la emisión de contaminantes se reduciría a cero. Por otro lado, es bien sabido que se utilizan grandes cantidades de hidrógeno en la producción de amoníaco (NH_3), en la industria metalúrgica (usado en la obtención de metales provenientes de los minerales), y en la conversión de fracciones pesadas de petróleo en combustibles como la gasolina, diésel, etc. En la Figura 5 (a) se muestra un automóvil abasteciéndose de H_2 , el cual utiliza una celda de combustible para generar la corriente eléctrica que lo hace funcionar, además se muestra el esquema básico de una celda de combustible que funciona a base de H_2 . Dicha celda generará electricidad mientras se le suministre su fuente de energía (H_2) y un oxidante (O_2), como se observa en el esquema de la Figura 5 (b). Existen diferentes tipos de celdas de combustible, pero el funcionamiento es básicamente el mismo; el hidrógeno entra en contacto con un electrodo que lo hace disociarse en protones y electrones ($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$), estos H^+ migran a través de una membrana para reaccionar con electrones y el O_2 proveniente del aire en el cátodo ($4H^+ + 4e^- + O_2 \rightarrow 2H_2O$) y así producir vapor de agua como único subproducto de la reacción, lo que finalmente hace a este sistema amigable al planeta.

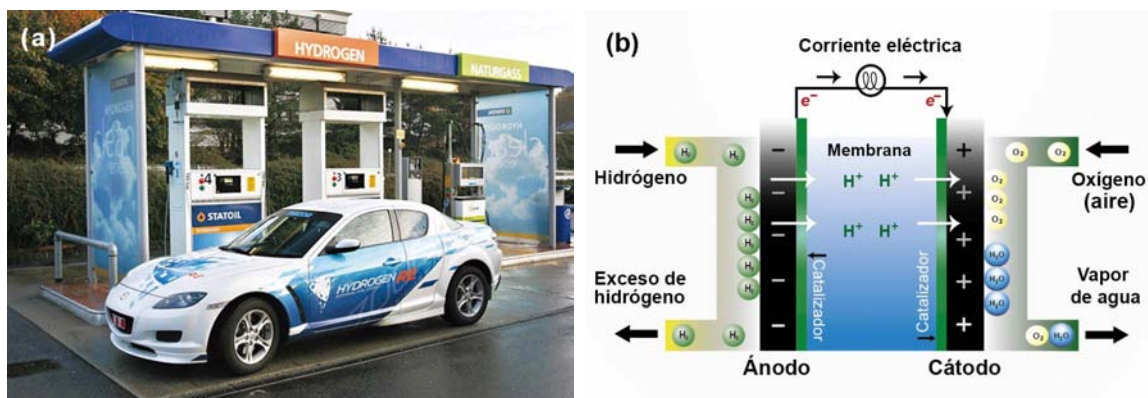


Figura 5: (a) Automóvil con celda de combustible a base de H_2 . (b) Esquema de una celda de combustible a base de H_2 .

1.3. Clasificación de catalizadores para la WOR

Los catalizadores para reacción de oxidación de agua se dividen en homogéneos (cuando el catalizador trabaja en la misma fase donde ocurre la reacción) y heterogéneos (si el catalizador trabaja en una fase diferente). Por otra parte, dependiendo de si el proceso catalítico se acelera

mediante iluminación, en este caso los catalizadores pueden ser agrupados en varias categorías; electrocatalizador (no foto-estimulado), fotocatalizador o una combinación de ambos (es decir, foto-electrocatalizador). Un electrocatalizador facilita la transferencia de electrones entre el electrodo y el electrólito y/o proporciona la formación de un producto intermedio en una media reacción. Entre algunos electrocatalizadores que pueden llevar a cabo la WOR están las NPs de óxido de rutenio (RuO_2) y óxido de iridio (IrO_2),²⁵ u homogéneos en forma de complejos moleculares de rutenio y otros metales preciosos, que han surgido por la inspiración en la fotosíntesis natural.^{26–28} En un proceso solamente fotocatalítico, la actividad catalítica dependerá de la capacidad del catalizador para crear y separar “pares de electrones–huecos” por la absorción de luz. Una vez que el electrón y el hueco se separan, éstos pueden reducir y oxidar el agua, respectivamente. En un fotocatalizador, es importante que el ancho de banda prohibida *band gap* sea pequeño, es decir, entre más pequeño sea el *band gap*, el semiconductor puede absorber una longitud de onda mayor. Entonces, el ancho de banda prohibida deberá tener un valor óptimo, de tal manera que sea capaz de producir “pares de electrones–huecos” con suficiente energía para disociar el agua.²⁹

En esta tesis se sintetizaron compuestos Co-(Ni y Fe) LDH con morfología de nanohojas por el método de precipitación. La actividad catalítica de estos materiales se comparó con la de sus respectivos monometálicos (Co(OH)_2 , Ni(OH)_2 y Fe(OH)_3). Por otro lado, se prepararon NPs de Co-Fe estabilizadas por primera vez con el monómero de betaína ($\text{C}_5\text{O}_2\text{NH}_{11}$), con la finalidad de ser utilizadas en la WOR. Las propiedades de mayor importancia de los materiales se estudiaron mediante las técnicas de difracción de rayos-X (XRD, por *X-ray Diffraction* del inglés), microscopía electrónica de transmisión (TEM, *Transmission Electronic Microscopy* del inglés) a baja y alta resolución (HRTEM, por *High Resolution TEM* del inglés), campo oscuro de gran ángulo (HAADF, por *High-Angle Annular Dark-Field* del inglés), espectroscopía de rayos-X por dispersión de energía (EDX, por *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* del inglés), espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR, por *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* del inglés) adsorción–desorción de N_2 , espectroscopía de emisión atómica acoplada inductivamente por plasma (ICP-AES, *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy* del inglés), calorimetría diferencial de barrido (DSC, por *Differential Scanning Calorimetry* del inglés) y microscopía electrónica de barrido (SEM, por *Scanning Electronic Microscopy* del inglés).

1.4. Hipótesis

Los hidróxidos de doble capa y nanopartículas a base de cobalto pueden ser capaces de mejorar la actividad catalítica de la reacción de oxidación de agua a un pH neutro en función de su morfología. A su vez, la incorporación de un segundo metal al cobalto pudiera favorecer la actividad electrocatalítica de la reacción.

1.5. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nanomateriales a base de metales de transición (cobalto, níquel y hierro) que desempeñen la función de electrocatalizadores para la reacción de oxidación de agua, y así producir hidrógeno a partir de agua.

1.6. Objetivos específicos

- Establecer un método de síntesis para obtener hidróxidos de doble capa con morfología de nanohojas.
- Sintetizar nanopartículas a base de cobalto, hierro y níquel.
- Realizar la caracterización fisicoquímica de los materiales sintetizados con el uso de las técnicas de XRD, TEM, adsorción-desorción de N_2 , ICP-AES y FT-IR.
- Realizar la caracterización electrocatalítica de los materiales preparados mediante la técnica de voltametría cíclica.
- Comparar la actividad catalítica de los materiales en la reacción de oxidación del agua con los reportados en la literatura actualmente.

2. ANTECEDENTES

La sencillez es la clave de la verdadera elegancia.
— COCO CHANEL

Esta bien establecido que entre los electrocatalizadores más eficientes para la WOR se encuentran aquéllos basados en metales preciosos como; PtO_2 ,³⁰ RuO_2 ,³¹ y IrO_2 .³² Sin embargo, el alto costo y la escasez de estos óxidos dificultan su aplicación a gran escala. En los electroli-zadores o celdas comerciales se utiliza principalmente el óxido de níquel (NiO) como electroca-talizador, pero este compuesto presenta baja actividad catalítica y requiere un sobrepotencial relativamente alto (>600 mV) para llevar a cabo la reacción a velocidades consideradas, incluso a altos valores de pH.³³ En la actualidad, han sido reportados catalizadores basados en cobalto a causa de su alto potencial de oxidación de 1.82 eV, (el **potencial de oxidación** es la capacidad que tiene un material para ganar o arrancar electrones a otro en un ambiente determinado) lo que podría favorecer a que se lleven a cabo las reacciones que involucran una oxidación. Desde el descubrimiento de la separación fotocatalítica del agua en 1972,³⁴ se han investigado una variedad de materiales como foto-electrocatalizadores para la WOR. Por ejemplo, el óxido de titanio (TiO_2) ha mostrado buena estabilidad y alta actividad fotocatalítica en la presencia de luz ultravioleta. Igualmente, muchos semiconductores con pequeños *band gap* también han sido reportados, como; Fe_2O_3 ,³⁵ WO_3 ,³⁶ BiVO_4 ,³⁷ etc.

Entre otros factores que determinan la actividad catalítica de un material en un sistema electro-químico, la morfología ofrece información sobre el número de sitios activos disponibles para que se lleve a cabo la reacción. La característica anterior y las propiedades intrínsecas del material especifican si es catalíticamente activo o no.^{38, 39}

2.1. El dímero azul como catalizador para oxidar el agua

En 1982, Meyer *et al.* de la universidad de Carolina del Norte en Chapell Hill reportaron un complejo organometálico a base de rutenio $[(\text{byp})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Ru}^{\text{III}}(\mu\text{-O})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})(\text{byp})_2]^{4+}$ como catalizador para la WOR, conocido años después como *Dímero azul* debido a sus características y color.²⁶ Este descubrimiento llamó la atención de varios grupos de investigación, ya que el catalizador de rutenio superaba el bajo desempeño de los catalizadores a base de manganeso

conocidos hasta esa fecha. Además, fue la primera prueba de que un compuesto molecular dinuclear podría producir dos electrones y dos protones por cada centro metálico, para lograr con esto una efectiva formación de cuatro electrones y cuatro protones en la WOR. El dímero azul se mantuvo por mucho tiempo como el único catalizador molecular capaz de oxidar el agua con la ayuda de un oxidante químico (Ce^{IV} , $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$). Sin embargo, en el artículo de Meyer también se mencionó que la actividad catalítica se pierde conforme aumenta el tiempo de reacción, al parecer debido a una ruptura en la estructura dimérica. La Figura 6 muestra la estructura molecular del complejo organometálico que reportó el profesor Meyer y colaboradores.

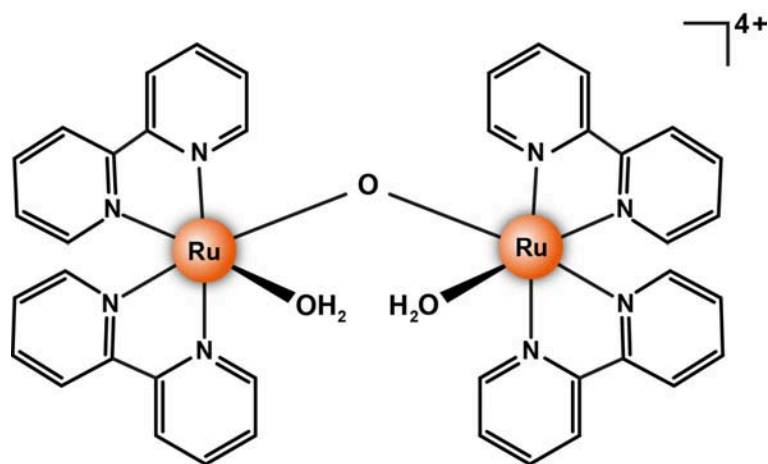


Figura 6: Complejo organometálico con la habilidad de oxidar el agua, conocido como *Dímero Azul*.

Inspirados en la estructura molecular que presenta el OEC mostrado en la Figura 3 (que simula un cubo deformado) se han estudiado una variedad de complejos organometálicos tratando de imitar su posible configuración. Entre los catalizadores más conocidos y eficientes que se han reportado con el fin de reproducir las propiedades estructurales y catalíticas que presenta el complejo Mn_4CaO_5 en la naturaleza, están los complejos moleculares de Mn_3Ca , Mn_3CaO_4 y Co_4O_4 .⁴⁰⁻⁴² La estabilidad de estos complejos organometálicos no es muy favorable, debido a que las severas condiciones de reacción (medio ácido o básico) llevan a la ruptura de los ligandos que protegen a los centros metálicos, lo que conduce finalmente a la desactivación de los catalizadores. Sin embargo, se están investigando diferentes mecanismos de reacción para este tipo de materiales. Lo que podría dar indicios para el diseño de nuevos materiales con un mejor comportamiento catalítico en esta reacción de gran interés. A pesar del gran avance en este campo de investigación, aún no ha sido posible sintetizar un complejo organometálico con una estructura idéntica al OEC.

2.2. Hidróxidos de doble capa para la WOR

En la actualidad, el interés por sintetizar LDHs para la reacción de oxidación de agua esta en aumento. Los compuestos LDHs tienen una forma como $[M^{2+}_{(1-x)} M^{3+}_{(x)}(OH)_2]^{x+} (A^{n-})_{(x/n)} \cdot mH_2O$, donde M^{2+} y M^{3+} son los cationes divalentes y trivalentes que están ocupando la posición central de un octahedro en las capas del hidróxido y A^{n-} se refiere a los aniones que están localizados entre las capas, balanceando las cargas positivas del compuesto.⁴³ A este tipo de compuestos también se les conoce en la literatura como hidrotalcitas. En muchos casos, el tipo de estructura en forma de hojas se obtiene en un medio básico ($pH \geq 9$). Además, cuando no se utiliza una atmósfera controlada durante la síntesis se forman iones de carbonato entre las capas, debido al CO_2 proveniente del ambiente. Entonces, si se pretende evitar la formación de iones de carbonato se utiliza una atmósfera de N_2 . En la Figura 7 se muestra el tipo de estructura que presentan los LDHs.⁴⁴ Por otro lado, es conveniente tener un espacio amplio entre las capas de estos materiales para que las moléculas que interaccionan con el material tengan buena accesibilidad a los sitios activos dentro del catalizador para llevar a cabo la reacción eficientemente.

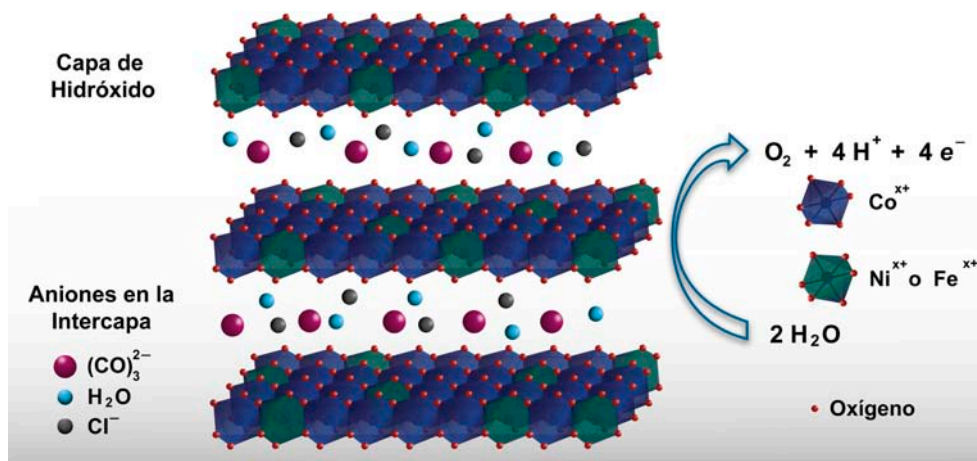


Figura 7: Esquema del tipo de estructura que forman los hidróxidos de doble capa a base de Co-(Ni y Fe) LDH.⁴⁴

Cabe mencionar que existe escasa información sobre las propiedades catalíticas y de el efecto de la morfología que presentan los electro- y foto- catalizadores con una estructura LDH para la reacción de oxidación de agua. De hecho, en el mejor de nuestro conocimiento, no se han realizado estudios cinéticos para establecer un mecanismo de reacción sobre este tipo de compuestos. Algunas contribuciones relevantes se han reportado en los últimos años.

En 2013 se reportó un fotocatalizador con morfología de nanohojas de Ni-Ti LDH ancladas sobre RGO, en donde se estudiaron diferentes relaciones molares de Ni-Ti y se encontró que la relación de Ni/Ti más favorable fue de 4:1. La Figura 8 (a) muestra una micrografía de HRTEM de una amplificación de la micrografía del inciso (b). En la Figura 8 (b) se aprecia como las hojas de RGO tienen anclado el LDH. Finalmente, en la Figura 8 (c) se presentan las velocidades de reacción de los diferentes compuestos de Ni-Ti que se analizaron en la WOR, siendo el catalizador de Ni-Ti LDH con 2% peso de RGO el más activo en su estudio. Este fotocatalizador presentó una velocidad de producción de oxígeno de $2 \text{ mmoles}\cdot\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$ bajo luz visible, con el uso de nitrato de plata (AgNO_3) como agente de sacrificio, el cual interacciona con los electrones fotogenerados y deja huecos para oxidar el agua.⁴⁵

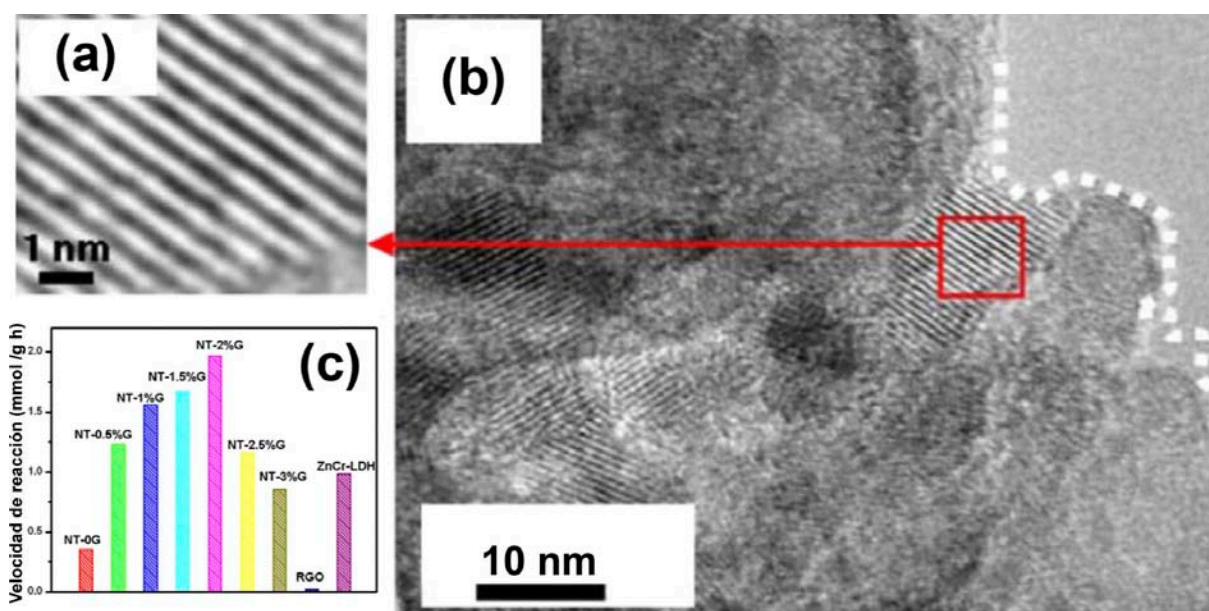


Figura 8: (a) Micrografía de HRTEM para el catalizador de Ni-Ti LDH anclado sobre 2% peso de RGO. (b) Micrografía de TEM para la muestra más activa. (c) Velocidades de reacción para todas las muestras analizadas.⁴⁵

En el mismo año se reportó un electrocatalizador de Co-Ni LDH con morfología de *core-shell* en forma de *platelets* hexagonales, como se muestra en el recuadro de la Figura 9 (a), el cual fue capaz de oxidar el agua a un pH neutro en una solución de fosfato. Sin embargo, el compuesto se obtuvo con impurezas de $\text{Co}(\text{OH})_3$, lo que dificultó atribuirle la actividad catalítica solamente al LDH. Las mediciones electrocatalíticas se realizaron después de depositar varias capas del compuesto preparado sobre un electrodo de FTO (área = 4 cm^2). Se encontró que la actividad catalítica aumenta conforme se depositan un mayor número de capas del material sobre el

electrodo de trabajo, por lo anterior, el experimento con más capas (8 capas) presentó una densidad de corriente de $\sim 3.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 1.8 V vs NHE, mientras que el experimento con menos capas (1 capa) presentó $\sim 1.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y el electrocatalizador exhibió un sobrepotencial de $\sim 620 \text{ mV}$.⁴⁶

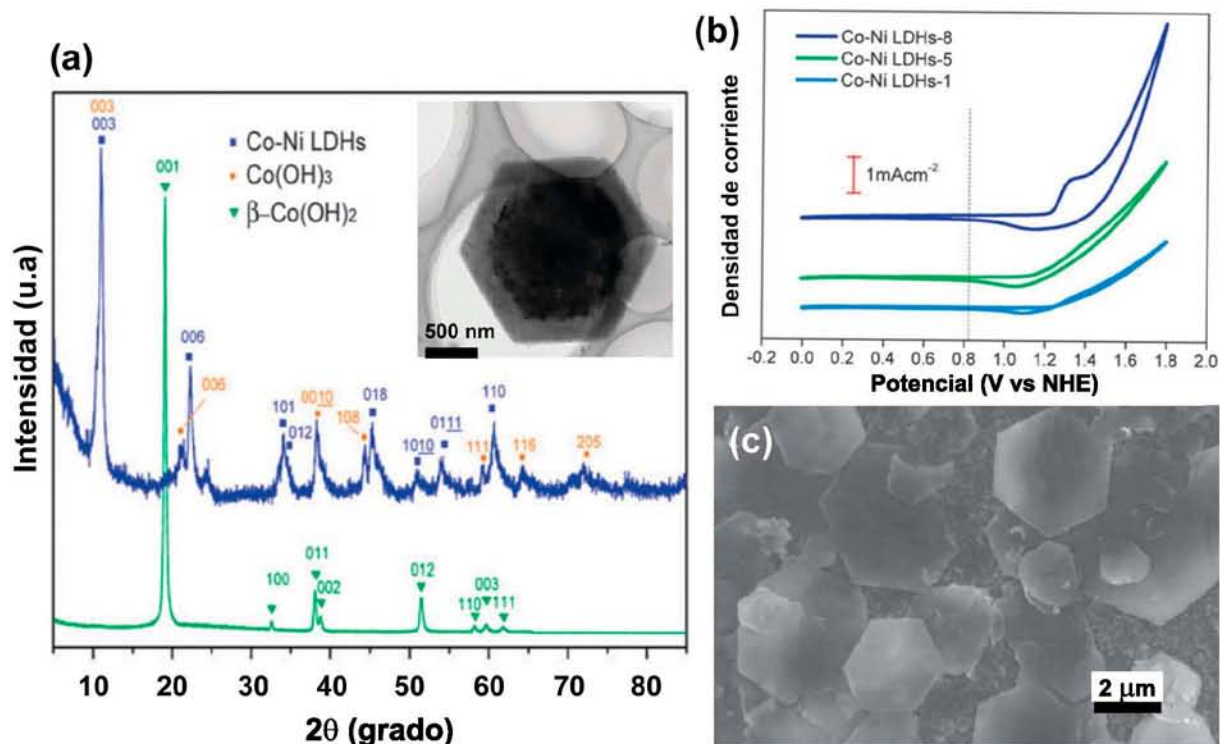


Figura 9: (a) Patrón de XRD de los compuestos preparados. (b) Mediciones de voltametría cíclica para el mismo compuesto con diferente carga de catalizador. (c) Micrografía de HRTEM para Co-Ni LDH con morfología hexagonal de diferentes tamaños.⁴⁶

En 2014 Zou *et al.* reportaron un electrocatalizador de Zn-Co LDH con la habilidad de llevar a cabo la WOR. Además, se analizaron los compuestos monometálicos en forma de hidróxido y óxido (es decir, Zn-OH, Co-OH, ZnO y Co₃O₄). La Figura 10 muestra las mediciones electrocatalíticas de los materiales y el patrón de XRD del material LDH que se obtuvo. Las mediciones electrocatalíticas se realizaron con un electrodo de trabajo a base de carbono vítreo, en una solución de hidróxido de potasio (KOH) con una concentración 0.1 M a un pH = 13. Los resultados de la actividad catalítica que se muestran en la Figura 10 (a) indican que el catalizador basado en LDH presentó un sobrepotencial de $\sim 340 \text{ mV}$ y exhibió una densidad de corriente de $\sim 28 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 1.2 V vs NHE al utilizar 0.28 mg/cm² de masa del catalizador sobre el electrodo de trabajo. Además, los resultados de voltametría lineal (un barrido en el potencial solamente en la dirección positiva) indicaron que el Zn-Co LDH presentó $\sim 100 \text{ mV}$

menos en el sobrepotencial que los basados en cobalto (Co-OH y Co_3O_4). Por otro lado, la Figura 10 (b) muestra que el patrón de XRD presenta los planos correspondientes y de baja intensidad de una estructura del tipo LDH, en este caso del Zn-Co LDH. Los resultados sugieren el diseño de otros electrocatalizadores bimetálicos o multi-metálicos basado en materiales abundantes en la corteza terrestre para aplicaciones tanto en catálisis como en electrocatálisis.⁴⁷

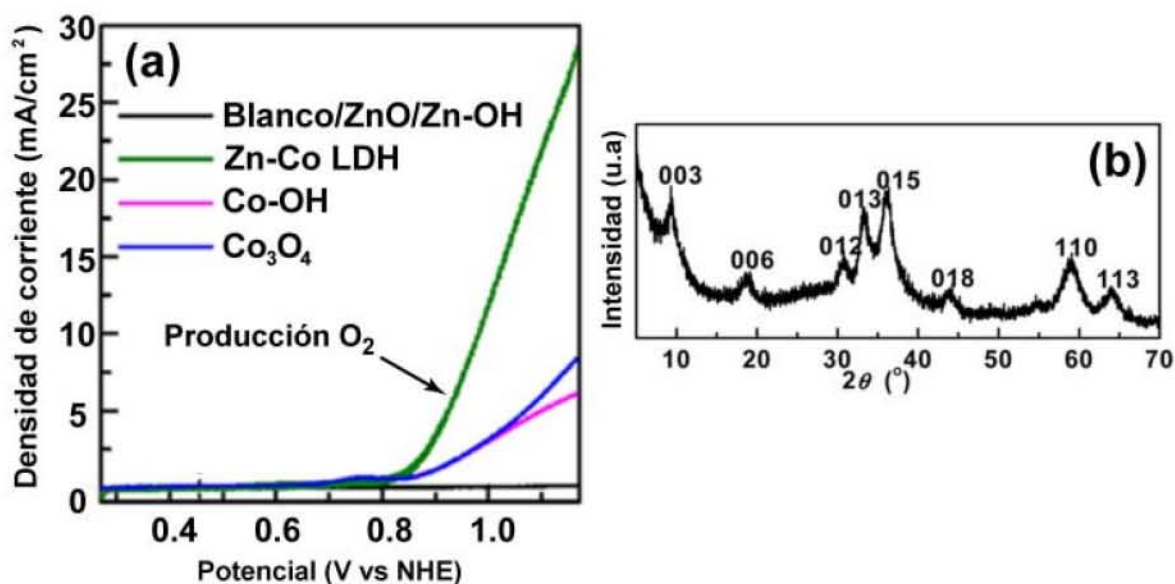


Figura 10: (a) Mediciones electrocatalíticas por voltametría lineal de los materiales. (b) Patrón de XRD correspondiente a Co-Zn LDH.⁴⁷

Durante el mismo año Kim *et al.* publicaron un estudio sobre varios fotocatalizadores a base de Co-Fe LDH con diferentes relaciones atómicas y se encontró que la actividad catalítica se incrementa en proporción a la cantidad de hierro presente en el material. En la Figura 11 (a) se presenta el comportamiento catalítico de los fotocatalizadores bajo luz visible, en donde se aprecia como el CFL2 produce $45 \mu\text{moles}$ de O_2 después de 3 hs de reacción. El catalizador LDH con mayor cantidad de hierro (CFL2) fue el más activo para la reacción de oxidación de agua, debido a que se producen un mayor número de enlaces de oxígeno entre hierro y cobalto (Co-O-Fe), los cuales son responsables de evitar la rápida recombinación de electrones y huecos. Además, el material presenta una alta cristalinidad como se observa en la micrografía de HRTEM en la Figura 11 (b). En el artículo se menciona que el material CFL2 exhibió una mayor absorción de luz que los demás compuestos. Las medidas de actividad catalítica se llevaron a cabo con el uso de AgNO_3 como oxidante químico.⁴⁸

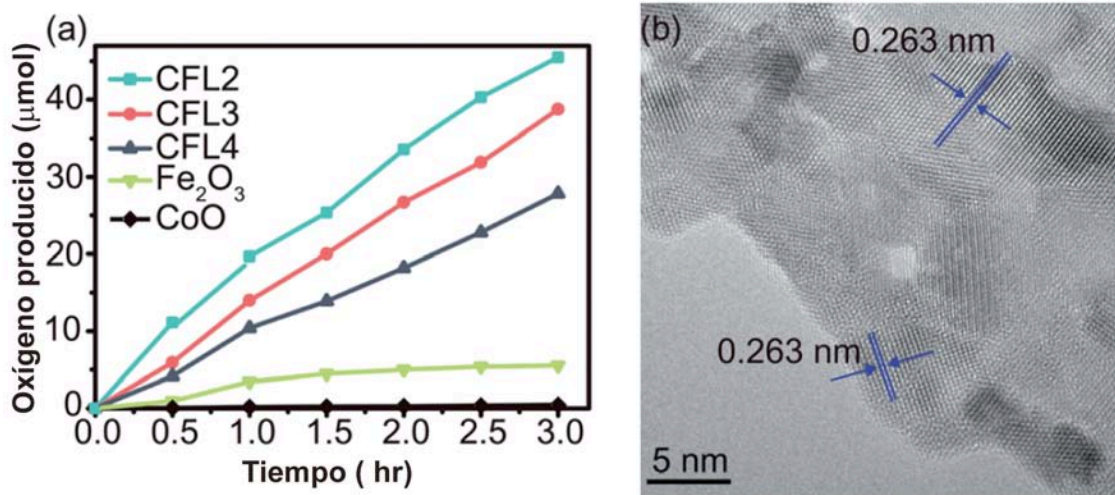


Figura 11: (a) Mediciones de actividad catalítica. (b) Micrografía de HRTEM para Co-Fe LDH.⁴⁸

Por otro lado, en 2014 Li *et al.* reportaron un electrocatalizador basado en Co-Zn LDH que se electrodepositó sobre una placa de níquel como se observa en la Figura 12. Por este método de síntesis se obtiene una morfología más homogénea que por métodos químicos (ver la micrografía en la Figura 12 (b)). Sin embargo, la cantidad de catalizador que se obtiene es apenas suficiente para realizar su caracterización por técnicas de laboratorio. En la figura 12 (a) se presentan los resultados de las mediciones de voltametría lineal para diferentes electrocatalizadores, siendo el catalizador Co-Zn LDH-180 el que presenta un mejor comportamiento catalítico que el bien conocido electrocatalizador Co_3O_4 .⁴⁹

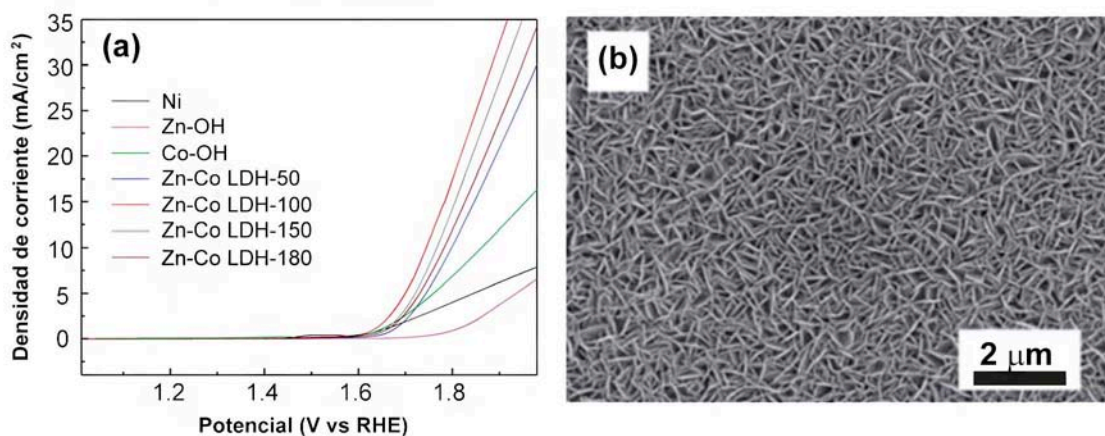


Figura 12: (a) Voltamperogramas correspondientes a los diferentes electrocatalizadores. (b) Micrografía de SEM correspondiente a Co-Zn LDH.⁴⁹

Un estudio más reciente, mostró que al dopar un electrocatalizador a base de Ni-Fe LDH con puntos cuánticos de carbono (CQDs, *Carbon Quantum Dots* del inglés) se reduce el so-

brepotencial que presenta el electrocatalizador en la WOR. La Figura 13 muestra un par de micrografías de TEM, en el inciso (a) se observa como el material tiene morfología de nanohojas, mientras que en la micrografía en el inciso (b) se aprecia como los CQDs de un tamaño promedio de ~ 5 nm se encuentran depositados sobre la superficie del hidróxido de doble capa. El catalizador dopado con los CQDs presentó un sobrepotencial (~ 200 eV) menor que el material sin dopar. En el inciso (c) de la Figura 13 se presenta las mediciones electrocatalíticas realizadas mediante voltametría lineal a un pH de 13 en una solución 1 M de KOH. Es importante mencionar que la densidad de corriente producida por el Ni-Fe LDH dopado con CQDs fue de ~ 30 mA \cdot cm $^{-2}$ a un potencial de 1.53 V vs RHE (*Reversible Hydrogen Electrode* por sus siglas en inglés). Además, la actividad catalítica del LDH dopado se comparó con el material sin dopar y con un compuesto comercial (20% Pt/C) que se sabe cataliza la reacción.⁵⁰

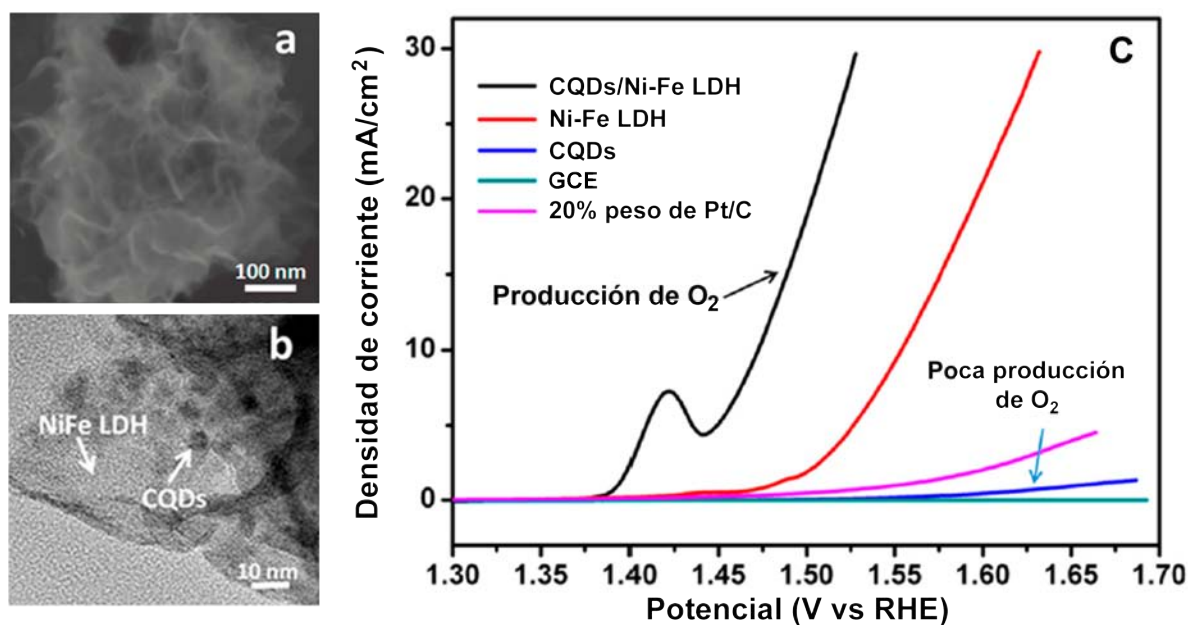


Figura 13: (a) Micrografía de TEM donde se observa la morfología de hojas correspondiente a Ni-Fe LDH. (b) Micrografía de HRTEM del compuesto LDH. (c) Voltamperogramas de los diferentes catalizadores.⁵⁰

2.3. La hoja artificial de Nocera

Es esencial mencionar la elaboración de un sistema completo para lograr la disociación del agua. A consecuencia de esto, el grupo de investigación del Dr. Nocera en el *Massachusetts Institute of Technology* desarrolló un sistema en donde se utilizan catalizadores para la oxida-

ción de agua y la producción de hidrógeno, así como el uso de una celda solar. El sistema fue capaz de disociar el agua mediante la absorción de luz solar. La Figura 14 muestra un esquema del sistema propuesto por estos autores. Sin embargo, la eficiencia no es muy alta y continua siendo un fuerte desafío el diseñar catalizadores más eficientes y estables para la reacción, que finalmente puedan ser aplicados en sistemas a escala industrial.⁵¹

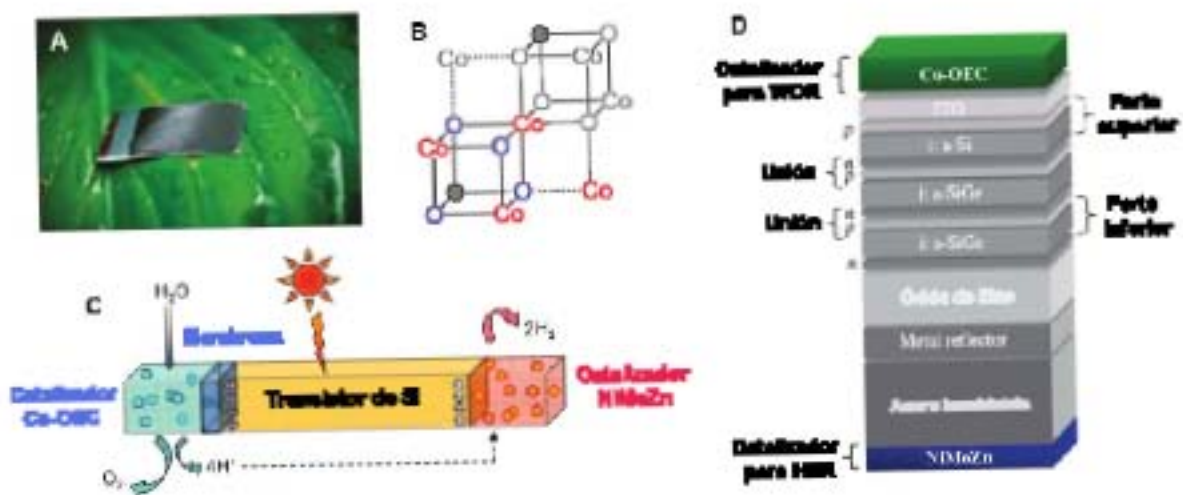


Figura 14: La hoja artificial de Nocera.⁵¹

Como se mencionó en este trabajo, la reacción de oxidación de agua puede ser catalizada eficientemente con nanopartículas de los óxidos de RuO_2 e IrO_2 ,⁵²⁻⁵⁴. Sin embargo, el interés por diseñar y producir catalizadores para la WOR basados en materiales abundantes en la corteza terrestre, como Co_3O_4 ^{55,56} y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ⁵⁷ ha incrementado en los últimos años. Por otro lado, se encontró que la actividad catalítica para la reacción de oxidación de agua se incrementa proporcionalmente conforme aumenta el área superficial del catalizador.^{25,58}

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Mide lo que sea medible y haz medible lo que no lo sea.
— GALILEO GALILEI

3.1. Reactivos utilizados en la síntesis de los materiales

El cloruro de cobalto (II) hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.1 %) fue comprado en J. T. Baker, el cloruro de níquel hidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99.9 %), el acetato de cobalto tetrahidratado ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y el acetato de hierro tetrahidratado ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) fueron obtenidos de Aldrich. El amoníaco (NH_3 , concentración 7N) fue adquirido en Acros Organics. El etanol y la acetona fueron de grado analítico suministrados por Fisher. Es importante mencionar que todos los reactivos se utilizaron sin ningún tratamiento posterior de purificación. El agua mili-Q presentó una resistencia de $18 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^{-3}$.

3.2. Procedimientos de síntesis de los materiales

3.2.1. Síntesis de hidróxidos de doble capa basados en Co-(Ni y Fe)

Síntesis de Co–Ni LDH con morfología de nanohojas: Se calentaron 92 mL de etanol a 45°C en un matraz bola de 250 mL. Entonces 4 mmoles de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 4 mmoles de $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, se disolvieron cada uno en 8 mL de agua mili-Q y luego se agregaron al etanol. La temperatura de la solución se mantuvo a 45°C por un intervalo de 10 minutos y entonces se agregaron 20 mL de NH_3 . Entonces, la temperatura se incrementó a 80° y se mantuvo a esa temperatura durante las siguientes 3 horas. Posteriormente a la formación de los hidróxidos, el producto se lavó dos veces con agua y una vez más con acetona. El precipitado se recuperó mediante centrifugación a 3400 rpm (revoluciones por minuto) a temperatura ambiente. Finalmente, el producto que presentó un color verde se dejó secando toda la noche en un vial bajo condiciones de vacío y luego se almacenó en atmósfera de N_2 para su posterior uso. En la Figura 15 se muestra un esquema general del procedimiento de síntesis para los hidróxidos de doble capa de este trabajo.



Figura 15: Esquema del método de síntesis de los LDHs basados en Co-(Ni y Fe).

Síntesis de Co-Fe LDH con morfología de nanohojas decoradas con Co-Fe NPs:

Se calentaron 46 mL de etanol a 45°C en un matraz de 250 mL. Posteriormente, se agregaron 2 mmoles de $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 2 mmoles de $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, cada uno disuelto en 4 mL de agua desionizada. La temperatura de la solución se mantuvo a 45°C por un intervalo de 10 minutos y entonces se agregaron 10 mL de NH_3 . Entonces, la temperatura se incrementó a 80° y se mantuvo a esa temperatura durante 3 horas. Luego de la formación de los hidróxidos, se realizó un lavado al producto con acetona y agua. El producto se recuperó mediante centrifugación a 3400 rpm a temperatura ambiente. Finalmente, el producto se dejó secando toda la noche en un vial bajo condiciones de vacío y luego se almacenó bajo atmósfera de N_2 para su posterior uso.

Los materiales monometálicos se prepararon siguiendo el mismo procedimiento y relación de cantidades molares que en la síntesis de los hidróxidos de doble capa, a excepción de que solo se utilizó una sal precursora.

3.2.2. Síntesis de NPs de Co-Fe estabilizadas con betaína (Co-Fe Ox)

En una síntesis general, se disolvieron 3 mmoles de NaOH en 30 mL de agua mili-Q. Después de que el NaOH se disolvió completamente, se agregaron 30 mL de betaína a una concentración 0.1 M. La solución se desgasificó con N_2 por 10 minutos y se agregaron simultáneamente los precursores ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ disueltos cada uno en 10 mL de agua ultrapura (Milli-Q)), y se agitó la solución por 10 minutos. La temperatura se incrementó a 60°C y se mantuvo a esa temperatura durante 5 horas en atmósfera de N_2 . Al agregarse el precursor de

cobalto la solución transparente se tornó azul y al agregar el hierro el color cambió a amarillo oscuro y finalmente a color café, el pH inicial de la reacción fue de 12. Una vez concluidas las 5 horas de reacción, la solución se dejó en reposo toda la noche. Posteriormente, el material fue recuperado mediante centrifugación y lavado con agua/metanol (2:1) hasta que el residuo alcanzó un pH neutro. El precipitado se redispersó en 5 mL de metanol, y luego el solvente se evaporó con el rotavapor. Finalmente, el producto se secó bajo condiciones de vacío durante toda la noche y se almacenó en un vial con atmósfera inerte. En la Figura 16 se muestra un esquema del procedimiento de la reacción.

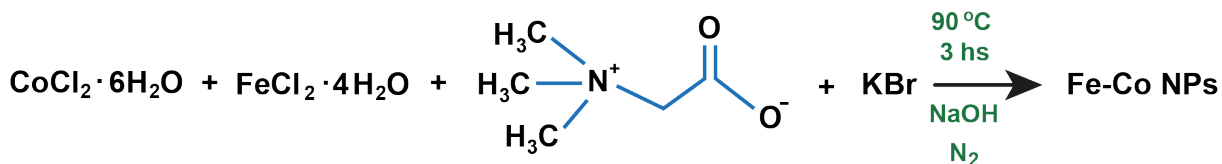


Figura 16: Esquema del método de síntesis de las NPs de Co-Fe estabilizadas con betaína.

3.3. Caracterización fisicoquímica de los materiales

Con el fin de determinar la fases cristalinas de los materiales sintetizados, se realizaron mediciones por XRD en polvo para todas las muestras, utilizando un difractómetro X'pert Phillips, el cual trabaja a 45 kV y 40 mA con una radiación de $\text{Cu K}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$. Se realizó un barrido en ángulos de 2θ desde 5° hasta 70° , con un paso de 0.02. Los datos obtenidos por XRD se analizaron con el software High Score v2.2.1 utilizando la base de datos ICDD (ICDD, por sus siglas del inglés *International Centre for Diffraction Data*. Revisión 2009).⁵⁹ Se realizó un estudio de estabilidad térmica (TGA, por *thermo gravimetric analysis* del inglés) y un análisis del flujo de calor por DSC de los hidróxidos para determinar su temperatura de transición, dichos experimentos se llevaron a cabo en un TA Instruments SDT-Q600, en donde se utilizó una charola de alúmina con un flujo de aire de 100 mL/min. Para estudiar la morfología de los materiales se utilizó la técnica de TEM, con la que se obtuvo información sobre el tamaño de las NPs, distancias interplanares, mapeo y composición química de las muestras. Los experimentos de TEM se realizaron en un JEOL-2100F o en un JEOL-4000 EX. La preparación de la muestra se hizo redispersando algunos miligramos del material en alcohol isopropílico, para después colocar una gota de esta suspensión sobre una rejilla de cobre cubierta de carbono. El área superficial de los materiales se determinó a partir de las isotermas de adsorción-desorción de

N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ por el método de BET (Brunauer-Emmett y Teller),⁶⁰ utilizando un equipo Micromeritics Tristar 3000. Para los análisis de área superficial, las muestras se desgasificaron a la temperatura de síntesis de los materiales bajo condiciones de vacío por 12 horas. La carga metálica de los catalizadores se obtuvo por ICP-AES en un equipo Varian Liberty 110. La digestión de las muestras para el análisis de ICP-AES se llevó a cabo utilizando una solución concentrada de HCl y HNO_3 . El análisis de infrarrojo con transformada de Fourier se realizó en un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum 400 FT-IR/FT-NIR, haciendo un barrido en el número de onda desde 600 hasta 4000 cm^{-1} . En este último análisis no hubo necesidad de preparar una pastilla con KBr.

3.4. Mediciones electroquímicas de los materiales

La caracterización electroquímica de los materiales se realizó en un equipo CH Instruments Electrochemical Workstation, utilizando el software CHI versión 12.18 (copyright[©] 1994–2012). Antes de realizar los experimentos, el electrodo de carbono vítreo se pulió cuidadosamente con suspensiones de alúmina de $0.25\text{ }\mu\text{m}$ y $0.05\text{ }\mu\text{m}$ (Buehler Ltd). Después de que se pulieron los electrodos, se lavaron con agua y acetona con el fin de eliminar cualquier adhesivo en su superficie. Se utilizó una configuración estándar de tres electrodos; un electrodo de carbono vítreo (GCE, por *Glassy Carbon Electrode* del inglés) como electrodo de trabajo con una área de 0.071 cm^2 , se utilizó un electrodo de referencia se utilizó un electrodo calomel saturado (SCE, por *Saturated Calomel Electrode* del inglés) y como electrodo auxiliar o “contador” se usó un alambre de platino con un diámetro de 0.5 mm . Entonces, la muestra se inmovilizó en la superficie del electrodo de trabajo que posteriormente se sumergió en 5 mL de una solución 0.1 M de fosfato bajo condiciones atmosféricas a un pH de 7.0. Previamente a los experimentos de CV, el oxígeno disuelto en el electrólito se purgó con N_2 durante ~ 20 minutos. Los valores de los potenciales SCE se convirtieron a potenciales NHE usando la ecuación $E(\text{NHE}) = E(\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{sat. KCl}) + 0.241\text{ V}$.

3.4.1. Preparación de los electrodos de trabajo

La preparación de los electrodos de trabajo para mediciones electroquímicas no es llevado a cabo mediante un procedimiento trivial, en cada caso de estudio se podría favorecer un método u

otro. Los electrodos de trabajo se prepararon de acuerdo a un procedimiento ya reportado en la literatura como se muestra en la Figura 17.⁴⁷ Básicamente, 0.5 mg de masa de electrocatalizador se dispersó en 20 μL de una solución de Nafión[®] al 5% peso, junto con 180 μL de etanol. Posteriormente, se agregaron 3 mg de carbono en polvo a la mezcla y se sonicó por al menos 30 minutos para formar una pasta de carbono que contiene el catalizador a analizar. Entonces, 1 μL de esta pasta se colocó en el GCE y se dejó secando por varias horas en aire. El carbono en polvo se utilizó para formar una superficie más conductora que la que presenta el propio electrocatalizador.^{61,62}

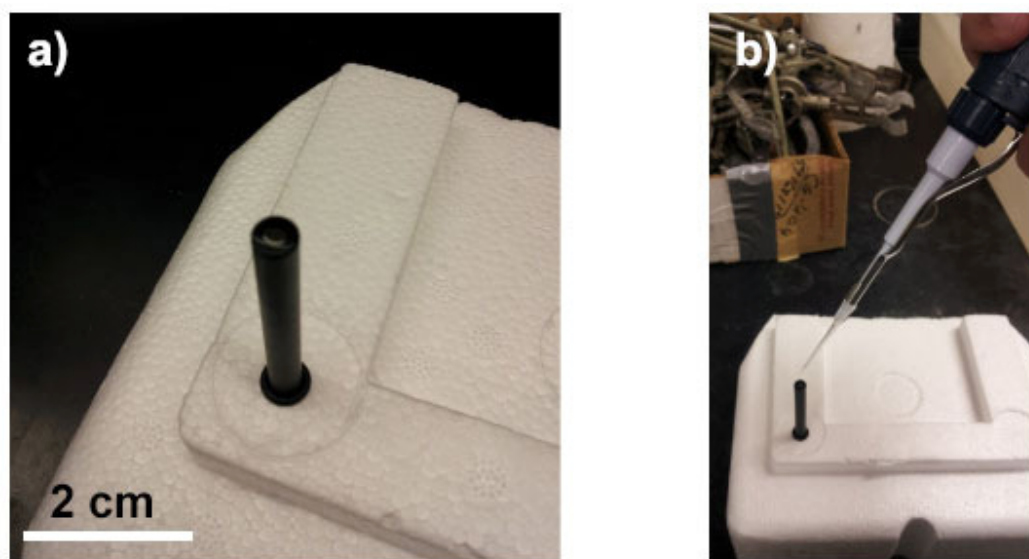


Figura 17: (a) GCE antes de inmovilizar la muestra. (b) Inmovilizando el catalizador en la superficie del electrodo.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Todas las cosas tienen su belleza, pero no cualquiera las ve.
— CONFUCIO

4.1. Caracterización fisicoquímica de los materiales

4.1.1. Difracción de rayos-X

Primeramente, se determinaron las fases cristalinas de los compuestos Co-(Ni y Fe) LDH mediante XRD. Es importante mencionar que el tipo de estructura cristalina de estos materiales no es fácil de analizar, debido a que presentan desorden entre las capas de hidróxido, baja simetría y considerables diferencias en las intensidades relativas.⁴³ Sin embargo, el patrón de XRD del material a base de Co–Ni se indexó de acuerdo a una estructura rombohedral de Co–Ni LDH (ICDD No. 33-0429) sin trazas de otras fases, como se muestra en la Figura 18. En este patrón, el pico de mayor intensidad se observó en 11.2° , correspondiente al plano característico (003). Se identificaron también otros picos en 23.4° (006), 35.6° (012), 60.3° (110), 60.7° (113) y otros dos picos de baja intensidad en 39.5° (015) y 46.9° (018). Además, el patrón de Co–Ni LDH presentó un pequeño desplazamiento de los picos, posiblemente debido a la naturaleza de los aniones que se encuentran en la intercapa. El patrón de XRD de la muestra Co–Ni LDH concuerda con resultados reportados en la literatura.⁶³

Por otro lado, en la Figura 18 se muestra también el patrón de XRD del compuesto a base de Co–Fe, el cual exhibió una fase rombohedral de Co–Fe LDH (ICDD No. 50-0235). Los picos más evidentes se encuentran en 12.9° , 22.3° , 34.2° y 60.1° que corresponden con los planos cristalinos (003), (006), (015) y (110), respectivamente. Además, el patrón de XRD de Co–Fe LDH no mostró picos característicos de otras fases, lo que indica que no hay impurezas en el material sintetizado. En el apéndice 2 se presentan las fichas cristalográficas a las que se hace referencia en este trabajo.

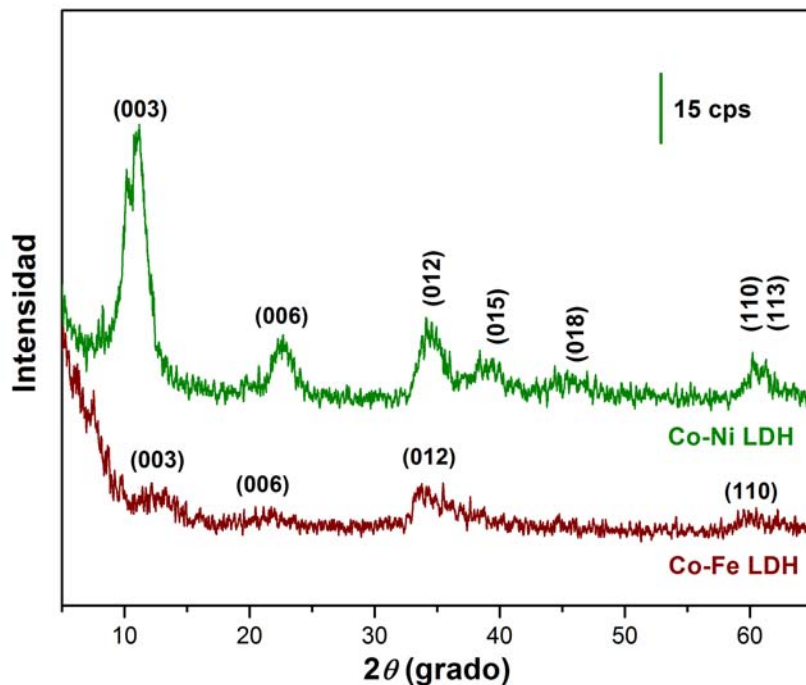


Figura 18: Patrones de difracción de rayos-X correspondientes a Co–Ni LDH y Co–Fe LDH [cps = cuentas por segundo].

En la Figura 19 (a) se presenta los patrones de XRD correspondientes a los materiales monometálicos, es decir, el $\text{Co}(\text{OH})_2$ y $\text{Ni}(\text{OH})_2$, mientras que en el inciso (b) de esta misma figura se presenta por separado el patrón de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ debido a la baja intensidad de los picos. Es importante mencionar que estos difractogramas presentan similitudes con respecto a los patrones de los LDHs. El patrón de XRD del material a base de cobalto presenta picos en los ángulos de 2θ en 12° , 24° , 34° y alrededor de 60° que concuerdan con la fase de $\text{Co}(\text{OH})_2$ (ICDD No. 51-1731). Posiblemente, este material contiene las especies de cobalto (Co^{2+} y Co^{3+}) lo que podría en algún caso denominarse como LDH de un mismo metal “Co–Co LDH”, pero en este trabajo se seguirá indicando simplemente como hidróxido de cobalto. En esta misma figura se presenta también el difractograma correspondiente al material a base de níquel, el cual se identificó como $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (ICDD No. 38-0715), con señales en 11.3° (003), 22.7° (006), 33.4° (101), 38.7° (015), 59.9° (110) y 61.2° (113). La Figura 19 (b) muestra el patrón de XRD correspondiente al material a base de hierro. Los picos en este difractograma presentaron baja intensidad, sin embargo, el patrón se pudo indexar de acuerdo a una mezcla de dos fases de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (ICDD No. 22-0346 y 38-0032). Las señales que se pudieron identificar aparecen en ángulos de 21.2° , 35.0° , 38.0° , 53.0° , 57.5° y 62.7° . El ancho y la baja intensidad de estas señales indica que el material presenta poca cristalinidad. Lo que finalmente, en iteradas ocasiones se relaciona con

la actividad catalítica de ciertas reacciones químicas, a causa que el desorden presente en la estructura del material favorece a un mayor número de interacciones entre las moléculas reactivas y la superficie del catalizador. Es por eso que en catálisis, muchas veces se busca obtener materiales con estructuras amorfas.

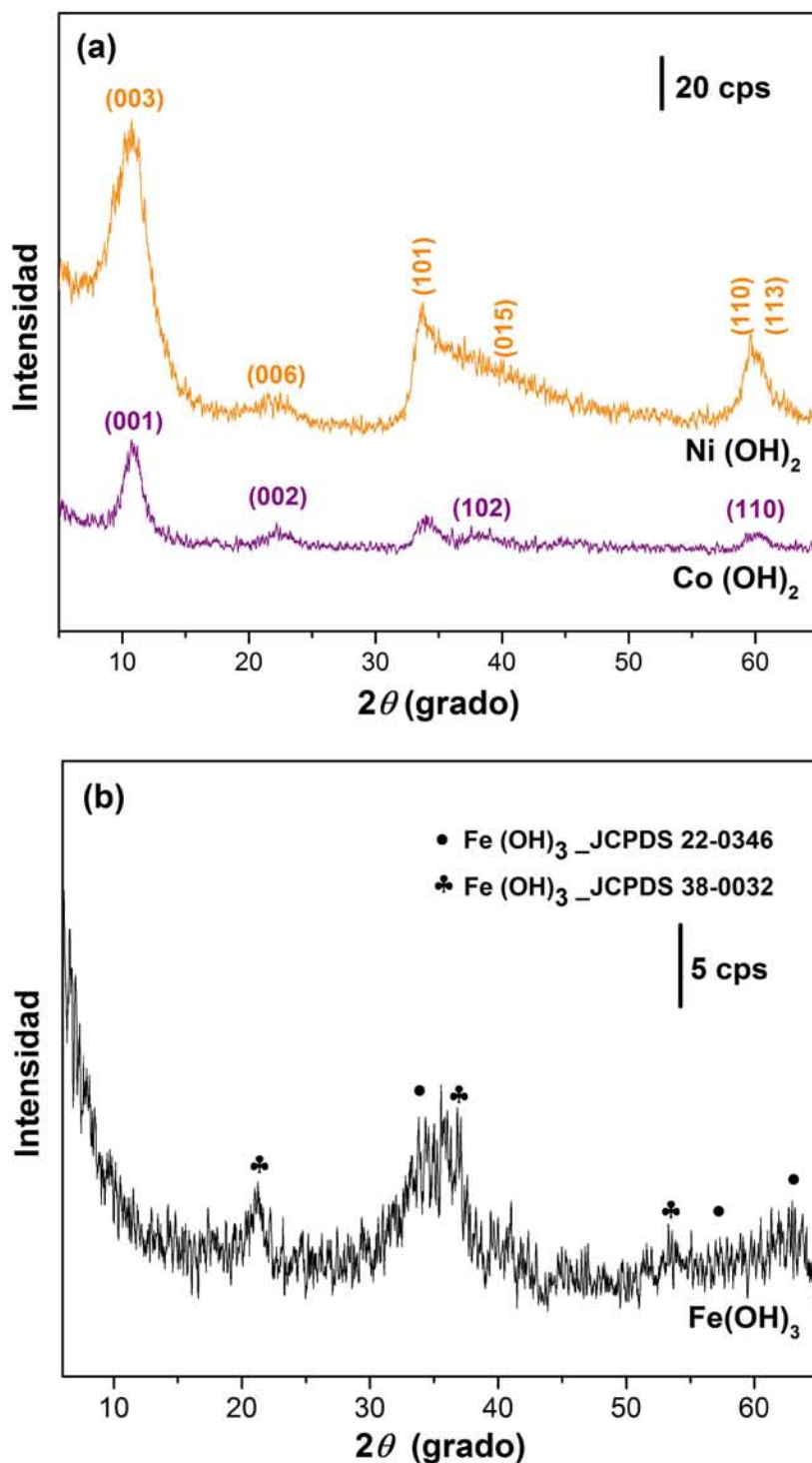


Figura 19: Patrones de difracción de rayos-X para Co(OH)_2 , Ni(OH)_2 y Fe(OH)_3 .

Por otra parte, se realizó el análisis de la estabilidad térmica de los hidróxidos de $\text{Co}(\text{OH})_2$ y $\text{Ni}(\text{OH})_2$ con el fin de determinar su temperatura de transición y así obtener sus respectivos óxidos (Co_3O_4 y NiO). Los resultados del análisis de TGA-DSC de las muestras mencionadas se analizarán en la siguiente sección de esta tesis. Una vez calcinadas las muestras de los hidróxidos de cobalto y níquel se determinaron los patrones de difracción de rayos X. El patrón de XRD de la muestra de óxido de cobalto presentado en la Figura 20 se identificó como Co_3O_4 con una estructura cúbica (ICDD No. 09-0418), en donde se aprecia como los picos de mayor intensidad están bien definidos en los ángulos de 31.2° (220), 36.8° (311), 44.8° (400), 59.3° (511) y 65.2° (440). En la Figura 38 del apéndice 1 se presentan micrografías de TEM y HRTEM correspondientes a la muestra de Co_3O_4 , en donde se aprecia la cristalinidad del material. En la micrografía de HRTEM se midió una distancia entre planos de 0.24 nm, la cual concuerda con el plano (311) de la tarjeta cristalográfica identificada mediante difracción de rayos-X de esta muestra.

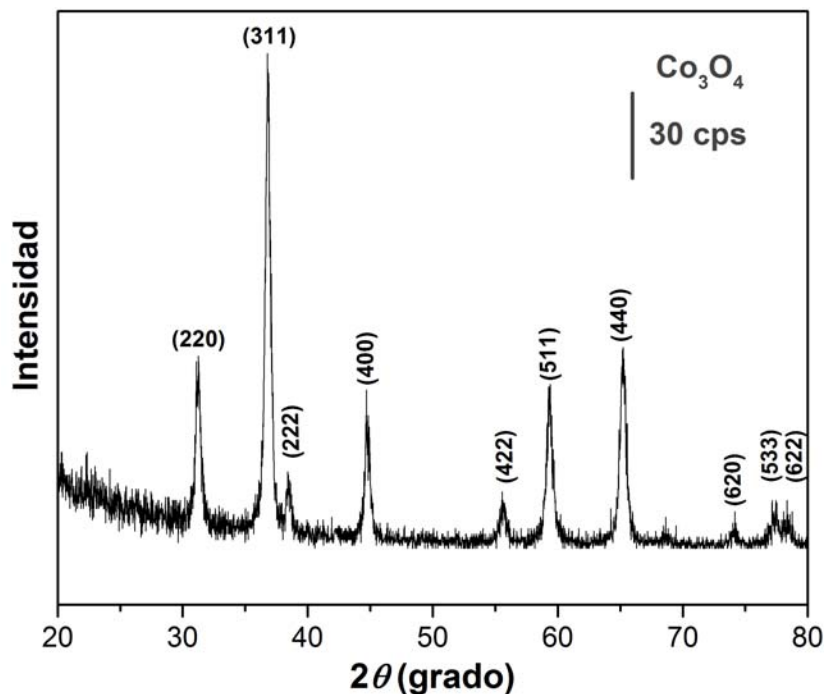


Figura 20: Patrón de difracción de rayos-X de la muestra de Co_3O_4 .

Mientras que en la Figura 21 se presenta el difractograma obtenido para la muestra de óxido de níquel en un intervalo de 20° a 130° en ángulos 2θ , el cual se identificó de acuerdo a la tarjeta cristalográfica ICDD No. 04-0835 como NiO con una estructura cúbica al igual que el

compuesto de Co_3O_4 . Las tres señales de mayor intensidad en este patrón de XRD se encuentran en las posiciones de 37.2° (111), 43.2° (200) y 62.9° (220). Por la intensidad y forma de los picos presentados por este patrón de XRD se puede inferir la presencia de cristales de un tamaño considerable, posiblemente con características de tamaño y forma similares a las que exhibió el material de Co_3O_4 .

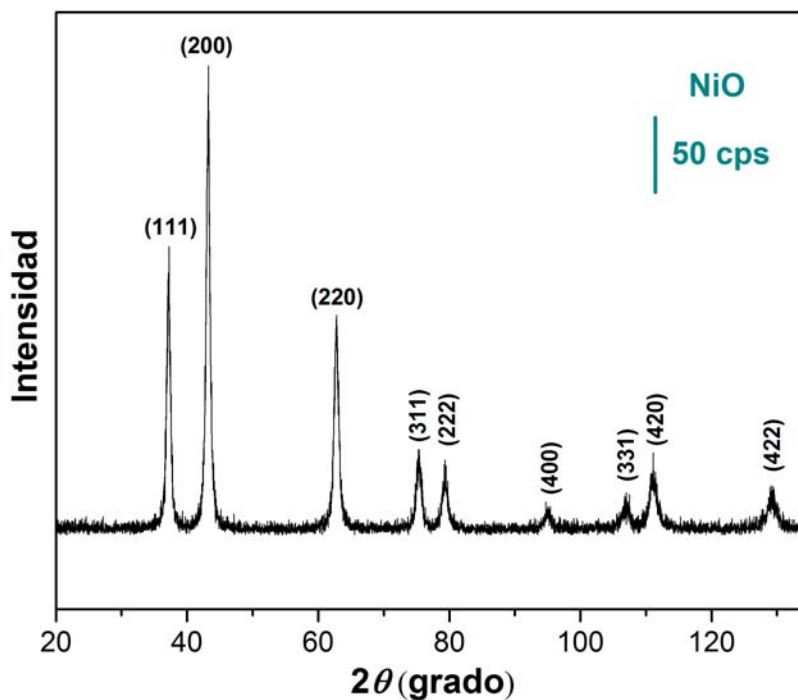


Figura 21: Patrones de difracción de rayos-X de la muestra de NiO.

4.1.2. Análisis termogravimétrico

El análisis por TGA-DSC consistió en calentar las muestras de hidróxido desde 30°C hasta 800°C en ambiente oxidante (es decir, se usó aire). Los termogramas de los hidróxidos se presentan en la Figura 22, en donde el comportamiento de la pérdida de peso con respecto a la temperatura se indica con una línea verde y el comportamiento del flujo de calor con respecto a la temperatura se indica con una línea color tinto. Este análisis se enfocó principalmente en el comportamiento de las curvas de flujo de calor, ya que fue de vital importancia para determinar las temperaturas de transición de los hidróxidos y así obtener los óxidos deseados. En el caso de la muestra de $\text{Co}(\text{OH})_2$, en la Figura 22 (a) se observa un pico exotérmico alrededor de 225°C que corresponde a la transición de $\text{Co}(\text{OH})_2$ a Co_3O_4 .^{64,65} En este caso se seleccionó una temperatura de calcinación de 350°C en un flujo de aire para asegurar la completa transformación de fase

de la muestra. Por otro lado, en la Figura 22 (b) se presenta el voltamograma correspondiente a $\text{Ni}(\text{OH})_2$, en el cual se observa un pico exotérmico alrededor de $300\text{ }^\circ\text{C}$ que concuerda con la transición de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a NiO .⁶⁶ Como es de notarse, la muestra de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ se calcinó a $450\text{ }^\circ\text{C}$ para su completa transformación a NiO . Los resultados de TGA señalan que para obtener el NiO se necesita de una mayor temperatura que para obtener el Co_3O_4 .

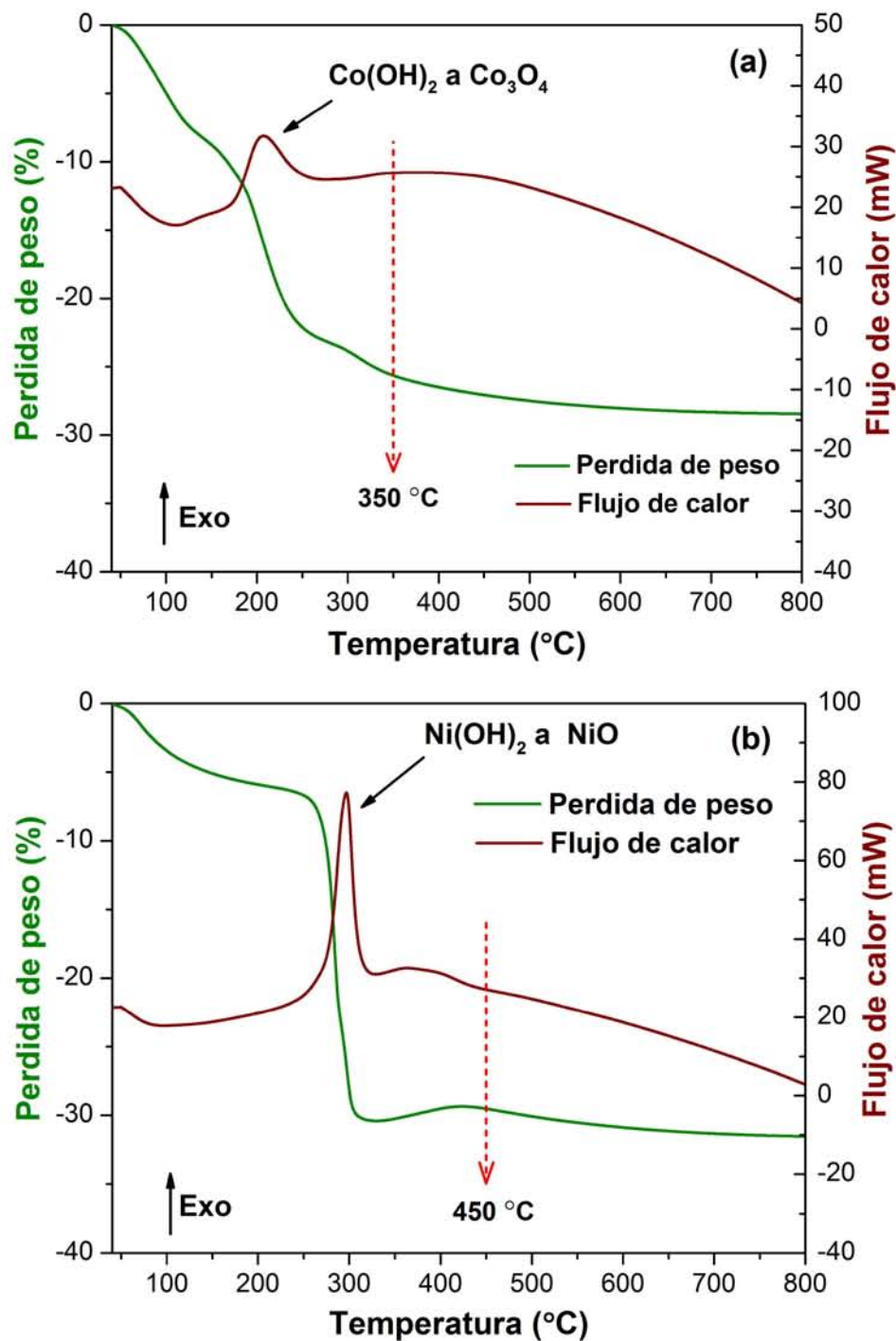


Figura 22: Termogramas de las muestras de $\text{Co}(\text{OH})_2$ y $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

4.1.3. Microscopía electrónica de transmisión

El estudio de la morfología de los materiales se realizó mediante TEM y HRTEM. En la Figura 23 (a) se presenta una micrografía de TEM a baja resolución en campo claro, en la que se observa que el diámetro promedio de las nanohojas de Co-Fe LDH es de alrededor a $0.5 \mu\text{m}$, en el inciso (b) de esta misma figura se muestra como NPs de Co-Fe OH están inmovilizadas sobre las nanohojas de Co-Fe LDH, en el recuadro de la Figura 23 (b) se muestra el patrón de difracción de electrones de esa zona en la micrografía, lo que nos indica la cristalinidad de la muestra. La Figura 23 (c) muestra una micrografía de alta resolución de la muestra Co-Fe LDH en donde se aprecia que la distancia interplanar de las NPs de $\sim 10 \text{ nm}$ es 0.43 nm ($11\bar{2}$) y corresponden a una fase monoclinica de $\text{Co}(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ICDD No. 55-0124). En el caso de la muestra de Co-Ni LDH, se encontró que el material está formado por nanohojas de un diámetro promedio de $\sim 300 \text{ nm}$ y un espesor de pocos nanómetros, como se muestra en la Figura 23 (d), en esta misma figura se presenta el patrón de difracción de electrones para esta muestra que sólo presentó hojas.

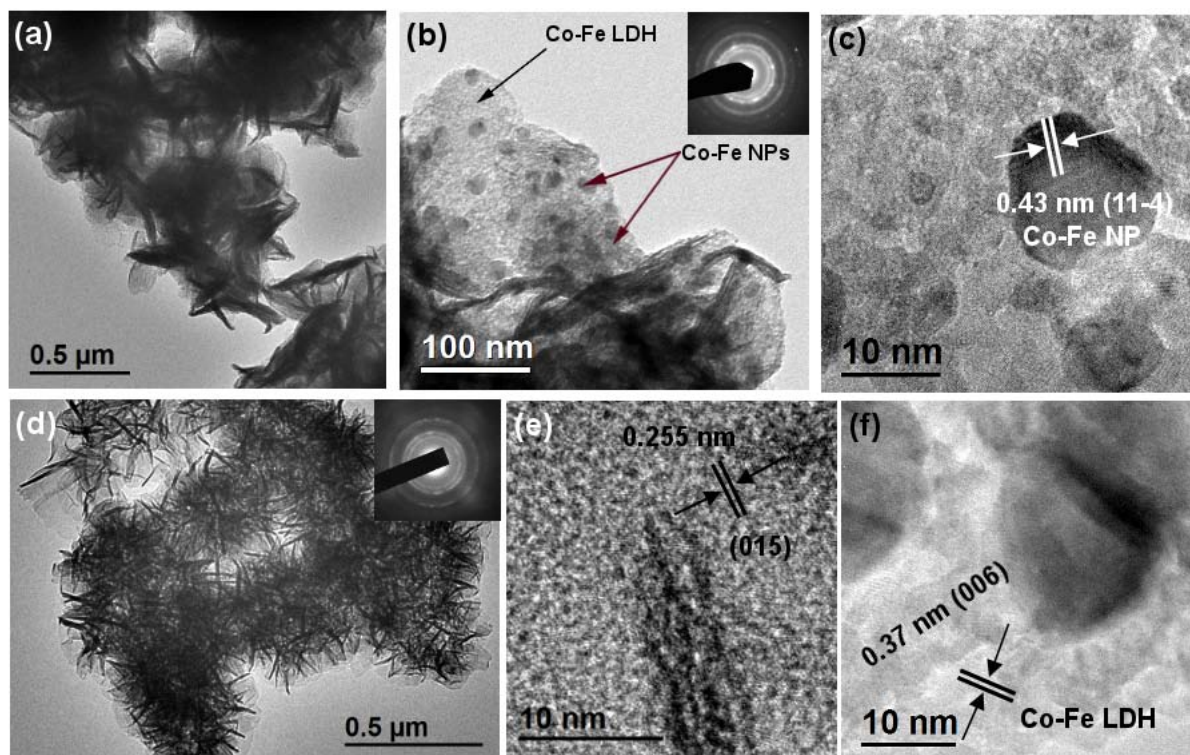


Figura 23: (a) Micrografía de TEM en campo claro para la muestra Co-Ni LDH. (b) Micrografía HRTEM de la muestra Co-Fe LDH. **Recuadro:** Patrón de difracción de electrones de Co-Fe LDH. (c) Micrografía HRTEM para una nanopartícula de Co-Fe OH. (d) Micrografía de baja resolución para Co-Ni LDH. **Recuadro:** Patrón de difracción de electrones de Co-Ni LDH. (e) Micrografía de HRTEM para Co-Ni LDH. (f) Micrografía HRTEM de Co-Fe LDH.

En el inciso (e) de la Figura 23 se logró medir una distancia interplanar promedio de 0.225 nm (015) que corresponde a las nanohojas de una estructura rombohedral de Co–Ni LDH. Finalmente, la Figura 23 (f) presenta una micrografía de alta resolución de Co–Fe LDH, en donde se observó una distancia interplanar de 0.37 nm (006) lo que confirma la fase rombohedral del LDH determinada anteriormente por XRD. Las Figuras 36 y 37 en el apéndice 1 muestran algunas micrografías de TEM correspondientes a los compuestos Co-(Ni y Fe) LDHs con morfología de nanohojas. Además, con el propósito de estudiar la distribución de los elementos en la superficie de los materiales LDH, se realizó el mapeo químico de la muestra Co–Ni LDH como se observa en la Figura 24, donde el análisis indica que el cobalto, níquel y oxígeno están bien distribuidos sobre la superficie de las nanohojas. Los resultados del análisis de EDS mostraron que las cantidades en % atómico para cobalto, níquel y oxígeno son 20.9, 7.4 y 71.7, respectivamente. En donde la relación entre Co/Ni es de ~ 2.86 . Éstos resultados concuerdan con los obtenidos por ICP–AES para la muestra de Co–Ni LDH en el bulto (Co/Ni, 3:1). Es posible notar en el espectro por EDS la presencia del elemento cloro, esto es debido a la naturaleza de los precursores que se utilizaron en la síntesis.

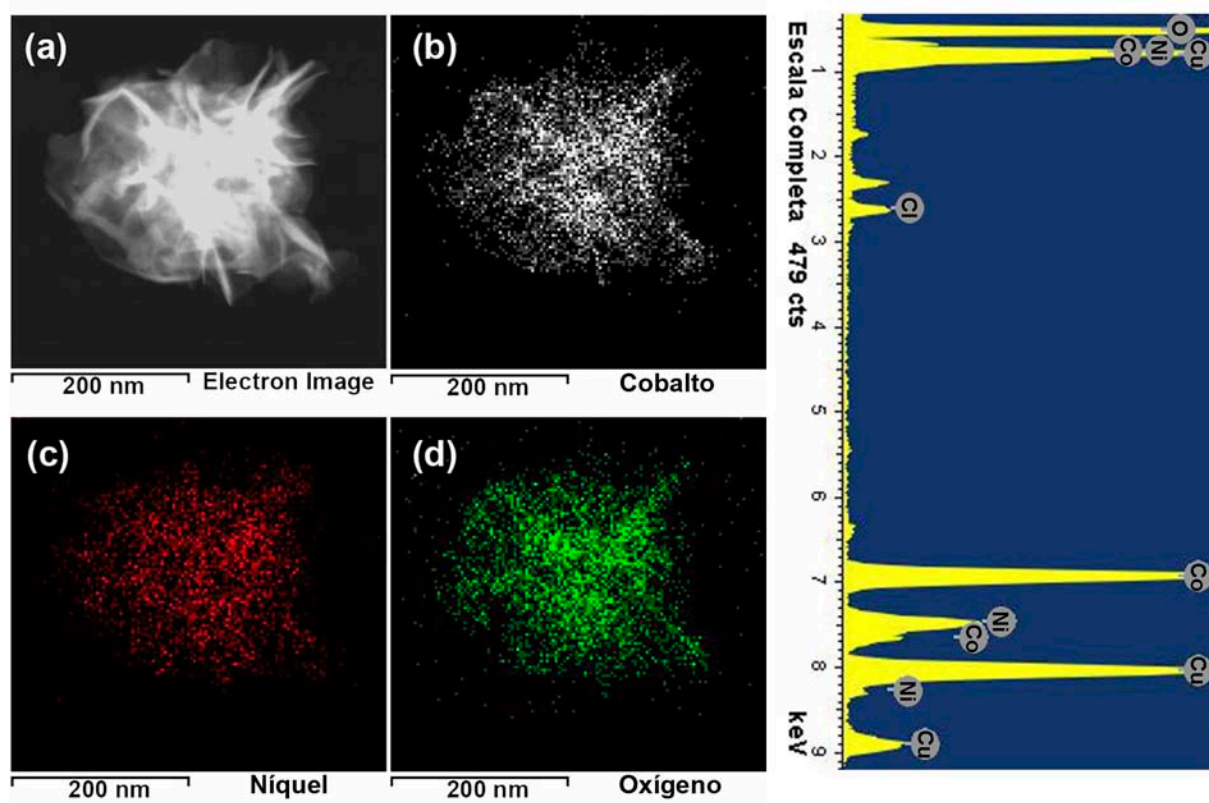


Figura 24: Mapeo químico de la muestra de Co–Ni LDH y espectro EDS de esa región.

En la Figura 25 se muestra el mapeo químico correspondiente a la muestra de Co-Fe LDH. Este mapeo señala que los elementos están bien distribuidos, dando como resultado los porcentajes atómicos de 15.8, 14.8 y 69.4% para cobalto, hierro y oxígeno, respectivamente. En donde la relación de Co/Fe es de 1.06, la cual es muy próxima a los resultados medidos por la técnica de ICP-AES (Co/Fe, 1:1). Los resultados por esta técnica nos indican que tenemos un material con morfología homogénea y con aproximadamente la misma cantidad atómica de los elementos de transición utilizados. Además, se identificó el elemento cobre a causa del tipo de rejilla que se utilizó en el análisis elemental de los LDHs por TEM.

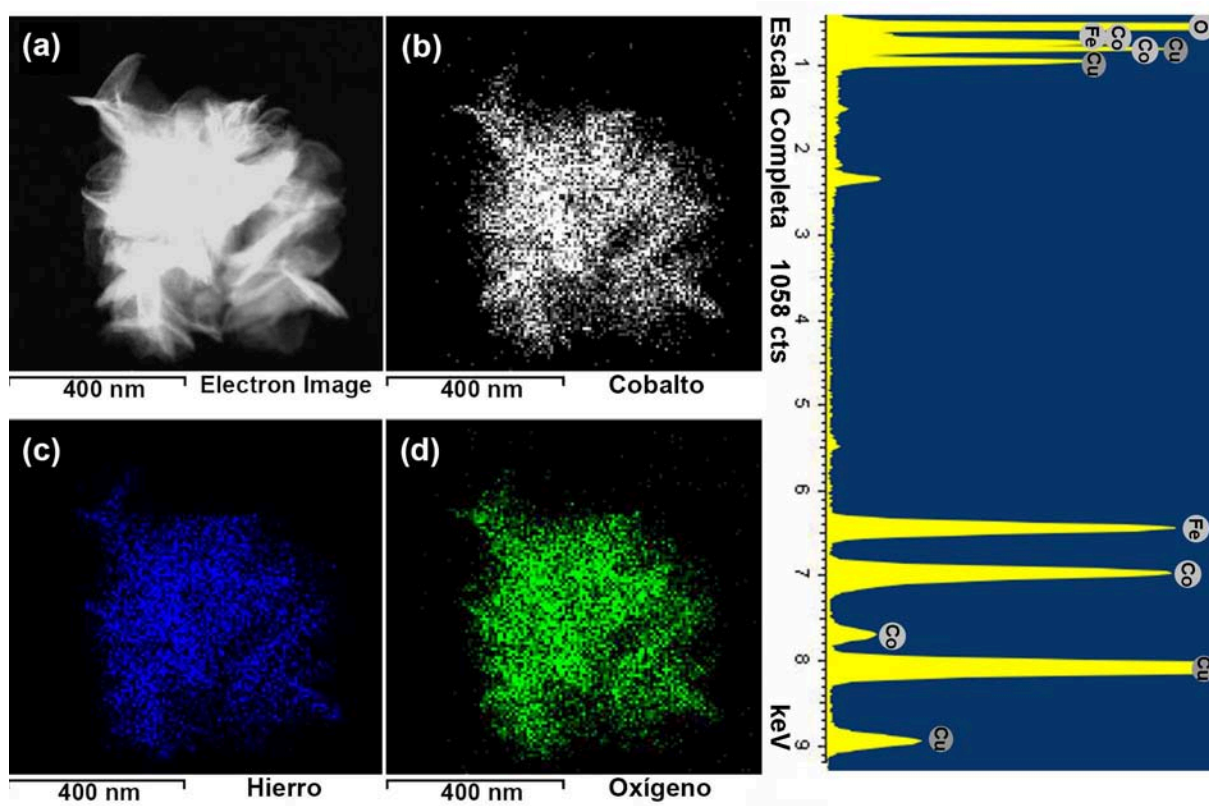


Figura 25: Mapeo químico de la muestra de Co-Fe LDH y espectro EDS de esa región.

4.1.4. Análisis por infrarrojo con transformada de Fourier

El análisis por infrarrojo se realizó para determinar el tipo de aniones presentes en la intercapa de los compuestos Co-(Ni y Fe) LDHs. En las hidrotalcitas que se encuentran en la naturaleza tienen moléculas de agua y iones de carbonato en su intercapa.⁶⁷ El espectro de FT-IR de la muestra Co-Ni LDH en la Figura 26 presentó una banda de absorción a 3418 cm^{-1} que corresponde al estiramiento del enlace O-H proveniente de las moléculas de H_2O . La banda

en 1628 cm^{-1} se asignó a la deformación de agua (H-O-H). A 1365 cm^{-1} apareció una banda que indica que los iones de carbonato $(\text{CO})_3^{2+}$ están presentes en la muestra, y otras dos bandas en 1100 cm^{-1} y 890 cm^{-1} debido a la gran cantidad de H_2O u OH^- presentes en la muestra, así como su deformación. Finalmente, la banda en 650 cm^{-1} concuerda con la vibración de oxígeno-cación.⁶⁸ En esta misma figura se muestra que el espectro de Co-Fe LDH presentó una banda a 3325 cm^{-1} que se asignó al estiramiento del enlace O-H, se observaron otras bandas a 1546 , 1410 y 1343 cm^{-1} debido a la presencia de iones acetato.⁶⁹ Las bandas presentes en 1546 y 1410 cm^{-1} se les atribuyó al estiramiento asimétrico y simétrico del grupo carboxilato $(-\text{CO}^{2-})$, respectivamente. Mientras que la banda a 1343 cm^{-1} corresponde a la flexión simétrica (C-H) del grupo metilo, δ_s (CH_3).⁷⁰ En el espectro de la muestra Co-Fe LDH las bandas correspondientes de los iones carbonato se traslapan con las señales características del ion acetato. Los resultados indicaron que las dos muestras de LDHs preparadas en este trabajo contienen iones de carbonato en la intercapa que ayudan en la estabilidad de las capas de hidróxidos. Además, podrían estar presentes iones de $(\text{CO})_3^{2+}$ en las muestras a causa de la posible disolución del CO_2 del ambiente en la solución durante el método de síntesis.⁴⁶ No se realizaron mediciones por FT-IR de los compuestos monometálicos ($\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3$), ni de los óxidos Co_3O_4 y NiO , debido a que los materiales de mayor interés en este trabajo son los LDHs.

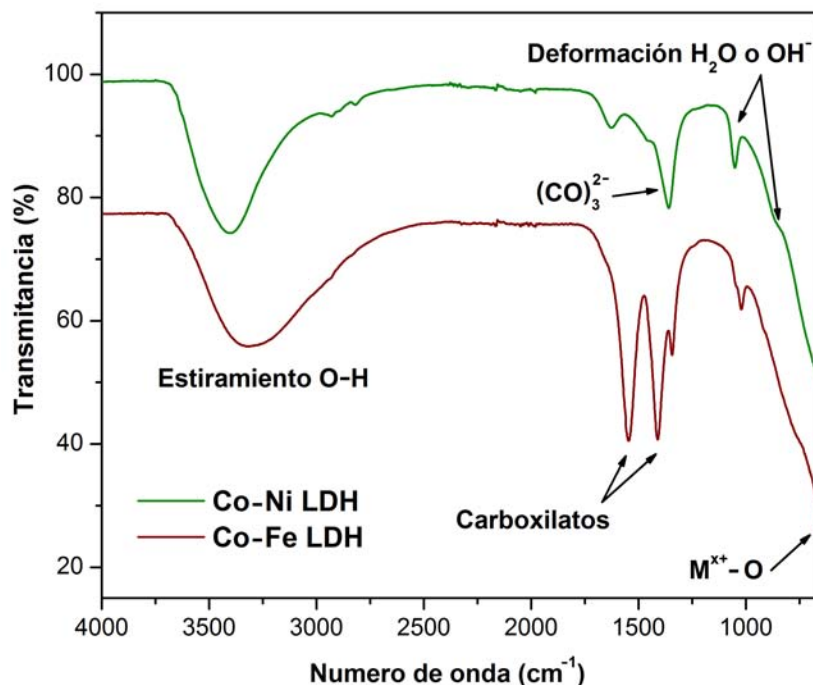
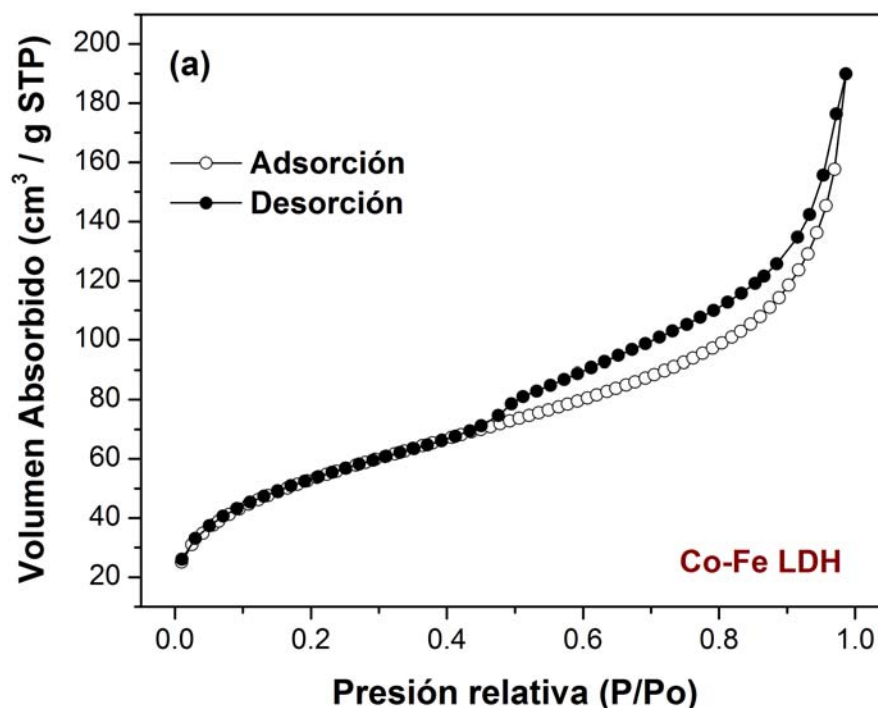


Figura 26: Espectros de FT-IR correspondientes a Co-Fe LDH y Co-Ni LDH.

4.1.5. Adsorción–desorción de N₂ para los compuestos LDH

El estudio del área superficial de los compuestos LDHs se realizó con el fin de poder comparar ésta propiedad con otros LDHs reportados en la reacción de oxidación de agua. Las isothermas de adsorción–desorción de N₂ para los compuestos LDHs se presentan en la Figura 27. A partir de estas isothermas obtenidas en un intervalo de presión relativa desde 0 hasta 1, se calcularon los valores de área superficial por el método de BET. En el caso de Co–Ni LDH el área superficial fue de 103 m²/gr y de 187 m²/gr para la muestra de Co–Fe LDH. Ambos LDHs presentaron isothermas de tipo IV, que son características de la presencia de mesoporos dentro del material.⁷¹ La relación de áreas superficiales entre los LDHs fue de ~1.81 (Co–Fe LDH / Co–Ni LDH). Esta diferencia tan marcada se debe posiblemente a que las nanopartículas de Co–Fe OH se encuentran bien dispersas sobre las nanohojas del compuesto Co–Fe LDH, lo que finalmente favoreció la deformación del material como se observó en las mediciones de TEM. Ésta deformación permitió el acceso de N₂ hacia el interior de las hojas resultando en un valor más alto de área superficial. Es importante mencionar que los valores obtenidos del área superficial que exhibieron los LDHs preparados en este trabajo son más altos que los reportados en la literatura para la reacción de oxidación de agua.^{46, 47}



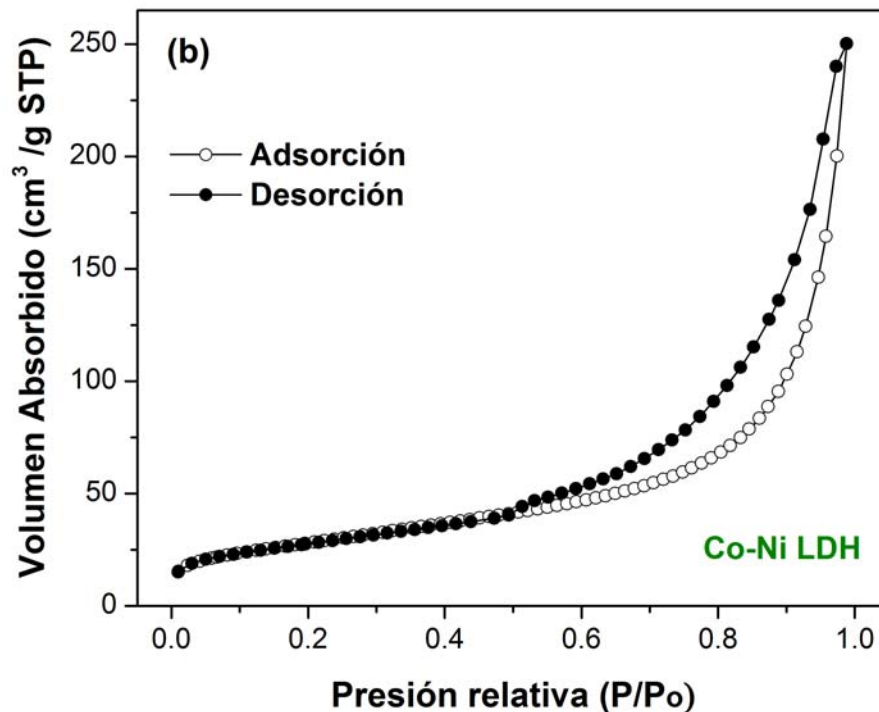


Figura 27: Isotermas de adsorción-desorción de N₂ para las muestras de Co-Ni LDH y Co-Fe LDH. **STP:** Presión y temperatura estandar por *Standard Temperature and Pressure* del inglés.

4.1.6. Caracterización fisicoquímica de las NPs de Co-Fe Ox

En éste trabajo no sólo se prepararon y estudiaron los compuestos LDHs, sino que también se sintetizaron nanopartículas a base de Co-Fe estabilizadas con betaína. Primero, se exploró la morfología del material por análisis de TEM. En la Figura 28 se muestra una micrografía de TEM de Co-Fe Ox, en donde se observa la presencia de NPs y “nanovarillas” con tamaños no homogéneos. Aún es necesario caracterizar el compuesto Co-Fe Ox por difracción de rayos-X. Se decidió agregar la muestra en éste estudio debido a que en experimentos preliminares de actividad catalítica, el material se electrodepositó en la superficie del GCE, sin la necesidad de utilizar un agente de adhesión (Nafión[®] o aceite mineral por mencionar algunos). Además, se realizó un análisis elemental por EDS de una zona de la muestra, como se observa en la Figura 29, en donde las composiciones en % atómico para cobalto, hierro y oxígeno fueron de 38.6, 49.2 y 12.2, respectivamente.

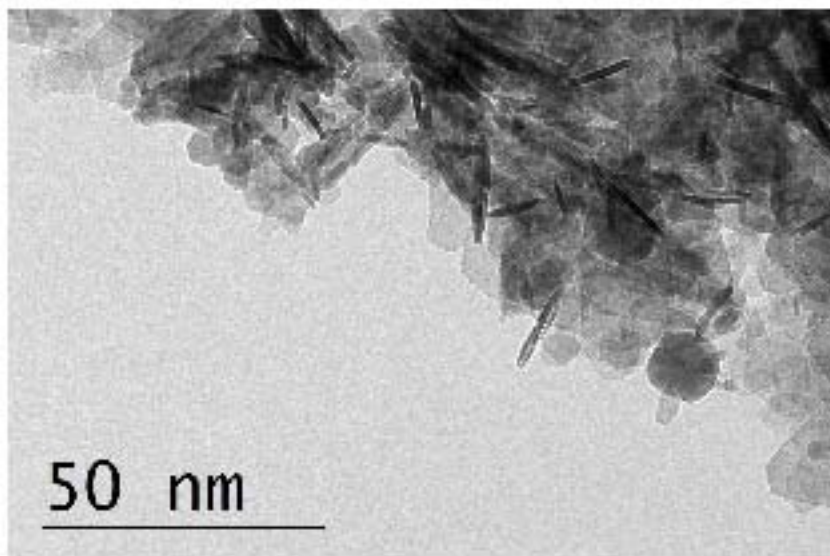


Figura 28: Micrografía de TEM correspondiente a la muestra de nanopartículas de Co-Fe Ox.

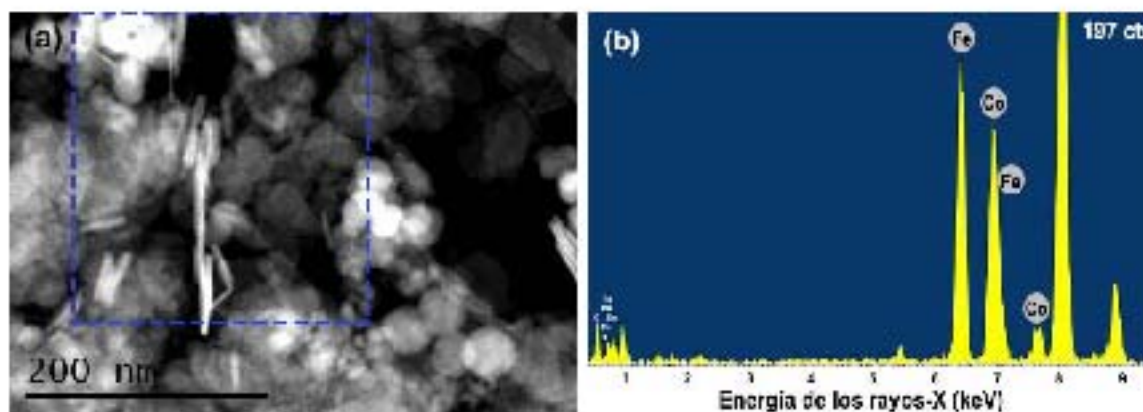


Figura 29: Micrografía por HAADF y EDS correspondiente a la muestra de nanopartículas de Co-Fe Ox.

En la micrografía de SEM mostrada en la Figura 30 (a) se presentan aglomerados de la muestra de Co-Fe Ox. En el inciso (b) de esta figura se muestra una fotografía de los aglomerados de un diámetro promedio de $\sim 1 \mu\text{m}$. Es importante mencionar que solamente se muestra la fotografía y no una micrografía de SEM, debido a que el electrodo tenía un recubrimiento de teflón, lo que causó que la muestra no tuviera la conductividad necesaria para obtener una micrografía de esa zona. En la Figura 30 (c) se presenta el espectro de EDS obtenido para la muestra de Co-Fe Ox, donde la presencia de los elementos de Fe y Co es evidente. Además, en este espectro de EDS se identificaron otros elementos como potasio y fósforo provenientes del electrolito (fosfato de potasio) que se utilizó en las mediciones de voltametría cíclica.

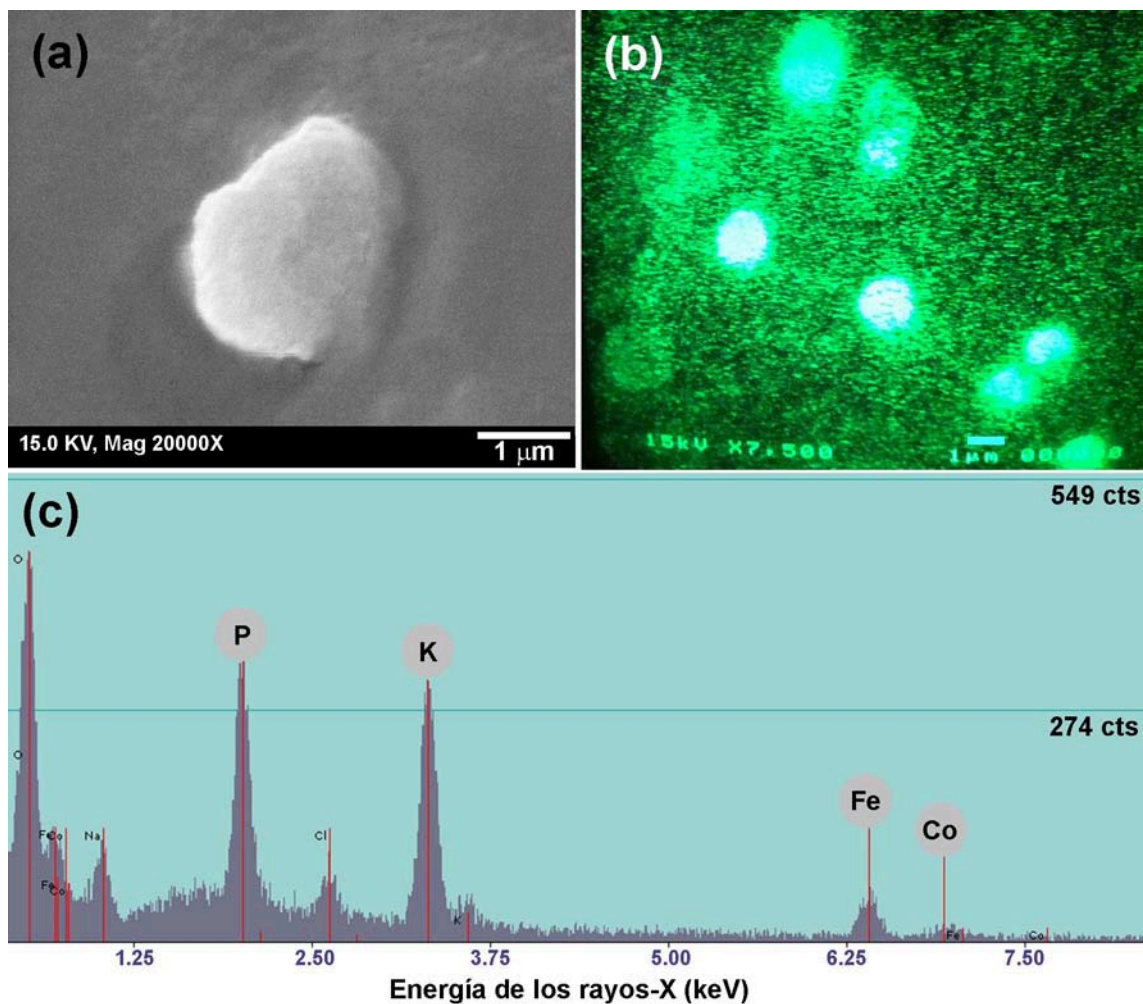


Figura 30: (a) Micrografía de SEM para la superficie del electrodo de trabajo con NPs de Co-Fe Ox estabilizadas con betaína. (b) Fotografía de los aglomerados sobre el electrodo de trabajo. (c) Espectro de EDS para la superficie del electrodo de trabajo después de que se llevó a cabo la reacción de oxidación de agua.

4.2. Caracterización electroquímica de los materiales

4.2.1. Mediciones electroquímicas para los LDHs

Con la finalidad de obtener evidencia del desempeño catalítico de los materiales LDH preparados, se realizó un experimento por voltametría cíclica en donde 1.2 mg del material Co–Ni LDH se redispersó en 5 mL de una solución de fosfato, utilizando una configuración típica de tres electrodos. Entonces, se colocó un flujo de oxígeno puro o aire a la solución. Los resultados de CV mostraron dos eventos de oxidación que corresponden a las transiciones de $\text{Co}^{2+}/3+$ y $\text{Co}^{3+}/4+$ y un pico más que coincide con la reacción catalítica de la oxidación de agua,^{72,73} como se observa en la Figura 31. Además, todas las densidades de corriente se reportaron por área geométrica del electrodo de trabajo.

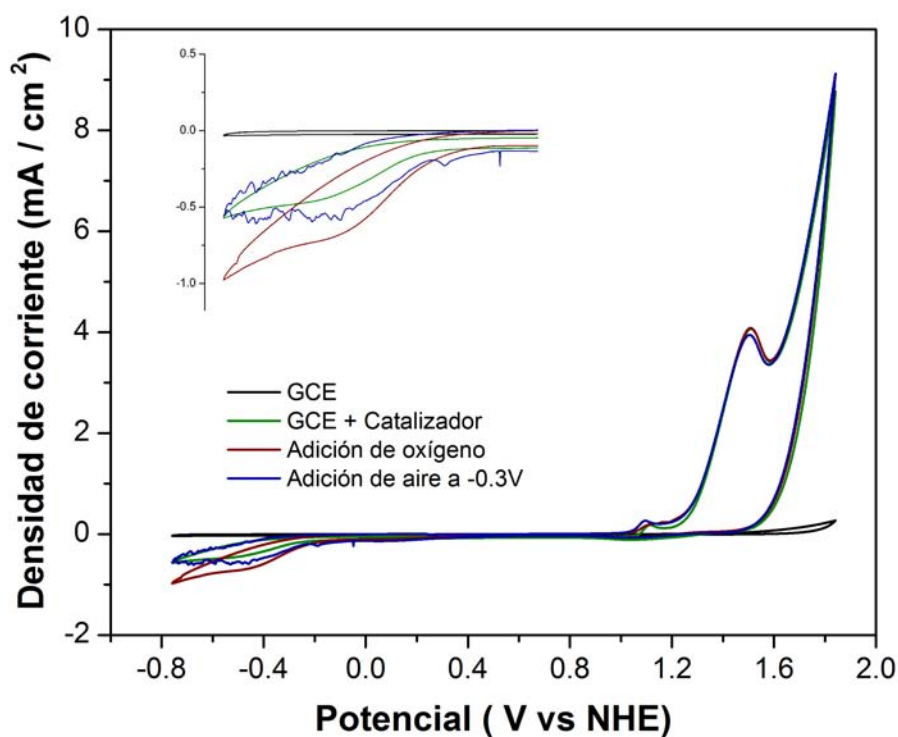


Figura 31: Evidencia de la producción de oxígeno utilizando Co–Ni LDH en una solución de fosfato.

La producción de oxígeno es confirmada por el pico de reducción que aparece en el barrido inverso alrededor de -0.55 V vs NHE, el cual incrementa su intensidad proporcionalmente con la adición de aire u oxígeno puro al electrólito. Además, se monitoreó cada corrida con un microscopio óptico portable con el que se observó la formación de burbujas en la superficie del

electrodo de trabajo, y a partir de estas observaciones junto con los voltamperogramas correspondientes se determinaron los sobrepotenciales de cada electrocatalizador. Subsecuentemente, se inmovilizaron los LDHs sobre la superficie del electrodo de carbono vítreo, para así comparar el comportamiento electrocatalítico de estos materiales bajo las mismas condiciones experimentales. La Figura 32 muestra los voltamperogramas correspondientes a los materiales Co-(Ni y Fe) LDH analizados usando un electrodo que contiene una pasta de carbono, como se describió en la sección de preparación de los electrodos de trabajo. El voltamperograma de Co-Ni LDH muestra dos eventos de oxidación a potenciales (E) de 0.99 V y 1.47 V antes de la onda catalítica, los cuales corresponden a las etapas oxido-reducción de $\text{Co}^{2+}/3+$ y $\text{Co}^{3+}/4+$.^{72,73} Entonces, a un potencial de 1.59 V la densidad de corriente empieza a aumentar, a causa de que se está llevando a cabo la reacción de oxidación de agua. Por otro lado, el voltamperograma de Co-Fe LDH muestra un pico de oxidación a 1.32 V que corresponde a la etapa redox de $\text{Co}^{3+}/4+$.⁷³ Sucesivamente, el pico correspondiente a la WOR empieza en 1.38 V. El catalizador Co-Ni LDH presentó una densidad de corriente de $14.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ a un potencial de 1.84 V, pero a un potencial de 1.64 V la corriente es aproximadamente de $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

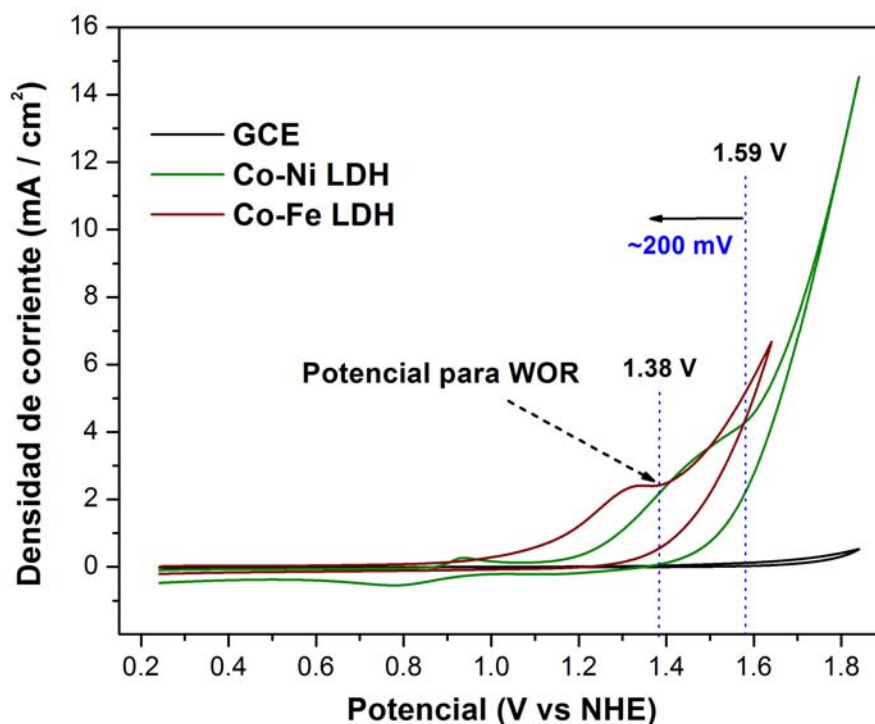


Figura 32: Comparación de los voltamperogramas correspondientes a Co-Ni LDH y Co-Fe LDH. La línea negra pertenece a la contribución del electrodo de carbono vítreo sin catalizador.

Sorprendentemente, el electrocatalizador Co-Fe LDH mostró una densidad de corriente de $6.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a un potencial de 1.64 V , y el potencial al cual empieza la reacción es de 1.38 V , es decir, presentó un potencial $\sim 200 \text{ mV}$ menos que el material Co-Ni LDH como se observa en la misma figura. Esto significa que el electrocatalizador Co-Fe LDH necesita menos energía para llevar a cabo eficientemente la reacción de oxidación de agua que el electrocatalizador Co-Ni LDH. Como medida de control sobre los experimentos, se sintetizaron 5 electrocatalizadores más que se usaron como materiales de referencia. En la Figura 33 se muestran los voltamperogramas correspondientes a los hidróxidos $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3$. El electrocatalizador $\text{Co}(\text{OH})_2$ presentó un potencial de 1.5 V para la producción de O_2 (es decir, un sobrepotencial de $\sim 690 \text{ mV}$) el cual es menor que los que presentaron $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3$, donde se determinaron los sobrepotenciales de $\eta = 770 \text{ mV}$ y $\eta = 780 \text{ mV}$, respectivamente.

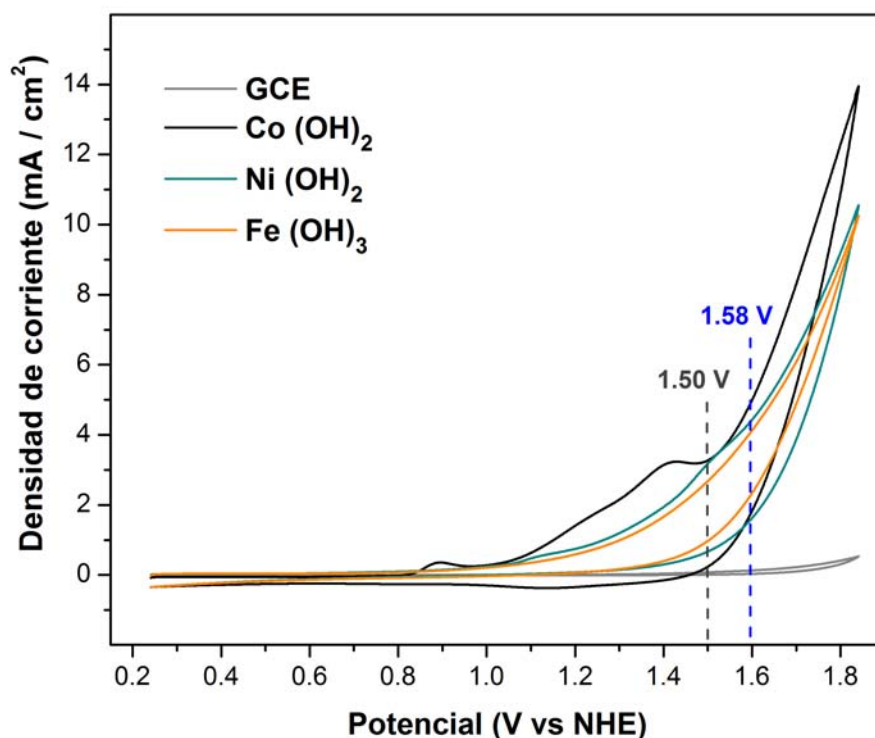


Figura 33: Comparación de los voltamperogramas correspondientes a los hidróxidos $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

En la Figura 34 se presentan los voltamperogramas correspondientes a las muestras de Co_3O_4 y NiO . Ambos materiales exhibieron un potencial de alrededor a 1.54 V , con el mismo sobrepotencial de 730 mV . Sin embargo, la densidad de corriente del Co_3O_4 fue mayor que el de NiO . El Co_3O_4 presentó una densidad de corriente de alrededor a $17 \text{ mA}/\text{cm}^2$ en comparación con el NiO que sólo exhibió $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

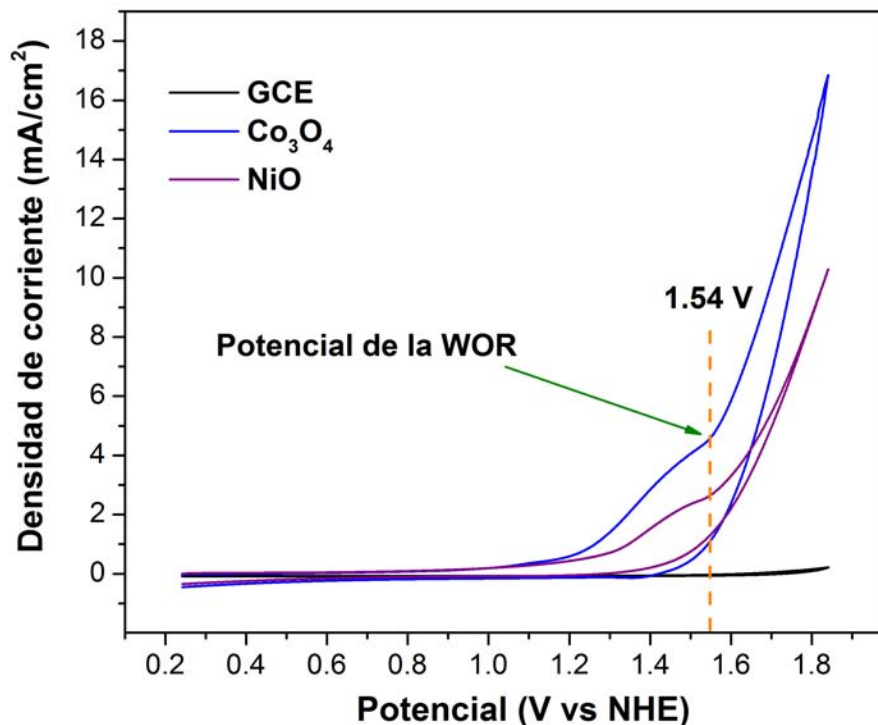


Figura 34: Comparación de los voltamperogramas correspondientes a los óxidos de Co_3O_4 y NiO .

Este estudio se enfocó en la comparación de LDHs con morfología en forma de nanohojas para reacción de oxidación de agua, debido a que estos materiales podrían servir como soportes para inmovilizar NPs más activas con la finalidad de reducir el sobrepotencial de la reacción y producir un catalizador más activo; se sabe que un efecto sinérgico podría producirse entre nanocatalizadores y LDHs podría mejorar la actividad catalítica de un material.⁷⁴ Sin embargo, no es fácil hacer una comparación directa con los resultados obtenidos por otros grupos de investigación ya que se utilizan diferentes condiciones experimentales. Por ejemplo, algunos utilizan electrodos tipo ITO o FTO, otros prefieren usar electrolitos como NaOH o KOH los cuales presentan un pH mayor a 12. Entre las más importantes, están el tipo de potenciostato que se utiliza para analizar las muestras ya que presentan diferente sensibilidad de respuesta, la velocidad de barrido del análisis y la atmósfera en la que se realizan los experimentos (O_2 , N_2 , aire etc.). No obstante, se hizo un breve resumen con algunos de los electrocatalizadores ya reportados para hacer la comparación de nuestros materiales (Tabla 1). El sobrepotencial de los catalizadores se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación: $\eta = E(\text{appl}) - E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ donde; $E(\text{appl})$ es el potencial experimental al cual se inicia la reacción y $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ es el potencial teórico para la producción de O_2 a partir de H_2O a un $\text{pH} = 7$ (810 mV vs NHE), ya que $E_{\text{NHE}} =$

1,230 mV a pH = 0, y tomando en cuenta que el potencial para producir oxígeno disminuye ~ 60 mV por cada unidad de pH que se aumenta.⁷⁵ En resumen, el sobrepotencial en los materiales basados en cobalto se disminuye en el siguiente orden; Co–Ni LDH > Co₃O₄ > Co(OH)₂ > Co–Fe LDH. Se observó que la incorporación de níquel en el material de cobalto no muestra un comportamiento favorable hacia la reacción de oxidación de agua. En cambio, la adición de hierro al material de cobalto favorece una disminución en el sobrepotencial para llevar a cabo eficientemente la WOR, debido al desorden en la morfología del material causada por las NPs de Co–Fe OH. Para comprar el comportamiento catalítico del mejor electrocatalizador basado en LDH reportado en este trabajo (Co–Fe LDH) contra otro electrocatalizador basado en NPs de cobalto (3 nm, sobrepotencial de 640 mV), nuestro catalizador presenta un sobrepotencial menor (570 mV), es decir, 70 mV menor que las NPs de Co₃O₄.

Tabla 1: Algunos catalizadores reportados como activos para la reacción de oxidación de agua.

Catalizador	Sobrepotencial	Masa*	Densidad de corriente	pH	Vel. de barrido
Co–Fe LDH (a)	~ 570 mV	0.035	6.5 mA/cm ² a 1.64 V	pH 7	20 mV/s
Co–Ni LDH (a)	~ 760 mV	0.035	14.6 mA/cm ² a 1.84 V	pH 7	20 mV/s
Co(OH) ₂ (a)	~ 690 mV	0.035	13.6 mA/cm ² a 1.84 V	pH 7	20 mV/s
Ni(OH) ₂ (a)	~ 770 mV	0.035	10.5 mA/cm ² a 1.84 V	pH 7	20 mV/s
Fe(OH) ₃ (a)	~ 780 mV	0.035	10.2 mA/cm ² a 1.84 V	pH 7	20 mV/s
Co–Fe Ox (a)	~ 410 mV	0.035	3.1 mA/cm ² a 1.4 V	pH 7	20 mV/s
Co ₃ O ₄ 3 nm NPs (b)	~ 640 mV	0.1	2.3 mA/cm ² a 1.45 V	pH 7	2 mV/s
Co–Zn LDH (c)	~ 340 mV	0.28	28.0 mA/cm ² a 1.2 V	pH 13	50 mV/s
Co ₃ O ₄ (c)	~ 440 mV	0.28	2.9 mA/cm ² a 1.24 V	pH 13	50 mV/s

(a) Este trabajo; (b) Ref.⁵⁶; (c) Ref.⁴⁷; (*) mg/cm².

4.2.2. Mediciones electroquímicas de las NPs de Co-Fe estabilizadas por betaína

Las mediciones de voltametría cíclica para las NPs de Co–Fe Ox se muestra en la Figura 35. En donde se observa que la reacción se empieza a llevar a cabo a un potencial de 1.23 V vs NHE. Lo que significa que el sobrepotencial que presenta esta muestra es de ~ 410 mV a un pH de 7.

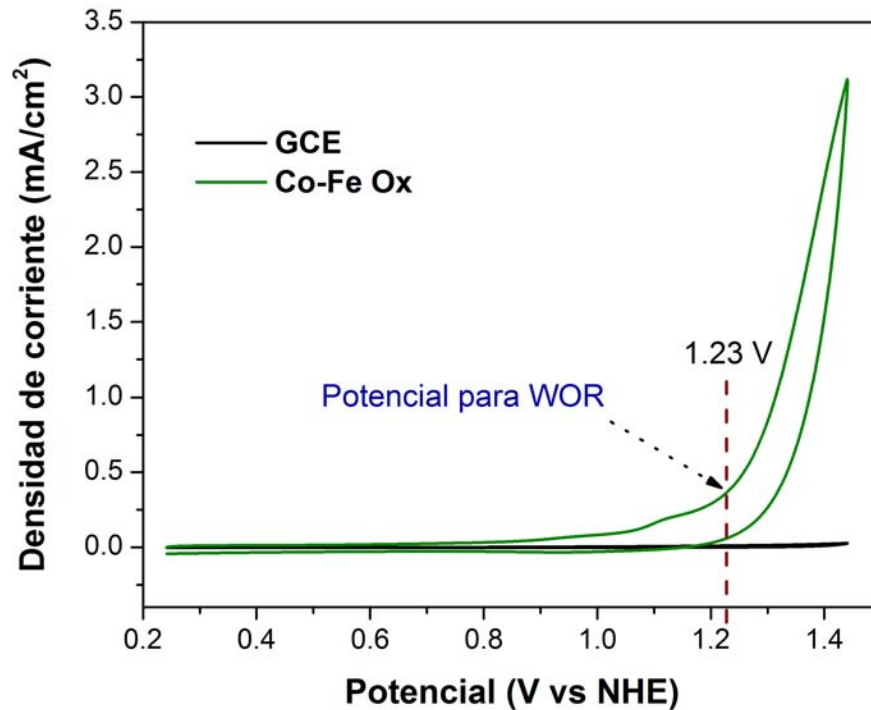


Figura 35: Voltamperograma correspondiente a Co-Fe Ox en forma de NPs.

En resumen, en esta tesis se presentó el procedimiento para producir hidróxidos de doble capa a base de Co-(Ni y Fe) LDHs, los cuales exhibieron morfología en forma de nanohojas. Los resultados de HRTEM mostraron que las NPs de Co-Fe OH se dispersaron uniformemente sobre las hojas del material Co-Fe LDH de $\sim 0.5 \mu\text{m}$. Los catalizadores sintetizados a base de Co-(Ni y Fe) LDHs demostraron interesantes comportamientos catalíticos para su uso en WOR. No obstante, se requiere la optimización de estos sistemas catalíticos. La relativa alta área superficial que presentaron estos materiales podría ser utilizada para inmovilizar otras NPs activas para oxidación catalítica del agua, con el objetivo de reducir el sobrepotencial de estos catalizadores. Además, los catalizadores podrían producirse a gran escala, ya que se sintetizaron a partir de precursores de bajo costo, bajo condiciones óptimas para su producción. Finalmente, el procedimiento de síntesis puede ser extendido para diseñar y producir otros compuestos LDH basados en metales abundantes en la corteza terrestre para llevar a cabo la reacción electrocatalítica del agua.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se presenta la metodología para realizar la síntesis de hidróxidos de doble capa a base cobalto, níquel y hierro en forma de nanohojas por el método de precipitación.

Los resultados de CV indicaron que el catalizador más activo fue el Co–Fe LDH en el estudio de los LDHs, exhibiendo una densidad de corriente de $\sim 6.7 \text{ mA/cm}^2$, pero la característica más interesante del material es su sobrepotencial ($\sim 570 \text{ mV}$), el cual fue menor que el Co–Ni LDH, Co(OH)_2 , Ni(OH)_2 , Fe(OH)_3 , NiO y Co_3O_4 .

Se propone un nuevo arreglo de catalizadores basados en nanohojas de Co–Fe LDH decorado con NPs de Co–Fe OH el cual resultó ser catalíticamente mejor que Co–Ni LDH en la reacción de oxidación de agua. Sin embargo, el catalizador en forma de NPs de Co-Fe estabilizado con betaína es todavía más activo que los sistemas catalíticos LDHs, exhibiendo tan solo un sobrepotencial de $\sim 410 \text{ mV}$ vs NHE.

Los valores de área superficial determinada a partir de las isothermas de adsorción–desorción de N_2 por el método BET de los LDHs mostró ser relativamente más alta ($103 \text{ m}^2/\text{g}$ para Co–Ni y $187 \text{ m}^2/\text{g}$ para Co–Fe LDH) que otros LDHs reportados en la literatura para la oxidación de agua, por tanto esta propiedad podría ser utilizada para inmovilizar otras NPs activas para dicha reacción u otras reacciones que comprendan una etapa de oxidación.

Los resultados del mapeo químico por EDS mostraron que existe una distribución uniforme de los metales y el oxígeno en la superficie de los LDHs en este trabajo, lo cual favorece una mejor distribución de sitios activos para que se lleve a cabo con mayor facilidad la reacción.

Se encontró que el catalizador en forma de NPs de Co-Fe estabilizado con betaína presenta aún menor sobrepotencial que el estudio para los LDHs y respectivos monometálicos en forma de óxidos e hidróxidos.

Los catalizadores (Co-(Ni y Fe) LDHs y Co-Fe estabilizados con betaína) pueden ser producidos a gran escala utilizando precursores baratos y bajo condiciones de baja presión y temperatura, por lo que se recomiendan como catalizadores en la reacción catalítica de la oxidación de agua.

6. FUTURO TRABAJO A DESARROLLAR

En todo trabajo científico se puede investigar con mas profundidad algunos temas cruciales de este. Las principales lineas de investigación que se podrían explorar son las siguientes:

- Realizar estudios cinéticos de hidróxidos de doble capa y nanopartículas en la WOR.
- Sintetizar LDHs con mayor área superficial que los ya reportados, para su posterior uso como soporte de electrocatalizadores.
- Establecer un método de síntesis para obtener los óxidos de doble capa en forma de nanohojas a partir de los respectivos LDHs y estudiar sus propiedades electrocatalíticas en la WOR.
- Dopar las nanohojas de LDHs con nanopartículas que ayuden a reducir el sobrepotencial en la reacción de oxidación de agua.
- Utilizar otras formas del carbono (nanotubos de carbono, grafeno, etc) en la preparación de los electrodos de trabajo, con el fin de incrementar la estabilidad y la actividad catalítica de los materiales.
- Estudiar el comportamiento de los LDHs a diferentes valores de pH en la reacción oxidativa del agua.

7. APÉNDICES

Apéndice 1. Micrografías de TEM de baja Resolución de las muestras Co-Ni LDH y Co-Fe LDH

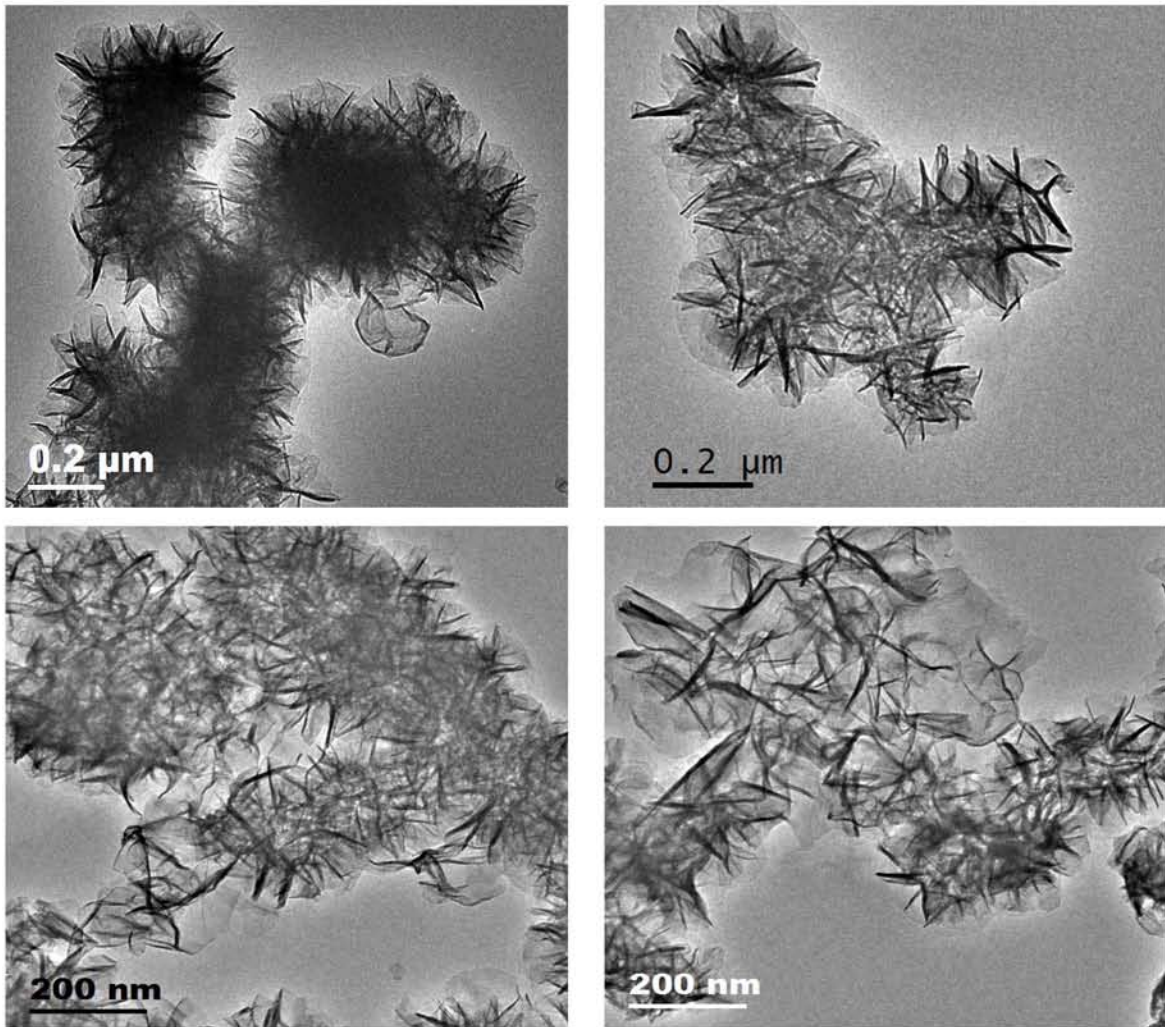


Figura 36: Micrografías de TEM correspondientes a Co-Ni LDH.

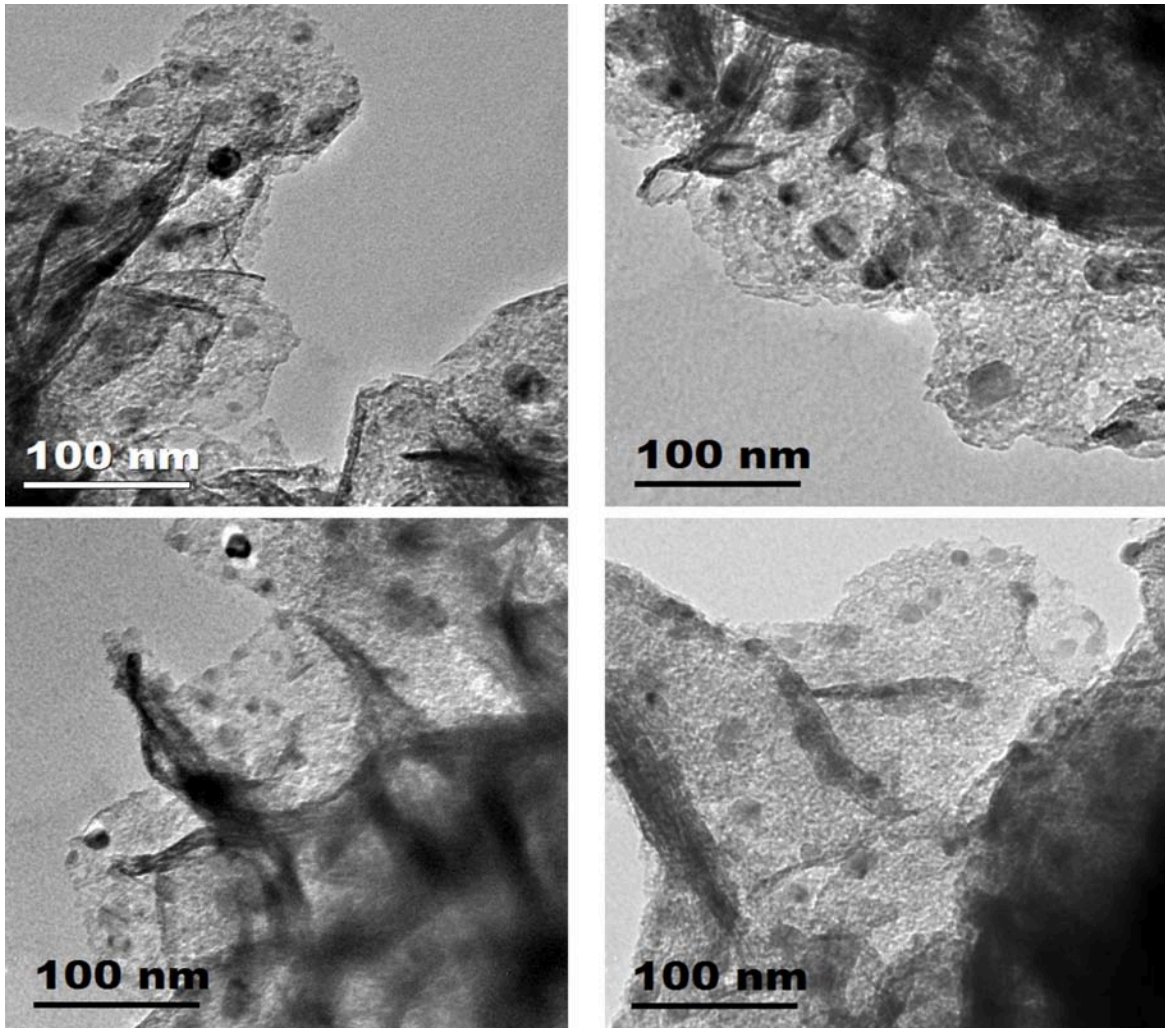


Figura 37: Micrografías de TEM correspondientes a Co-Ni LDH.

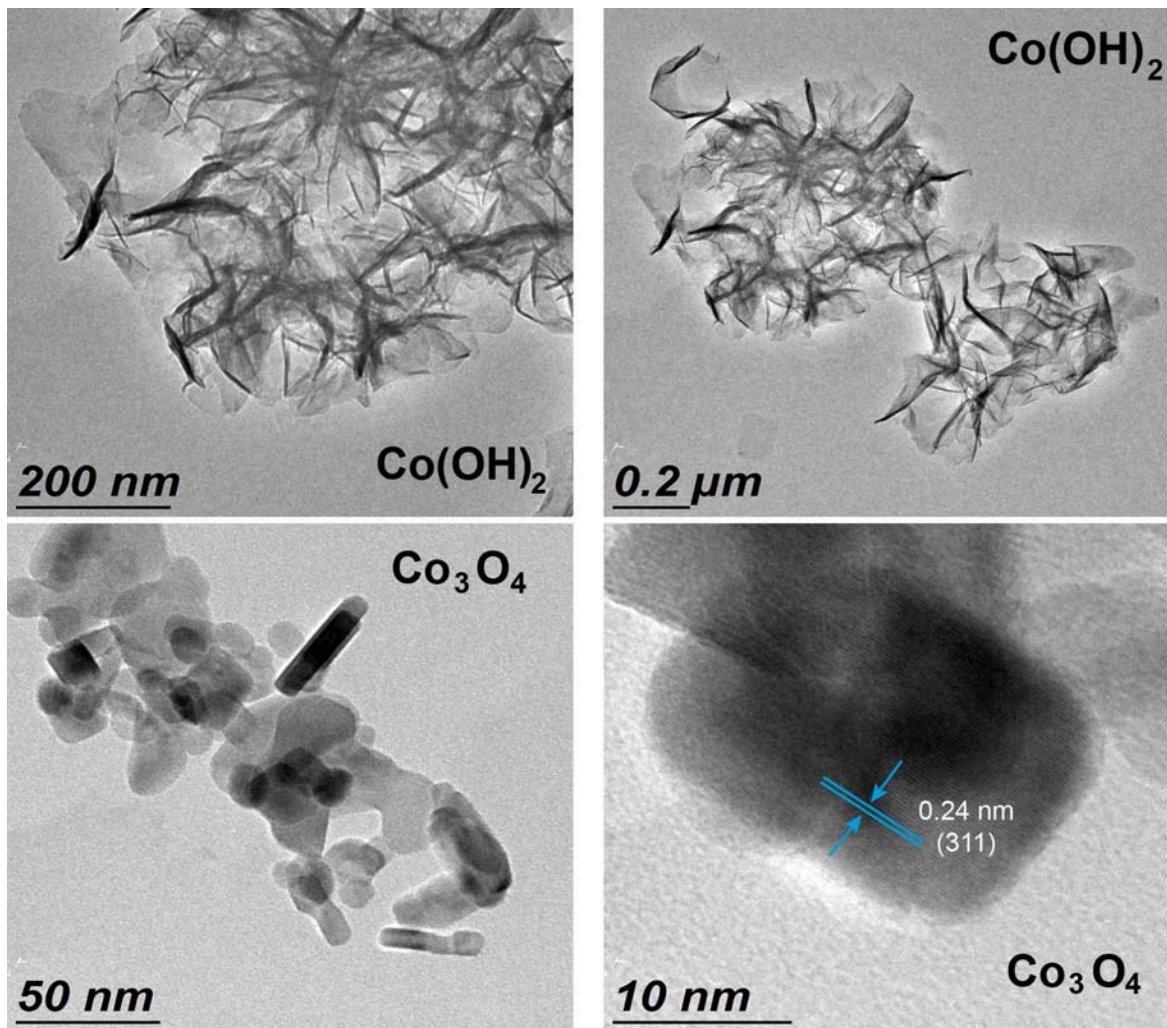


Figura 38: Micrografías de TEM correspondientes a Co(OH)_2 y Co_3O_4 .

Apéndice 2. Tarjetas cristalográficas de XRD

00-033-0429

Co-Ni LDH

Status Primary **QM:** Indexed (I) **Pressure/Temperature:** Ambient
Chemical Formula: (Ni_{6.10}Co_{2.90})(OH)_{18.27}(CO₃)_{1.315}·6.7H₂O
Empirical Formula: C_{1.315}Co_{2.9}H_{31.67}Ni_{6.1}O_{28.915} **Weight %:** C1.52 Co16.45 H3.07 Ni34.45 O44.51
Atomic %: C1.85 Co4.09 H44.67 Ni8.60 O40.78 **Compound Name:** Cobalt Nickel Carbonate Hydroxide Hydrate
Mineral Name: Comblainite

Radiation: CuK α λ : 1.5418 \AA **d-Spacing:** D.S. **Intensity:** Visual **Camera Diameter:** 114.60
Reference: Piret, P., Deliens. Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 103, 113 (1980).

SYS: Rhombohedral **Aspect:** R** (166)
Author's Cell [AuthCell a: 3.038 \AA **AuthCell c:** 22.79 \AA **AuthCell Vol:** 182.16 \AA^3 **AuthCell Z:** 0.33
AuthCell MolVol: 552.00] **Dmeas:** 3.05g/cm³ **SS/FOM:** F(13) = 16.7(0.046, 17) **Reference:** Ibid.

Molecular Weight: 1039.31
Crystal Data [XtlCell a: 3.038 \AA **XtlCell b:** 3.038 \AA **XtlCell c:** 22.790 \AA **XtlCell α :** 90.00° **XtlCell β :** 90.00°
XtlCell γ : 120.00° **XtlCell Vol:** 182.16 \AA^3 **XtlCell Z:** 0.33]
Crystal Data Axial Ratio [a/b: 0.0000 **c/b:** 7.5016]
Reduced Cell [RedCell a: 3.038 \AA **RedCell b:** 3.038 \AA **RedCell c:** 7.796 \AA **RedCell α :** 78.77°
RedCell β : 78.76° **RedCell γ :** 60.00° **RedCell Vol:** 60.72 \AA^3]

$\epsilon\alpha$: =1.684(2) $\epsilon\gamma$: =1.690(2) **Reference:** Ibid.

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: hR7.80 **Pearson w/o H:** hR4.3163 **Mineral Classification:** Hydrotalcite (Family), 7R (Supergroup)
Subfile(s): Inorganic, Mineral Related (Mineral), Primary Pattern **Entry Date:** 07/02/1982
Last Modification Date: 01/24/2009

Database Comments: Analysis: Microprobe analysis of 2 samples, after deducting admixed "metasaleeite" (wt.%): NiO 43.66, 43.75; "C O₂" 5.54, 4.42; "Co₂ O₃" 23.10, 23.02; "H₂ O"+ 15.75, 16.54; "H₂ O"- 11.59, 8.69; "(Nix +2 , Co1-x +3) (O H)₂ (C O₃)_{0.5-.05x-z} H₂ O", with Dx=3.16. Color: Greenish blue. General Comments: Reflections at d=9.80, d=4.92, and d=3.486 due to impurity have been omitted. Sample Source or Locality: Specimen from Shinkokobwe uranium deposit, Shaba, Zaire.

00-033-0429 (Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1 1.54056 \AA

2 θ	d(\AA)	I	h	k	l	*	2 θ	d(\AA)	I	h	k	l	*	2 θ	d(\AA)	I	h	k	l	*
11.5730	7.640000	100	0	0	3		39.5270	2.278000	50	0	1	5		60.9415	1.519000	20	1	1	0	
23.3406	3.808000	50	0	0	6		44.2318	2.046000	5	1	0	7		62.3046	1.489000	30	1	1	3	
34.3846	2.606000	5	1	0	1		46.9418	1.934000	40	0	1	8		66.3330	1.408000	5	1	1	6	
34.9236	2.567000	70	0	1	2		53.0769	1.724000	5	1	0	10								
37.6851	2.385000	5	1	0	4		56.4773	1.628000	5	0	1	11								

Status Primary QM: Blank (B) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Co_{5.84}Fe_{2.16}(OH)₁₆(CO₃)_{1.08}·0.32H₂O
 Empirical Formula: C1.08 Co5.84 Fe2.16 H16.64 O19.56 Weight %: C1.61 Co42.62 Fe14.94 H2.08 O38.76 Atomic %: C2.39 Co12.90 Fe4.77 H36.75 O43.20
 Compound Name: Cobalt Iron Carbonate Hydroxide Hydrate

Radiation: CuKα1 λ: 1.5406Å d-Spacing: Diff. Intensity: Diffractometer Reference: Rives, V., Univ. de Salamanca, Spain. Private Communication (1998).

SYS: Rhombohedral SPGR: R-3m (166)

Author's Cell [AuthCell a: 3.120Å AuthCell c: 22.78Å AuthCell Vol: 192.04Å³ AuthCell Z: 0.38 AuthCell MoIVol: 505.37] Dcalc: 2.653g/cm³
 SS/FOM: F(15) = 9.4(0.100, 16) Reference: del Arco, M., Trujillano, R., Rives, V. J. Mater. Chem. 8, 761 (1998).

Space Group: R-3m (166) Molecular Weight: 807.49

Crystal Data [XtiCell a: 3.120Å XtiCell b: 3.120Å XtiCell c: 22.780Å XtiCell α: 90.00° XtiCell β: 90.00° XtiCell γ: 120.00° XtiCell Vol: 192.04Å³

XtiCell Z: 0.38] Crystal Data Axial Ratio [a/b: 0.0000 c/b: 7.3013]

Reduced Cell [RedCell a: 3.120Å RedCell b: 3.120Å RedCell c: 7.804Å RedCell α: 78.47° RedCell β: 78.47° RedCell γ: 60.00° RedCell Vol: 64.01Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: hR5.74 Pearson w/o H: hR3.63226 Subfile(s): Inorganic, Primary Pattern Entry Date: 05/10/1999 Last Modification Date: 01/24/2009

Database Comments: Color: Brown. Sample Preparation: Prepared by addition of "Co" and "Fe" nitrates ("Co":"Fe"=2:1) to aqueous "Na₂CO₃". Hydrothermal treatment at autogenous pressure at 100 C for 5 days, followed by washing, filtering and drying at room temperature in open air.

00-050-0235 (Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056Å

2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*						
11.6465	7.592000	100	0	0	3		35.1071	2.554000	7	0	0	9		46.2327	1.962000	4	0	1	8		59.0937	1.562000	11	1	1	0
23.4217	3.795000	45	0	0	6		36.6028	2.453000	2	1	0	4		47.9409	1.896000	2	0	0	12		60.5445	1.528000	14	1	1	3
33.2155	2.695000	7	1	0	1		38.7305	2.323000	6	0	1	5		52.4539	1.743000	1	1	0	10		63.3943	1.466000	5	1	0	13
34.0745	2.629000	13	0	1	2		43.2748	2.089000	5	1	0	7		56.0274	1.640000	1	0	1	11							

Status Primary QM: Blank (B) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Co(OH)₂ Empirical Formula: CoH₂O₂
 Weight %: Co63.40 H2.17 O34.43 Atomic %: Co20.00 H40.00 O40.00 Compound Name: Cobalt Hydroxide Common Name: α-Co(OH)₂

Radiation: CoKα λ: 1.7902Å d-Spacing: Diff.

Reference: Ismail, J., Ahmed, M., Kamath, P., Subbanna, G., Uma, S., Gopalakrishnan, J. J. Solid State Chem. 114, 550 (1995).

SYS: Hexagonal Author's Cell [AuthCell a: 3.17Å AuthCell c: 9.26Å AuthCell Vol: 80.59Å³] SS/FOM: F(5) = 12.2(0.037, 11) Reference: Ibid.

Molecular Weight: 92.95

Crystal Data [XtiCell a: 3.170Å XtiCell b: 3.170Å XtiCell c: 9.260Å XtiCell α: 90.00° XtiCell β: 90.00° XtiCell γ: 120.00° XtiCell Vol: 80.59Å³]

Crystal Data Axial Ratio [a/b: 0.0000 c/b: 2.9211]

Reduced Cell [RedCell a: 3.170Å RedCell b: 3.170Å RedCell c: 9.260Å RedCell α: 90.00° RedCell β: 90.00° RedCell γ: 120.00° RedCell Vol: 80.59Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: h?? Pearson w/o H: h?? Subfile(s): Inorganic, Primary Pattern Entry Date: 08/21/2000 Last Modification Date: 01/24/2009

Database Comments: Sample Preparation: An electrochemical cell with a cobalt nitrate-maleic acid solution, a potassium nitrate solution and platinum electrodes was maintained at a maximum pH of 7 to effect precipitation of the hydroxide. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

00-051-1731 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*
9.5021	9.300000	80	0	0	1		33.3812	2.682000	59					51.6256	1.769000	56	1	0	4	
19.1617	4.628000	95	0	0	2		38.0327	2.364000	100	1	0	2		58.1936	1.584000	51	1	1	0	

00-038-0715

Ni(OH)₂

Status Primary QM: Blank (B) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Ni (OH)₂ · 0.75 H₂O Empirical Formula: H_{3.5}NiO_{2.75}
 Weight %: H3.32 Ni55.26 O41.42 Atomic %: H48.28 Ni13.79 O37.93 Compound Name: Nickel Hydroxide Hydrate Mineral Name: Jamborite, syn
 Common Name: α'-Ni (OH)₂ · 0.75 H₂O

Reference: Braconnier, J., Delmas, C., Fouassier, C., Figlarz, M., Beaudouin, B., Hagenmuller, P. Rev. Chim. Miner. 21, 496 (1984).

SYS: Rhombohedral SPGR: R Author's Cell [AuthCell a: 3.08(1)Å AuthCell c: 23.41(5)Å AuthCell Vol: 192.32Å³] SS/FOM: F(8) = 7.0(0.076, 15)
 Reference: Ibid.

Space Group: R Molecular Weight: 106.23

Crystal Data [XtlCell a: 3.080Å XtlCell b: 3.080Å XtlCell c: 23.410Å XtlCell α: 90.00° XtlCell β: 90.00° XtlCell γ: 120.00° XtlCell Vol: 192.32Å³]
 Crystal Data Axial Ratio [a/b: 0.0000 c/b: 7.6006]

Reduced Cell [RedCell a: 3.080Å RedCell b: 3.080Å RedCell c: 8.003Å RedCell α: 78.91° RedCell β: 78.91° RedCell γ: 60.00° RedCell Vol: 64.11Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: hR? Pearson w/o H: hR? Subfile(s): Inorganic, Mineral Related (Mineral ,Synthetic), Primary Pattern Entry Date: 08/04/1987
 Last Modification Date: 01/24/2009

Database Comments: General Comments: α* indicates the difference in structure and texture.

00-038-0715 (Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056Å

2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*
11.3494	7.790000	100	0	0	3		33.4583	2.676000	50	1	0	1		38.7651	2.321000	50	0	1	5		59.9812	1.541000	50	1	1	0	
22.7353	3.908000	70	0	0	6		34.4118	2.604000	50	0	1	2		45.9847	1.972000	20	0	1	8		61.2538	1.512000	20	1	1	3	

00-022-0346

Fe(OH)₃

Status Primary QM: Low-Precision (O) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Fe (OH)₃ Empirical Formula: Fe H₃ O₃
 Weight %: Fe52.26 H2.83 O44.91 Atomic %: Fe14.29 H42.86 O42.86 Compound Name: Iron Hydroxide

Radiation: CoKα A: 1.7902Å Intensity: Diffractometer Reference: Okamoto. J. Am. Ceram. Soc. 51, 54 (1968).

SYS: Cubic Author's Cell [AuthCell a: 8.37Å AuthCell Vol: 586.38Å³] SS/FOM: F(3) = 0.9(0.121, 27) Reference: Ibid.

Molecular Weight: 106.87

Crystal Data [XtlCell a: 8.370Å XtlCell b: 8.370Å XtlCell c: 8.370Å XtlCell α: 90.00° XtlCell β: 90.00° XtlCell γ: 90.00° XtlCell Vol: 586.38Å³]
 Crystal Data Axial Ratio [a/b: 0.0000 c/b: 0.0000]

Reduced Cell [RedCell a: 8.370Å RedCell b: 8.370Å RedCell c: 8.370Å RedCell α: 90.00° RedCell β: 90.00° RedCell γ: 90.00° RedCell Vol: 586.38Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: c?? Pearson w/o H: c?? Subfile(s): Forensic, Inorganic, Primary Pattern Last Modification Date: 01/24/2009

Database Comments: Sample Preparation: Precipitated from "Fe (NO₃)₃" sol. with IN NaOH at 20 C. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

00-022-0346 (Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056Å

2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*
18.4690	4.800000	20	1	1	1		35.0222	2.560000	100					43.0368	2.100000	20	4	0	0		57.5570	1.600000	40				
30.8069	2.900000	60					40.9902	2.200000	10					52.5512	1.740000	20					62.7263	1.480000	60	4	4	0	

00-038-0032

Fe(OH)₃

Status Primary QM: Low-Precision (O) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Fe (O H)₃ Empirical Formula: Fe H₃ O₃
 Weight %: Fe52.26 H2.83 O44.91 Atomic %: Fe14.29 H42.86 O42.86 Compound Name: Iron Hydroxide

Radiation: CuKα λ: 1.5418Å d-Spacing: Diff. Intensity: Diffractometer Reference: Au-Yeung, S. et al. Inorg. Chem. 23, 1513 (1984).

Reference: Ibid.

Molecular Weight: 106.87 Crystal Data [XtlCell Vol: 0.00Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Subfile(s): Inorganic, Primary Pattern Entry Date: 11/30/1984 Last Modification Date: 01/24/2009

Database Comments: Reason O Quality Was Assigned: O assigned because of lack of indexing.

00-038-0032 (Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056Å

2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*
14.1885	6.237000	100					38.0494	2.363000	11					60.1967	1.536000	32				
21.2226	4.183000	15					46.8647	1.937000	42					65.1333	1.431000	12				
26.3779	3.376000	64					53.0106	1.726000	18					67.9150	1.379000	13				
36.3725	2.468000	88					59.1355	1.561000	10					79.3908	1.206000	9				

00-009-0418

Co₃O₄

Status Alternate QM: Indexed (I) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Co₃ O₄ Empirical Formula: Co₃ O₄ Weight %: Co73.42 O26.58
 Atomic %: Co42.86 O57.14 Compound Name: Cobalt Oxide

Radiation: CoKα1 λ: 1.789Å Intensity: Diffractometer Reference: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539 9, 29 (1960).

SYS: Cubic SPGR: Fd-3m (227) Author's Cell [AuthCell a: 8.084Å AuthCell Vol: 528.30Å³ AuthCell Z: 8.00 AuthCell MolVol: 66.04]
 Dcalc: 6.055g/cm³ SS/FOM: F(19) = 34.2(0.023, 24) Reference: Ibid.

Space Group: Fd-3m (227) Molecular Weight: 240.80

Crystal Data [XtlCell a: 8.084Å XtlCell b: 8.084Å XtlCell c: 8.084Å XtlCell α: 90.00° XtlCell β: 90.00° XtlCell γ: 90.00° XtlCell Vol: 528.30Å³

XtlCell Z: 8.00] Crystal Data Axial Ratio [a/b: 0.0000 c/b: 0.0000]

Reduced Cell [RedCell a: 5.716Å RedCell b: 5.716Å RedCell c: 5.716Å RedCell α: 60.00° RedCell β: 60.00° RedCell γ: 60.00° RedCell Vol: 132.07Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

CAS: 1308-06-1 Pearson: cF56.00 Prototype Structure: Al₂ Mg O₄ Prototype Structure (Alpha Order): Al₂ Mg O₄

Subfile(s): Alternate Pattern, Common Phase, Educational Pattern, Inorganic, Metals & Alloys, NBS Pattern Last Modification Date: 01/24/2009

Cross-Ref PDF #'s: 00-042-1467 (Primary), 00-043-1003 (Primary), 04-005-4386

Database Comments: Additional Patterns: Validated by calculated pattern 00-043-1003. See PDF 00-042-1467. Analysis: Spectrographic analysis: 1.0-0.1% Ca, Ni; 0.1-1.0% each of Al, Fe, Mg, Si; 0.001-0.01% each of Ba, Cu, Mn; 0.001-0.001% of Cr. Color: Black. Sample Preparation: Sample prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, by heating cobalt fluoride to 850 C for 24 hours. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

00-009-0418 (Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056Å

2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*
18.9918	4.669000	20	1	1	1		55.6399	1.650500	12	4	2	2		78.3726	1.219100	8	6	2	2	
31.2487	2.860000	40	2	2	0		59.3487	1.559000	35	5	1	1		82.5987	1.167100	4	4	4	4	
36.8360	2.438000	100	3	1	1		65.2204	1.429300	45	4	4	0		85.7494	1.132100	4	5	5	1	
38.5578	2.333000	12	2	2	2		74.0760	1.278800	6	6	2	0		90.9628	1.080300	8	6	4	2	
44.8084	2.021000	25	4	0	0		77.3235	1.233000	12	5	3	3		94.0963	1.052400	16	5	5	3	

00-004-0835

NiO

Status Alternate QM: Indexed (I) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Ni O Empirical Formula: Ni O Weight %: Ni78.58 O21.42
Atomic %: Ni50.00 O50.00 Compound Name: Nickel Oxide Mineral Name: Bunsenite, syn

Radiation: CuKα1 λ: 1.5405Å Intensity: Diffractometer I/lc: 3.3 Reference: Swanson, Tatge. Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539 I, 47 (1953).

SYS: Cubic SPGR: Fm-3m (225) Author's Cell [AuthCell a: 4.1769Å AuthCell Vol: 72.87Å³ AuthCell Z: 4.00 AuthCell MolVol: 18.22]
Dcalc: 6.809g/cm³ Dmeas: 6.898g/cm³ SS/FOM: F(10) = 36.6(0.027, 10) Reference: Ibid.

Space Group: Fm-3m (225) Molecular Weight: 74.70
Crystal Data [XtlCell a: 4.177Å XtlCell b: 4.177Å XtlCell c: 4.177Å XtlCell α: 90.00° XtlCell β: 90.00° XtlCell γ: 90.00° XtlCell Vol: 72.87Å³
XtlCell Z: 4.00] Crystal Data Axial Ratio [a/b: 0.0000 c/b: 0.0000]
Reduced Cell [RedCell a: 2.954Å RedCell b: 2.954Å RedCell c: 2.954Å RedCell α: 60.00° RedCell β: 60.00° RedCell γ: 60.00° RedCell Vol: 18.22Å³]

trωβ: =2.73 Reference: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 500

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

CAS: 1313-99-1 Pearson: cF8.00 Prototype Structure: Na Cl Prototype Structure (Alpha Order): Cl Na
Mineral Classification: Halite (Group), oxide (Subgroup)
Subfile(s): Alternate Pattern, Common Phase, Educational Pattern, Forensic, Inorganic, Metals & Alloys, Mineral Related (Mineral ,Synthetic), NBS Pattern
Last Modification Date: 01/24/2009

Cross-Ref PDF #: 00-001-1239 (Deleted), 00-002-1216 (Deleted), 00-022-1189 (Alternate), 00-044-1159 (Primary), 00-047-1049 (Primary), 01-071-1179 (Primary), 01-071-4750 (Alternate), 01-071-4751 (Alternate), 01-073-1519 (Alternate), 01-073-1523 (Alternate), 01-075-0197 (Alternate), 01-075-0269 (Alternate), 01-078-0423 (Alternate), 01-078-0429 (Alternate), 01-078-0643 (Alternate), 01-089-7130 (Alternate), 03-065-2901 (Alternate), 03-065-5745 (Alternate), 04-001-9373, 04-011-8441, 04-011-9039, 04-011-9041, 04-012-5501, 04-012-6347

Database Comments: Additional Patterns: To replace 00-001-1239, 00-002-1216 and 00-003-1287. See PDF 00-047-1049. See PDF 01-071-1179. Analysis: Spectroscopic analysis shows faint traces of Mg, Si and Ca. Color: Green. General Comments: Known to be distorted to a rhombohedral cell. Sample Source or Locality: Sample obtained from Johnson Matthey Company, Ltd. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

00-004-0835 (Fixed Slit Intensity) - Cu Ka1 1.54056Å

2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	
37.2797	2.410000	91	1	1	1		75.4425	1.259000	16	3	1	1		107.0050	0.958200	7	3	3	1		146.6950	0.804000	7	5	1	1		
43.2966	2.088000	100	2	0	0		79.3908	1.206000	13	2	2	2		111.1540	0.933800	21	4	2	0									
62.9153	1.476000	57	2	2	0		95.0795	1.044100	8	4	0	0		129.2020	0.852700	17	4	2	2									

00-055-0124

Co-Fe OH

Status Primary QM: Star (S) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Fe (O H) 3 Co (O H) 2 · 5 H 2 O Empirical Formula: Co Fe H15 O10
Weight %: Co20.33 Fe19.26 H5.22 O55.19 Atomic %: Co3.70 Fe3.70 H5.56 O37.04 Compound Name: Cobalt Iron Hydroxide Hydrate

Radiation: CuKα1 λ: 1.5406Å Filter: Graph Mono d-Spacing: Diff. Cutoff: 12.60 Intensity: Diffractometer I/lc: 0.23
Reference: Zheng, J., Nankai Univ., Dept. of Chemistry, Tianjin, P.R.China. ICDD Grant-in-Aid (2004).

SYS: Monoclinic SPGR: C2/c (15)
Author's Cell [AuthCell a: 10.0580(11)Å AuthCell b: 7.2374(9)Å AuthCell c: 24.3074(27)Å AuthCell β: 98.3020(70)° AuthCell Vol: 1750.89Å³
AuthCell Z: 8.00 AuthCell MolVol: 218.86] Dcalc: 2.199g/cm³ SS/FOM: F(30) = 41.1(0.0143, 51) Melting Point: >573 K Reference: Ibid.

Space Group: C2/c (15) Molecular Weight: 289.89
Crystal Data [XtlCell a: 24.307Å XtlCell b: 7.237Å XtlCell c: 10.058Å XtlCell α: 90.00° XtlCell β: 98.30° XtlCell γ: 90.00° XtlCell Vol: 1750.88Å³
XtlCell Z: 8.00] Crystal Data Axial Ratio [a/b: 3.3586 c/b: 1.3897]
Reduced Cell [RedCell a: 6.196Å RedCell b: 6.196Å RedCell c: 24.307Å RedCell α: 83.27° RedCell β: 83.27° RedCell γ: 71.48° RedCell Vol: 875.44Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: mC216.00 Pearson w/o H: mC96 Subfile(s): Inorganic, Primary Pattern Entry Date: 09/09/2004 Last Modification Date: 01/24/2009

Database Comments: Melting Point: >573 K. Sample Preparation: The sample was obtained by the slow evaporation of an aqueous solution. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 298(1) K.

00-055-0124 (Fixed Slit Intensity) - Cu Ka1 1.54056Å

2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*
14.6986	6.021660	3	0	0	4		31.5991	2.829070	5	2	2	-3		44.9809	2.013650	9	3	1	-10		55.3985	1.657120	5	2	4	-4	
15.0986	5.863020	14	1	1	0		32.0632	2.789180	10	2	2	2		45.2807	2.001010	12	3	1	8		56.5192	1.626890	1	1	3	-11	
15.8756	5.577780	5	1	1	1		32.4562	2.756300	4	2	0	-8		45.4358	1.994540	5	1	3	6		56.9744	1.614970	2	2	4	4	
16.2365	5.454580	16	1	1	-2		32.8782	2.721880	5	3	1	-5		45.9887	1.971840	6	4	2	-5		57.0735	1.612400	2	1	1	14	
17.3665	5.102130	17	1	1	2		33.3181	2.686940	7	0	2	6		46.2958	1.959470	2	2	0	-12		57.8785	1.591880	2	2	2	12	
17.8195	4.973440	45	2	0	0		33.4362	2.677220	5	2	2	3		46.5738	1.948420	3	1	1	-12		58.5110	1.576160	2	3	3	8	
18.2485	4.857480	25	2	0	-2		34.6371	2.587580	6	1	1	8		46.8706	1.936770	5	5	1	-2		59.4942	1.552440	1	0	2	14	
19.4825	4.552510	6	1	1	3		35.2011	2.547400	3	2	2	4		47.0287	1.930630	5	3	3	1		59.6271	1.549300	2	1	3	-12	
20.2145	4.389280	100	1	1	-4		35.7590	2.510280	18	4	0	-2		47.7078	1.904720	5	3	3	-4		60.9111	1.519680	2	4	0	-14	
21.4384	4.141380	18	2	0	-4		36.4020	2.468070	3	2	2	-6		48.5878	1.872260	29	0	2	11		61.4893	1.506680	8	2	2	13	
22.0344	4.030690	44	1	1	4		37.0389	2.425110	6	4	0	-4		49.2368	1.849090	6	1	1	12		61.6772	1.502630	6	5	3	2	
22.8804	3.883530	5	1	1	-5		37.9629	2.368180	1	4	0	2		50.1287	1.818260	3	1	3	8		62.1762	1.491760	3	3	1	13	
24.5743	3.619540	11	0	2	0		38.1599	2.356410	1	1	1	9		50.4205	1.808420	5	1	1	-13		63.1061	1.472000	1	6	2	2	
24.7943	3.587920	26	2	0	4		38.3780	2.343520	1	1	3	0		50.5686	1.803470	4	0	4	1		63.3943	1.466000	1	0	2	15	
25.8063	3.448210	16	1	1	-6		38.8939	2.313610	4	0	2	8		50.7947	1.795970	3	4	2	-8		63.6791	1.460130	3	6	0	6	
26.4393	3.368430	6	2	0	-6		39.4209	2.283890	10	3	1	-8		51.0977	1.786030	3	2	2	10		64.2801	1.447920	2	6	2	3	
26.9973	3.299940	1	0	2	3		39.6169	2.273040	14	2	2	6		51.5387	1.771780	3	2	0	12		65.0422	1.432790	2	1	5	0	
27.9782	3.186430	9	1	1	6		40.4338	2.228980	2	1	3	3		51.9225	1.759580	7	5	1	4		65.6191	1.421580	3	3	1	-16	
28.9462	3.082040	2	1	1	-7		40.7999	2.209820	6	1	3	-4		52.1417	1.752700	4	0	2	12		65.8403	1.417340	3	5	3	5	
29.3572	3.039820	5	3	1	-1		41.1348	2.192600	4	2	2	-8		52.8956	1.729480	7	4	2	-9		66.0173	1.413970	2	4	4	-6	
29.5992	3.015510	24	3	1	0		41.7958	2.159440	3	1	3	4		53.1374	1.722180	3	1	1	13		66.3714	1.407280	2	5	1	10	
30.2603	2.951130	11	3	1	-3		42.2940	2.135150	2	1	3	-5		53.8336	1.701540	5	2	0	-14		66.6608	1.401870	3	4	2	-14	
30.5421	2.924530	26	0	0	-6		42.8900	2.108850	1	1	1	-11		54.4564	1.683540	2	4	0	-12		67.0997	1.393760	2	7	1	-5	
30.7962	2.900980	23	2	2	-2		43.8787	2.061640	7	4	2	-2		54.5874	1.679810	2	2	4	-3		67.4566	1.387250	1	1	5	4	
31.3582	2.850260	11	3	1	-4		44.2559	2.044940	3	4	2	-3		54.8556	1.672230	2	2	4	2		67.7540	1.381890	1	7	1	1	

REFERENCIAS

- [1] *World Energy Outlook*. International Energy Agency, **2013**.
- [2] L. Duan, F. Bozoglian, S. Mandal, B. Stewart, T. Privalov, A. Llobet, L. Sun. *Nat. Chem.*, 4:418–423, **2012**.
- [3] J.J. Concepcion, J.W. Jurss, J.L. Templeton, T.J. Meyer. *J. Am. Chem. Soc.*, 130:16462–16463, **2008**.
- [4] M.W. Kanan, D.G. Nocera. *Science*, 321:1072–1075, **2008**.
- [5] H. Inoue, T. Shimada, Y. Kou, Y. Nabetani, D. Masui, S. Takagi, H. Tachibana. *ChemSusChem*, 4:173–179, **2011**.
- [6] A. Sartorel, M. Carraro, G. Scorrano, M. Bonchio. *Energy Procedia*, 22:78–87, **2012**.
- [7] J. Xie, H. Zhang, S. Li, R. Wang, X. Sun, M. Zhou, J. Zhou, X.W. Lou, Y. Xie. *Adv. Mater.*, 25:5807–5813, **2013**.
- [8] J. Kibsgaard, Z. Chen, B.N. Reinecke, T.F. Jaramillo. *Nat. Chem.*, 11:963–969, **2012**.
- [9] D. Voiry, H. Yamaguchi, J. Li, R. Silva, C.B.D. Alves, T. Fujita, M. Chen, T. Asefa, V.B. Shenoy, G. Eda, M. Chhowalla. *Nat. Mater.*, 12:850–855, **2013**.
- [10] Y. Li, H. Wang, L. Xie, Y. Liang, G. Hong, H. Dai. *J. Am. Chem. Soc.*, 133:7296–7299, **2011**.
- [11] J. Barber. *Chem. Soc. Rev.*, 38:185–196, **2009**.
- [12] R. Razeghifard, editor. *Natural and Artificial Photosynthesis; Solar Power as Energy Source*. John Wiley & Sons; New Jersey, **2013**.
- [13] C.W. Cady, R.H. Crabtree, G.W. Brudvig. *Coord. Chem. Rev.*, 252:444–455, **2008**.
- [14] J. Yano, J. Kern, K. Sauer, M.J. Latimer, Y. Pushkar, J. Biesiadka, B. Loll, W. Saenger, J. Messinger, A. Zouni, V.K. Yachandra. *Science*, 314:821–825, **2006**.
- [15] Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya. *Nature*, 473:55–60, **2011**.
- [16] J.P. McEvoy, G.W. Brudvig. *Chem. Rev.*, 106:4455–4483, **2006**.
- [17] A.J. Bard, M.A. Fox. *Acc. Chem. Res.*, 28:141–145, **1995**.
- [18] D. Gust, T.A. Moore, A.L. Moore. *Theoretical and Experimental Plant Physiology*, 25:182–185, **2013**.

- [19] W.J. Youngblood, S.H.A. Lee, Y. Kobayashi, E.A. Hernandez-Pagan, P.G. Hoertz, T.A. Moore, A.L Moore, D. Gust, T.E. Mallouk. *J. Am. Chem. Soc.*, 131:926–927, **2009**.
- [20] J. Qiao, Y. Liu, F. Hong, J. Zhang. *Chem. Soc. Rev.*, 43:631–675, **2014**.
- [21] N.S. Spinner, J.A. Vega, W.E. Mustain. *Catal. Sci. Technol.*, 2:19–28, **2012**.
- [22] D.P. Schrag. *Science*, 315:812–813, **2007**.
- [23] D.T. Whipple, P.J.A. Kenis. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1:3451–3458, **2010**.
- [24] A. S. Agarwal, Y.M. Zhai, D.Hill, N. Sridhar. *ChemSusChem*, 4:1301–1310, **2011**.
- [25] Y. Lee, J. Suntivich, K.J. May, E.E. Perry, Y. Shao-Horn. *J. Phys. Chem. Lett.*, 3:399–404, **2012**.
- [26] S.W. Gersten, G.J. Samuels, T.J. Meyer. *J. Am. Chem. Soc.*, 104:4029–4030, **1982**.
- [27] J.J. Concepcion, M.K. Tsai, J.T. Muckerman, T.J. Meyer. *J. Am. Chem. Soc.*, 132:1545–1557, **2010**.
- [28] H. Dau, C. Limberg, T. Reier; M. Risch, S. Roggan, P. Strasser. *ChemCatChem*, 2:724–761, **2010**.
- [29] S.L.Y. Chang, M. Fekete, R.K. Hocking, A. Izgorodina, A. Singh, F. Zhou, D.R. MacFarlane, L. Spiccia. *New and Future Developments in Catalysis: Solar Photocatalysis*, **2013**.
- [30] L.Y. Chang, A.S. Barnard, L.C. Gontard, R.E. Dunin-Borkowski. *Nano Lett.*, 10:3073–3076, **2010**.
- [31] Y. Yamashita, M. Tada, M. Kakihana, M. Osada, K. Yoshida. *J. Mater. Chem.*, 12:1782–1786, **2002**.
- [32] F.A. Frame, T.K. Townsend, R.L. Chamousis, E.M. Sabio, T. Dittrich, N.D. Browning, F.E. Osterloh. *J. Am. Chem. Soc.*, 133:7264–7267, **2011**.
- [33] M.G. Walter, E.L. Warren, J.R. McKone, S.W. Boettcher, Q.X. Mi, E.A. Santoni, N.S. Lewis. *Chem. Rev.*, 110:6446–6473, **2010**.
- [34] A. Fujishima, K. Honda. *Nature*, 238:37–38, **1972**.
- [35] C.Y. Cummings, F. Marken, L.M. Peter, A.A. Tahir, K.G.U. Wijayantha. *Chem. Commun*, 48:2027–2029, **2012**.
- [36] G. Xin, W. Guo, T.L. Ma. *Appl. Surf. Sci.*, 256:165–169, **2009**.

- [37] D.E. Wang, R.G. Li, J. Zhu, J.Y. Shi, J.F. Han, X. Zong, C. Li. *J. Phys. Chem. C.*, 116:5082–5089, **2012**.
- [38] D.W. Flaherty, N.T. Hahn, R.A. May, S.P. Berlund, Y.M. Lin, K.J. Stevenson, Z. Dohnalek, B.D. Kay, C.B. Mullins. *Acc. Chem. Res.*, 45:434–443, **2012**.
- [39] Y.G. Guo, J.S. Hu, L. Wan. *Adv. Mater.*, 20:2878–2887, **2008**.
- [40] V. Krewald, F. Neese, D.A. Pantazis. *J. Am. Chem. Soc.*, 135:5726–5739, **2013**.
- [41] J.S. Kanady, E.Y. Tsui, M.W. Day, T. Agapie. *Science*, 333:733–736, **2011**.
- [42] N.S. McCool, M.D. Robinson, J.E. Sheats, G.C. Dismukes. *J. Am. Chem. Soc.*, 133:11446–11449, **2011**.
- [43] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari. *Catal. Today*, 11:173–301, **1991**.
- [44] R. Valdez, D.B. Grotjahn, D.K. Smith, J.M. Quintana, A. Olivas. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10:909–918, **2015**.
- [45] B. Li, Y. Zhao, S. Zhang, W. Gao, M. Wei. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5:10233–10239, **2013**.
- [46] Y. Zhang, B. Cui, C. Zhao, H. Lin, J. Li. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15:7363–7369, **2013**.
- [47] X. Zou, A. Goswami, T. Asefa. *J. Am. Chem. Soc.*, 135:17242–17245, **2013**.
- [48] S.J. Kim, Y. Lee, D.K. Lee, J.W. Lee, J.K. Kang. *J. Mater. Chem. A*, 2:4136–4139, **2014**.
- [49] Y. Li, L. Zhang, X. Xiang, D. Yan, F. Lia. *J. Mater. Chem. A*, 2:13250–13258, **2014**.
- [50] D. Tang, J. Liu, X. Wu, R. Liu, X. Han, Y. Han, H. Huang, Y. Liu, Z. Kang. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6:7918–7925, **2014**.
- [51] D.G. Nocera. *Acc. Chem. Res.*, 45:767–776, **2012**.
- [52] P.G. Hoertz, Y.I. Kim, W.J. Youngblood, T.E. Mallouk. *J. Phys. Chem. B*, 111:6845–6856, **2007**.
- [53] Y. Zhang, E.C. Judkins, D.R. McMillin, D. Mehta, T. Ren. *ACS Catal.*, 3:2474–2478, **2013**.
- [54] T. Nakagawa, C.A. Beasley, R.W. Murray. *J. Phys. Chem. C.*, 113:12958–12961, **2009**.
- [55] J. Feng, F. Heinz. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48:1841–1844, **2009**.
- [56] M. Grzelczak, J. Zhang, J. Pfrommer, J. Hartmann, M. Driess, M. Antonietti, X. Wang. *ACS Catalysis*, 3:383–388, **2013**.

- [57] R.D.L. Smith, M.S. Prévot, R.D. Fagan, Z. Zhang, P.A. Sedach, J.M.K Siu, S. Trudel, C.P. Berlinguette. *Science*, 340:60–63, **2013**.
- [58] A.J. Esswein, M.J. McMurdo, P.N. Ross, A.T. Bell, T.D. Tilley. *J. Phys. Chem. C*, 113:15068–15072, **2009**.
- [59] Powder Diffraction File-2 (PDF-2) Database. *International Center for Diffraction Data*, **2009**.
- [60] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.*, 60:309–319, **1938**.
- [61] T. Grygar, F. Marken, U. Schröder, F. Scholz. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 67:163–208, **2002**.
- [62] J. Suntivich, H.A. Gasteiger, N. Yabuuchi, Y. Shao-Horn. *J. Electrochem. Soc.*, 157:B1263–B1268, **2010**.
- [63] H. Chen, L. Hu, M. Chen, Y. Yan, L. Wu. *Adv. Funct. Mater.*, 24:934–942, **2014**.
- [64] K. S. Jang, J.D. Kim. *Mater. Chem. Phys.*, 125:777–783, **2011**.
- [65] Y. Yao, C. Xu, S. Miao, H. Sun, S. Wang. *J. Colloid Interface Sci.*, 402:230–236, **2013**.
- [66] L. Cao, Y. Ni, M. Wang, X. Ma. *RSC Adv.*, 3:3585–3591, **2013**.
- [67] V. Rives, M. A. Ulibarri. *Coord. Chem. Rev.*, 181:61–120, **1999**.
- [68] P. Piret, M. Deliens. *Bull. Mineral.*, 103:113–117, **1980**.
- [69] J.M. Delgado, A. Rodes, J.M. Orts. *J. Phys. Chem. C.*, 111:14476–14483, **2007**.
- [70] G. Socrates. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. John Wiley & Sons: Chichester, U.K, **2001**.
- [71] Z. Li, Z. Xue, B. Yang, B. Wang, X. Peng. *Chem. Lett.*, 43:1879–1881, **2014**.
- [72] N. H. Chou, P. N. Ross, A. T. Bell, T. D. Tilley. *ChemSusChem*, 4:1566–1569, **2011**.
- [73] J. B. Gerken, J. G. McAlphin, J. Y. C. Chen, R. D. Britt, S. S. Stahl. *J. Am. Chem. Soc.*, 133:14431–14442, **2011**.
- [74] S. He, Z. An, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan. *Chem. Commun.*, 49:5912–5920, **2013**.
- [75] L. Tong, A. Iwase, A. Nattestad, U. Bach, M. Weidener, G. Gotz, A. Mishra, P. Bauerle, R. Amal, G.G. Wallace, A. Mozer. *Energy Environ. Sci.*, 5:9472–9475, **2012**.