



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

**ESTUDIO DEL CAMBIO DE FASE DE HIDRÓXIDOS DE DOBLE CAPA A
ÓXIDOS MIXTOS DE METALES DE TRANSICIÓN EN LA ELECTRO-
OXIDACIÓN DEL AGUA**

T E S I S

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

PRESENTA:

JESUS DAVID YONG SAM

TUTOR PRINCIPAL:

**DRA. AMELIA OLIVAS SARABIA
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

**DR. ALEJANDRO CÉSAR DURÁN HERNÁNDEZ
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA
DRA. MERCEDES TERESITA GUZMÁN OROPEZA
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TIJUANA-CENTRO DE GRADUADOS**

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA. MÉXICO, OCTUBRE, 2020



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.



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.

COMITÉ TUTOR:

Dra. Amelia Olivas Sarabia
Director de tesis

Dr. Alejandro César Durán
Hernández
Miembro de comité tutor

Dra. Mercedes Teresita Guzmán
Oropeza
Miembro de comité tutor

FIRMA:

Centro de Nanociencias y
Nanotecnología–Universidad Nacional
Autónoma de México

Centro de Nanociencias y
Nanotecnología–Universidad Nacional
Autónoma de México

Instituto Tecnológico de Tijuana–Centro
de Graduados

DEDICATORIA

A mi familia

“La ciencia ficción solo es ciencia que no hemos logrado entender todavía”.

J. David Yong Sam, 1 de Agosto del 2019

AGRADECIMIENTOS

Expreso mi más sincero agradecimiento a la institución que me permitió desarrollar la investigación y tesis presente, la Universidad Nacional Autónoma de México–Centro de Nanociencias Y Nanotecnología (CNyN).

Al grupo de investigación del departamento de Nanocatálisis por su inmenso soporte y afecto, en especial al Dr. Miguel Ángel Gutiérrez Armenta y M.C. Juan Camilo Bedoya Cardona por haber sido parte de mí en mi formación.

A mi Directora de tesis la Dra. Amelia Olivas Sarabia a quien agradezco por su tiempo, consejos, y apoyo incondicional.

A mi Compañero y gran amigo el Dr. Ricardo Valdez Castro por haberme brindado la más sincera amistad y haber ayudado durante el trabajo cuando tenía dudas.

Agradezco al Dr. Hugo Borbón y al Dr. Noé Díaz de León, así como al M.C. Gildardo Torres del CNyN por haberme brindado siempre su apoyo.

Agradezco a los técnicos del CNyN a la M.C. Eloísa Aparicio, al Sr. Jaime Mendoza, al Sr. Francisco Ruiz, al Ing. Israel Gradilla por su soporte en las caracterizaciones.

A mi comité tutor el Dr. Alejandro César Durán Hernández y la Dra. Mercedes Teresita Oropeza Guzmán por su soporte y consejos durante la maestría y por estar ahí cuando los necesitaba para apoyarme académicamente.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por haberme otorgado una beca completa que me permitió haber realizado mis estudios de maestría.

Al proyecto DGAPA-PAPIIT NO. IN-107220, por apoyo económico parcial para este estudio.

Agradezco a todos los profesores que me impartieron clases y me brindaron su conocimiento, en especial a la Dra. María de la Paz Cruz Jáuregui, al Dr. Homero Galván y al Dr. Manuel Herrera Zaldívar por haberme brindado sus conocimientos.

Asimismo quisiera agradecer a la ex-coordinadora Dra. Guadalupe Moreno Armenta por haberme ayudado siempre que lo necesité.

A mis hermanos Gerardo y Andrés que siempre son un impulso extra que me aporta energía para lograr mis metas.

A mi madre Tayde Aida y mi padrastro Esteban por su amor y apoyo incondicional.

A mi abuela Ernestina por todo su cariño.

ÍNDICE

DEDICATORIA.....	iii
AGRADECIMIENTOS.....	iv
ÍNDICE.....	5
ÍNDICE DE FIGURAS.....	7
ÍNDICE DE FIGURAS ANEXOS.....	8
RESUMEN.....	11
ABSTRACT.....	12
1.- INTRODUCCIÓN.....	13
2.- ESTADO DEL ARTE.....	20
2.1.- MECANISMO DE REACCIÓN PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DEL AGUA ..	22
2.2.- HIDRÓXIDOS DE DOBLE CAPA COMO CATALIZADORES PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DEL AGUA ..	26
2.4.- CAMBIO DE FASE DE HIDRÓXIDOS DE DOBLE CAPA A ÓXIDOS MIXTOS	35
3.- HIPÓTESIS.....	38
4.- OBJETIVOS.....	38
4.1.- OBJETIVO GENERAL	38
4.2.- OBJETIVOS ESPECÍFICOS	38
5.- METODOLOGÍA.....	39
5.1.- SÍNTESIS DE HIDRÓXIDOS DE DOBLE CAPA	39
5.2.- SÍNTESIS DE ÓXIDOS MIXTOS	39
5.3.- CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS	39
5.3.1.- DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	39
5.3.2.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER	40
5.3.3.- ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	40
5.3.4.- ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE POR REFLECTANCIA DIFUSA ..	40
5.3.5.- ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS-X	41
5.3.6.- ESPECTROSCOPIA DE RAYOS-X POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA.....	41
5.3.7.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN, DIFRACCIÓN DE ELECTRONES DE ÁREA SELECCIONADA Y MAPAS QUÍMICOS	41
5.4.- EVALUACIÓN ELECTROCATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS	42

6.– RESULTADOS	44
6.1.– CARACTERIZACIÓN DE HIDRÓXIDOS DE DOBLE CAPA	44
6.1.1.– DIFRACCIÓN DE RAYOS–X	44
6.1.2.– ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER	45
6.1.3.– ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	47
6.1.4.– ESPECTROSCOPIA DE RAYOS–X POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA	48
6.1.5.– ULTRAVIOLETA–VISIBLE (UV–VIS)	49
6.1.6.– ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS–X	53
6.1.7.– MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN Y MAPAS QUÍMICOS	57
6.2.– CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS	60
6.2.1.– DIFRACCIÓN DE RAYOS–X	60
6.2.2.– ULTRAVIOLETA–VISIBLE (UV–VIS)	62
6.2.3.– ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS–X	65
6.2.4.– MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN Y MAPAS QUÍMICOS	68
6.3.– EVALUACIÓN ELECTROCATALÍTICA	70
6.3.1.– EVALUACIÓN ELECTROCATALÍTICA DE HIDRÓXIDOS DE DOBLE CAPA	70
6.3.2.– EVALUACIÓN ELECTROCATALÍTICA DE ÓXIDOS MIXTOS	75
7.– CONCLUSIONES.....	79
8.– BIBLIOGRAFÍA.....	81
ANEXOS.....	87
A.1.–FUNDAMENTOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	87
A.1.1.– DIFRACCIÓN DE RAYOS X	87
A.1.2.– ANÁLISIS TERMO–GRAVIMÉTRICO	89
A.1.3.– ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE TRANSFORMADA DE FOURIER	90
A.1.4.– MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN Y DE BARRIDO	91
A.1.5.– ESPECTROSCOPIA DE RAYOS–X POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA	101
A.1.6.– ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS–X	102
A.1.7.– ULTRAVIOLETA–VISIBLE	104
A.1.8.– VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA Y DE BARRIDO LINEAL	106
A.2.– RESULTADOS ADICIONALES DE LOS HIDRÓXIDOS DE DOBLE CAPA	108
A.2.1.– VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA Y CÁLCULO DE LA CAPACITANCIA DE LA DOBLE CAPA	108
A.2.2.– ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER	110

A.2.3.– ESPECTROSCOPIA DE RAYOS–X POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA	111
A.2.4.– ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA–VISIBLE.....	112
A.2.5.– ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS–X	114
A.3.- RESULTADOS ADICIONALES DE LOS ÓXIDOS MIXTOS.....	130
A.3.1.– VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA Y CÁLCULO DE LA CAPACITANCIA DE LA DOBLE CAPA	130
A.3.2.– ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA–VISIBLE.....	132
A.3.3.– ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS–X	134
A.3.4.– MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN Y MAPAS QUÍMICOS	138

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Gráfico de comparación de características de distintas fuentes de energía actuales.....	15
Figura 2.– Gráfico de comparación de emisiones, eficiencias y costos de sistemas productores de H₂....	16
Figura 3.– Estructura de los hidróxidos de doble capa	20
Figura 4.– Gráfica de publicaciones de artículos por año relacionados con fotosíntesis artificial.....	19
Figura 5.– Gráfica sobre publicaciones en fotosíntesis artificial relacionados con tipos de materiales	21
Figura 6.– Gráfica de publicaciones sobre electrocatalizadores para la reacción de oxidación	22
Figura 7.– Esquema de mecanismos generales posibles para la reacción de oxidación del agua.....	23
Figura 8.– Gráfica de potencial (U) vs. pH.....	25
Figura 9.– Esquema de mecanismos de desproporción y proporcionalización para pH ácidos y básicos .	26
Figura 10.– Micrografía que muestra la morfología del CoNi–LDH. Voltamperogramas cíclicos de materiales reportados para la reacción de oxidación del agua.	27
Figura 11.– Actividad electrocatalítica de materiales reportados, antes y después de la exfoliación.....	28
Figura 12.– Evaluación electroquímica de óxidos sobre un GCE	33
Figura 13.– Evaluación electroquímica de óxidos sobre un electrodo de espuma de Ni	34
Figura 14.– Termograma de MgAl–LDH reportado con anterioridad.....	35
Figura 15.– Patrones de difracción de rayos–X de los hidróxidos de doble capa sintetizados.....	45
Figura 16.– Espectros FT–IR de los materiales a) CoCuFe–LDH y b) CoGaFe–LDH.....	46
Figura 17.– Termogramas de los materiales sintetizados	47
Figura 18.– Espectros de EDS de los catalizadores a) CoMgFe–LDH y b) CoGaFe–LDH.....	48
Figura 19.– Espectros de UV–Vis de los catalizadores de hidróxidos de doble capa sintetizados.....	50
Figura 20.– Espectros de UV–Vis de los catalizadores CoMgFe–LDH y CoCuFe–LDH	50

Figura 21. – Gráficos de Tauc de los materiales CoCuFe–LDH y ZnCoFe–LDH.	52
Figura 22. – Valores de banda prohibida de los LDHs sintetizados	52
Figura 23. – Espectros de XPS del catalizador CoGaFe–LDH.....	54
Figura 24. – Espectros de XPS del catalizador CoCuFe–LDH.....	55
Figura 25. – Micrografías de TEM y HRTEM de los materiales CoCuFe–LDH y CoGaFe–LDH.....	57
Figura 26. – Mapas químicos del material CoCuFe–LDH	59
Figura 27. – Patrones de difracción de rayos–X de los óxidos mixtos derivados de los LDHs.....	71
Figura 28. – Espectros de UV–VIS de los óxidos mixtos sintetizados a partir de los LDHs	73
Figura 29. – Espectros de UV–Vis de los catalizadores CoMgFe–MO y CoCuFe–MO	74
Figura 30. – Gráficos de Tauc de los catalizadores CoMgFe–MO y CoCuFe–MO	61
Figura 31. – Valores de banda prohibida de los LDHs sintetizados	62
Figura 32. – Espectros de XPS del catalizador CoGaFe–MO	63
Figura 33. – Espectros de XPS del catalizador CoCuFe–MO	63
Figura 34. – Separación de los orbitales “d” bajo la influencia de un campo tetraédrico, campo esférico o del ión libre y bajo la influencia de un campo octaédrico.....	64
Figura 35. – Micrografías de TEM y HRTEM de los materiales CoCuFe–MO.....	65
Figura 36. – Micrografía de campo oscuro y Mapas químicos del material CoCuFe–MO	66
Figura 37. – Voltamperogramas de barrido lineal de los materiales sintetizados.....	67
Figura 38. – Curvas Tafel, voltamperogramas cíclicos y gráfica de corriente vs. velocidad de barrido	68
Figura 39. – Gráficas de Nyquist de los LDHs sintetizados	70
Figura 40. – Voltamperogramas de barrido lineal de los óxidos mixtos sintetizados.....	76
Figura 41. – Curvas Tafel, voltamperogramas cíclicos y Gráfica de corriente vs. velocidad de barrido. ..	77
Figura 42. – Gráficas de Nyquist de los óxidos mixtos sintetizados.	78

ÍNDICE DE FIGURAS ANEXOS

Figura A1. – Esquema de una onda electromagnética.....	87
Figura A2. – Esquema de la difracción de rayos X por un cristal	88
Figura A3. – Esquema de un experimento en el infrarrojo.....	91
Figura A4. – Esquema de la interacciones haz–espécimen	98

Figura A5. – Esquema de los componentes de un microscopio electrónico de transmisión.....	99
Figura A6. – Esquema de los componentes de un microscopio electrónico de barridoM	101
Figura A7. – Esquema representativo del proceso de fotoemisión.....	103
Figura A8. – Variación del potencial aplicado con el tiempo en voltamperometría cíclica	107
Figura A9. – Voltamperogramas cíclicos y de barrido de los LDHs MgCoGa y CoCuFe, así como su gráfica corriente vs. velocidad de barrido.....	108
Figura A10. – Voltamperogramas cíclicos y de barrido de los LDHs ZnNiFe, ZnCoFe y ZnCuFe, así como su gráfica corriente vs. velocidad de barrido.	109
Figura A11. – Espectros de FTIR de los catalizadores CoMgFe–LDH, ZnNiFe–LDH, ZnCoFe–LDH y ZnCuFe–LDH	110
Figura A12. – Espectros de EDS de los catalizadores ZnNiFe–LDH, ZnCoFe–LDH, ZnCuFe–LDH y CoCuFe–LDH.....	111
Figura A13. – Espectros de UV–VIS de los catalizadores ZnNiFe–LDH, ZnCoFe–LDH, ZnCuFe–LDH y CoGaFe–LDH.....	112
Figura A14. – Gráficas de Tauc de los catalizadores CoMgFe–LDH, ZnNiFe–LDH, ZnCuFe–LDH y CoGaFe–LDH.....	113
Figura A15. – Espectros de XPS del catalizador CoGaFe–LDH.....	114
Figura A16. – Espectros de XPS del catalizador CoGaFe–LDH.....	115
Figura A17. – Espectros de XPS del catalizador CoGaFe–LDH.....	116
Figura A18. – Espectros de XPS del catalizador CoGaFe–LDH.....	117
Figura A19. – Micrografías de TEM y HRTEM del material CoMgFe–LDH.....	118
Figura A20. – Micrografías de TEM y HRTEM del material ZnNiFe–LDH.....	119
Figura A21. – Micrografías de TEM y HRTEM del material ZnCoFe–LDH	120
Figura A22. – Micrografías de TEM y HRTEM del material ZnCuFe–LDH	121
Figura A23. – Mapa químico del Oxígeno del material CoCuFe–LDH.....	122
Figura A24. – Micrografía electrónica de transmisión de campo oscuro del material ZnNiFe–LDH.....	122
Figura A25. – Mapas químicos del material ZnNiFe–LDH	123
Figura A26. – Micrografía electrónica de transmisión de campo oscuro del material ZnCoFe–LDH	124
Figura A27. – Mapas químicos del material ZnCoFe–LDH.....	125
Figura A28. – Micrografía electrónica de transmisión de campo oscuro del material ZnCuFe–LDH	126
Figura A29. – Mapas químicos del material ZnCuFe–LDH.....	127
Figura A30. – Micrografía electrónica de transmisión de campo oscuro del material CoGaFe–LDH.....	128

Figura A31. – Mapas químicos del material CoGaFe–LDH	129
Figura A32. – Voltamperogramas cíclicos y de barrido de CoMgFe–MO, CoCuFe–MO y ZnNiFe–MO, así como su gráfica corriente vs. velocidad de barrido.....	130
Figura A33. – Voltamperogramas cíclicos y de barrido ZnCoFe–MOy ZnCuFe–MO, así como su gráfica corriente vs. velocidad de barrido.....	131
Figura A34. – Espectros de UV–VIS de los catalizadores ZnNiFe–MO, ZnCoFe–MO, ZnCuFe–MO y d) CoGaFe–MO.....	132
Figura A35. – Gráficas de Tauc de los catalizadores ZnNiFe–MO, ZnCoFe–MO, ZnCuFe–MO y CoGaFe–MO	133
Figura A36. – Espectros de XPS del catalizador CoGaFe–MO	134
Figura A37. – Espectros de XPS del catalizador ZnNiFe–MO	135
Figura A38. – Espectros de XPS del catalizador ZnCoFe–MO.....	136
Figura A39. – Espectros de XPS del catalizador ZnCuFe–MO.....	137
Figura A40. – Micrografías de TEM y HRTEM de los materiales CoMgFe–MO	138
Figura A41. – Micrografías de TEM y HRTEM de los materiales ZnNiFe–MO.....	139
Figura A42. – Micrografías de TEM y HRTEM de los materiales CoGaFe–MO	140
Figura A43. – Distribución lineal de los cationes del material CoCuFe–LDH	141
Figura A44. – Micrografía de campo oscuro y Mapas químicos del material CoMgFe–LDH.....	142
Figura A45. – Distribución lineal de los cationes del material CoMgFe–LDH.....	143
Figura A46. – Micrografía de campo oscuro y Mapas químicos del material ZnNiFe–LDH	144
Figura A47. – Distribución lineal de los cationes del material ZnNiFe–LDH	145
Figura A48. – Micrografía de campo oscuro y Mapas químicos del material CoGaFe–LDH	146

RESUMEN

El interés en la preparación de catalizadores para la producción de hidrógeno a través de la separación del agua, ha tomado gran importancia en la última década. En este trabajo de tesis, se llevó a cabo el primer estudio del cambio de fase de hidróxidos de doble capa (LDHs) a óxidos mixtos en la reacción de electro-oxidación del agua. Para lograr lo anterior, se sintetizaron una nueva serie de materiales trimetálicos (CoMgFe-LDH, CoCuFe-LDH, ZnNiFe-LDH, ZnCoFe-LDH, ZnCuFe-LDH y CoGaFe-LDH) no reportados hasta la fecha, por el método de co-precipitación y sus óxidos mixtos derivados a través de tratamiento térmico controlado. Estos materiales fueron caracterizados a través de diversas técnicas para conocer sus propiedades fisicoquímicas. Las características estructurales, morfológicas y de cambio de fase fueron analizadas por medio de XRD, TEM y TGA, respectivamente. El análisis elemental, los estados de oxidación, los grupos funcionales y las transiciones electrónicas en los materiales fueron obtenidos mediante EDS, XPS, FT-IR y UV-Vis. La caracterización química fue hecha a través de voltamperometría cíclica (CV), voltamperometría de barrido lineal (LSV) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en condiciones alcalinas (pH = 14). Los resultados indicaron que los hidróxidos de doble capa presentan una estructura tipo hidrotalcita y los óxidos mixtos una estructura tipo espinela. Los aniones interlaminares de los LDHs resultaron ser CO_3^{2-} y NO_3^- , principalmente. Los valores de banda prohibida de los materiales indicaron que podrían ser utilizados como prometedores fotocatalizadores y foto-electrocatalizadores. Los resultados de actividad electrocatalítica así como los de UV-Vis indicaron que tanto el Ga y el Fe octaédricos, así como el Ni tetraédrico podrían favorecer la reacción de oxidación del agua. Los LDHs resultaron ser más activos que los óxidos mixtos, siendo los mejores electrocatalizadores los materiales CoCuFe-LDH y CoGaFe-LDH, La mejor actividad electrocatalítica de los LDHs se le atribuye a la presencia de nanobarras de $\text{Co}(\text{OH})_2$ y a la presencia de Fe ocupando sitios de coordinación octaédricos.

Palabras clave: Hidróxidos de doble capa, óxidos mixtos, cambio de fase, oxidación del agua, electrocatalizadores, trimetálicos.

ABSTRACT

The interest in catalyst preparation for water splitting and hydrogen production has received great attention in the last decade. In this thesis work, the first study on layered double hydroxides (LDH) phase changing to mixed oxides, for water electro-oxidation reaction was carried out. To achieve this, we synthesized new trimetallic materials (CoMgFe-LDH, CoCuFe-LDH, ZnNiFe-LDH, ZnCoFe-LDH, ZnCuFe-LDH y CoGFe-LDH) by co-precipitation method and then this materials were subjected to thermal treatment to obtain the mixed oxides. These materials were characterized through various techniques to know their physicochemical properties. The structural, morphological and phase change characteristics were analyzed by means of XRD, TEM and TGA, respectively. Elemental analysis, oxidation states, type of functional group and electronic transitions in the materials were obtained using EDS, XPS, FT – IR and UV-Vis. The chemical characterization was done through cyclic voltammetry (CV), linear scanning voltammetry (LSV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) under alkaline conditions (pH = 14). The results indicated that the layered double hydroxides have a hydrotalcite-like structure while the mixed oxides have a spinel-like structure. The interlaminar anions of the LDHs were found to be CO_3^{2-} and NO_3^- . The band gap values of the materials indicated that they might be promising photocatalysts and photo-electrocatalysts. The results of electrocatalytic activity as well as those of UV-Vis indicate that both the octahedral Ga and Fe, as well as tetrahedral Ni sites could favor the water oxidation reaction. The LDHs were found to be more active than mixed oxides, being CoCuFe-LDH y CoGaFe-LDH the best electrocatalysts. These highest electrocatalytic activity of LDHs is attributed to the presence of $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanorods and, Fe occupying octahedral coordination sites.

Keywords: Layered double hydroxide, mixed oxides, phase change, water oxidation, electrocatalyst, trimetallic.

1.- INTRODUCCIÓN

A lo largo de los eones, la naturaleza ha dado los sistemas más complejos y perfectos que se conocen, como lo son las plantas y los animales. Dentro de estos sistemas se llevan a cabo millones de reacciones dentro de las cuales algunas son tan complejas que dentro del laboratorio son difíciles de replicar. Para poder llevar a cabo algunas de estas reacciones se necesita una “ayuda extra” que es proporcionada por un material que denominamos “catalizador”.

Un catalizador, técnicamente, es un elemento o compuesto que puede modificar la velocidad de una reacción química, esto es, aumentar o disminuir la velocidad de una reacción en particular, presentando la característica de no consumirse durante la reacción. La naturaleza ha desarrollado los catalizadores más eficientes y selectivos que se conocen actualmente. Ejemplos de estos son los catalizadores que se utilizan en procesos enzimáticos (catálisis enzimática) que ocurren dentro del cuerpo humano y en el proceso de fotosíntesis en las plantas. Por otra parte, varias reacciones catalíticas han sido utilizadas por el hombre desde la antigüedad. Como es bien conocido, la reacción catalítica más antigua es la fermentación del vino (5000 años AC) [1]. En el año 4000 AC, los egipcios descubrieron la manera de hornear pan con la levadura cervecera. La hidrólisis de grasas animales para la elaboración de jabón usando como catalizador las cenizas de madera (ricas en óxido de potasio). En la edad media los alquimistas llevaban a cabo reacciones catalíticas para producir ácido sulfúrico, sin embargo, fue hasta principios del siglo XIX cuando se realizaron experimentos que permitieron establecer los principios de la catálisis. La primera referencia conocida sobre el uso de la catálisis inorgánica es de 1552, cuando Valerius Cordus usó ácido sulfúrico para catalizar la conversión de alcohol a éter. Fulhame presentó por primera vez las características principales de la catálisis en 1794 cuando sugirió que se requería la presencia de “pequeñas cantidades” de agua para la oxidación del monóxido de carbono y que la reacción química “no afectaba al agua”. Kirchhoff hizo observaciones similares, en donde se hidrolizaba el almidón para obtener azúcares “utilizando ácidos diluidos” en 1812. Kirchhoff observó que la reacción química suscitada en ese proceso, “no altera los ácidos”. Sir Humphry Davy en 1817, sugirió que los gases combustibles, cuando se mezclan con oxígeno, podrían explotar si se expusieran a platino a temperaturas por debajo de la temperatura de ignición de estos gases combustibles. El trabajo de Davy fue seguido en 1818 por Erman, quien demostró que era posible realizar la combustión a 50 °C (Lindstrom, B., 2003) [1].

Es un hecho que el ser humano depende de la energía en forma eléctrica y química, esto se puede ver en la vida cotidiana con el uso de los dispositivos de comunicación, como los celulares y las computadoras. Estos dispositivos demandan electricidad para su funcionamiento, misma que es suministrada mediante la red de energía eléctrica que llega a las baterías para su posterior uso. Por otra parte, en la cocina se utiliza a diario el gas LP (licuado a presión), el cual, al quemarse, libera una gran cantidad de energía, misma que es aprovechada para cocinar los alimentos. Adicionalmente, el ser humano necesita transportarse diariamente para ir a trabajar o realizar ciertas actividades como ir a la escuela, ir al supermercado y pasear.

Uno de los problemas con la generación de energía actual, es que dicha energía se obtiene principalmente del petróleo y sus derivados, los cuales son recursos no renovables. Por otro lado, se estima que las reservas de petróleo se van a agotar en menos de un siglo [2]. La combustión del petróleo (que es una mezcla de hidrocarburos de distinto peso molecular) y sus derivados tales como el diésel, gasolina, queroseno, *etc.*, afecta negativamente al medio ambiente, ya que dicha reacción genera subproductos que contaminan al planeta.

Desde hace décadas, los problemas derivados de la contaminación ambiental como es el smog y el calentamiento global, han tenido grandes repercusiones en el desequilibrio ambiental ocasionando sequías, tormentas y otros desastres naturales. Los problemas generados por el uso excesivo de dichos combustibles se dan principalmente por dos factores:

1. La combustión generando dos gases de invernadero principalmente. El dióxido de carbono (CO_2) que se genera siempre que se queman hidrocarburos y el monóxido de carbono (CO) que se produce por la deficiencia de oxígeno en la combustión.
2. La purificación incompleta que se les da a los combustibles al tratarlos en las refinerías. Dichas impurezas están constituidas principalmente por azufre y nitrógeno y al quemarlos emiten sus respectivos óxidos (SO_x y NO_x), los cuales también contribuyen al calentamiento global.

La demanda de energía eléctrica va aumentando cada año a medida que la tecnología, la calidad de vida y la densidad poblacional van creciendo, por lo que es necesario encontrar vías factibles para la producción de combustibles renovables y amigables con el medio ambiente. Existen varias fuentes de energías renovables como lo son la hidrotérmica, geotérmica, solar, eólica, *etc.*, las cuales han sido comparadas contra las fuentes de energía no renovables para estimar su potencial aplicación a futuro, esto se puede apreciar en la Figura 1 [3].

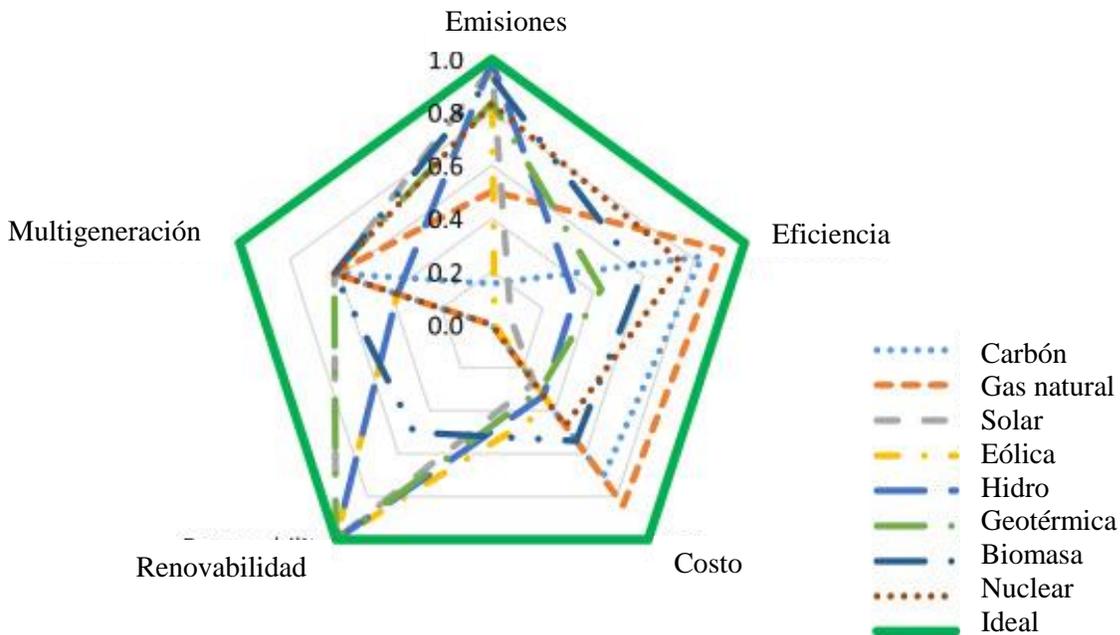


Figura 1.- Gráfico de comparación de características de distintas fuentes de energía actuales, carbón, gas natural, solar, eólica, hidrotérmica, geotérmica y nuclear, en comparación con el ideal [3].

Se ha propuesto el hidrógeno, como vector energético amigable con el medio ambiente. En la actualidad existen diversos métodos para la producción de hidrógeno, entre las que destacan los métodos de: termólisis, termoquímicos, fotocatalíticos, fotoelectroquímicos, biofotolíticos, de fotofermentación y de fotosíntesis artificial. Podemos ver en la Figura 2, el estudio del costo, la eficiencia y las emisiones que brindan cada uno de estos métodos, siendo el más viable, la fotosíntesis artificial.

Antes de empezar nuestra descripción de fotosíntesis artificial, entendamos primero la diferencia que hay entre un proceso fotocatalítico y un proceso fotosintético. Un proceso fotocatalítico es termodinámicamente favorable ($\Delta G < 0$) y la función del catalizador es aumentar la velocidad de la reacción, mientras que en un proceso fotosintético es termodinámicamente

desfavorable ($\Delta G \geq 0$), por lo que la función del catalizador en estos procesos es proporcionar energía libre suficiente para que la reacción proceda en el sentido antinatural, permitiendo obtener productos que mediante la reacción inversa se pueda recuperar la energía gastada a través de energía térmica o eléctrica (Osterloh, F. 2017) [4].

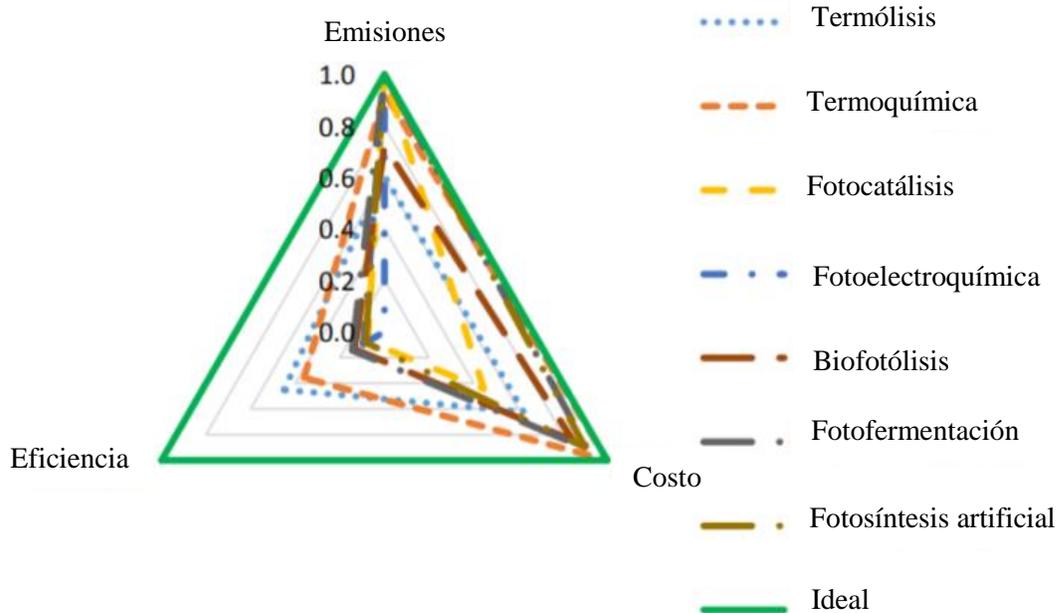


Figura 2.– Gráfico de comparación de emisiones, eficiencias y costos de sistemas de producción de H₂ [3].

La fotosíntesis artificial es un proceso que trata de imitar a la fotosíntesis de las plantas en el hecho de producir hidrocarburos o compuestos con alto contenido energético como el H₂, a partir de H₂O, con la ayuda de la luz solar. En la fotosíntesis natural hay docenas de reacciones individuales que pueden dividirse en dos grupos, las que se llevan a cabo en ausencia de luz y las que se realizan en presencia de luz.

Dentro de la fotosíntesis artificial, existen dos reacciones principales reacciones que están siendo exhaustivamente estudiadas por diversos grupos de investigación, dichas reacciones son la reducción de dióxido de carbono y la oxidación del agua (WOR, por sus siglas en inglés). Ambas reacciones son de interés científico y tecnológico, ya que la primera podría ser una alternativa viable para reducir la concentración de CO₂ en la atmósfera terrestre y la en la segunda a partir de la separación del agua se obtienen como subproductos O₂ e H₂. La oxidación del agua tiene otras ventajas como lo son, la alta pureza del hidrógeno producido, y hacer innecesario el uso de reactores a alta presión y temperatura en el proceso en comparación con el método actual de

producción de hidrógeno a gran escala de reformado de hidrocarburos con vapor (Mohapatra 2016) en el cual el hidrógeno generado es de baja pureza [5].

Otra de las ventajas de la fotosíntesis artificial es que el hidrógeno que se produce en la WOR puede ser utilizado en las celdas de combustible de hidrógeno. Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico similar a una batería, la cual genera energía eléctrica a partir de compuestos químicos.

La dificultad de llevar a cabo la oxidación del agua es debido a que es una reacción que involucra la transferencia de 4 electrones según la reacción:



Se requiere un potencial teórico de 1.23 V (vs. NHE a pH=0), ya que la reacción multielectrónica debe vencer una barrera de potencial por cada electrón transferido. Como la reacción implica transferencia de H^+ , el potencial depende del valor de pH, disminuyendo ~59 mV por cada aumento de unidad de pH de acuerdo con la ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{[\text{Red}]}{[\text{Oxi}]}\right) \quad \text{Ec. 2}$$

Donde “E” es el potencial de la celda, “E°” es el potencial de la celda a condiciones estándar, “R” es la constante universal del gas ideal, “T” es la temperatura absoluta (en K), “n” es el número de electrones involucrados en cada mol que reacciona. “F” es la constante de Faraday, “[Red]” es la concentración de las moléculas reducidas y “[Oxi]” es la concentración de moléculas oxidadas.

Por estas razones, diversos catalizadores han sido diseñados y probados en la WOR con el objetivo de disminuir el alto sobrepotencial, siendo los mejores catalizadores los óxidos de rutenio (Lee Y., 2012) e iridio (Frame F.A., 2011) [6,7]. Estos catalizadores tienen la desventaja de estar compuestos por metales que son escasos en la tierra por lo que son excesivamente costosos. Debido a esto, se han puesto bajo estudio diversos materiales que sean a base de metales abundantes en la corteza terrestre que funcionen como fotoelectro- y electrocatalizadores eficientes para la WOR entre los que destacan, complejos de metales de transición, óxidos mixtos e hidróxidos de doble capa.

Los complejos de metales de transición son moléculas generalmente con altos números de coordinación y enlaces relativamente débiles, pero más fuertes que los de Van der Waals

denominados enlaces de coordinación. De los principales complejos para realizar la reacción de oxidación del agua se encuentran los basados en rutenio.

Por otra parte, los óxidos mixtos son el nombre que obtienen los óxidos que tienen más de un catión o un mismo catión con diferentes estados de oxidación. Los óxidos mixtos (al igual que los hidróxidos de doble capa) contienen puentes M–O–M los cuales reducen la recombinación de pares electrón–hueco, que es uno de los problemas de la WOR (Nakamura R., 2007) [8]. Por estas razones han sido estudiados en la reacción de oxidación del agua.

Los hidróxidos de doble capa (LDHs) también denominados arcillas aniónicas, tienen una estructura (Figura 3) laminar basada en el mineral brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) y están compuestos por dobles capas de metales di y trivalentes. Cada uno de estos metales es rodeado por 6 aniones hidroxilo de manera octaédrica; al sustituir parcial e isomórficamente algunos iones Mg^{2+} por Al^{3+} se genera un residuo de carga eléctrica positiva y para contrarrestar dicha carga se intercalan entre las láminas aniones como CO_3^{2-} , NO_3^- y Cl^- , dando lugar al mineral hidrotalcita (cuando los aniones son CO_3^{2-}), cuya fórmula química es: $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Los hidróxidos de doble capa también son llamados compuestos tipo hidrotalcita y su fórmula química general: $[\text{M}^{2+}_{(1-x)}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{(x/n)} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ donde “ A^{n-} ” es el anión de carga “ n ” y “ M^{3+} ” es el catión que sustituye parcialmente por una cantidad “ x ” al catión divalente, y “ m ” es la cantidad de moléculas de agua adsorbidas en la parte interlaminar del LDH. Estos LDHs permiten la incorporación de cationes divalentes con radios iónicos entre 60 y 100 pm. Cerca de estos límites los LDHs tienden a deformar su estructura y los octaedros tienden a no formarse.

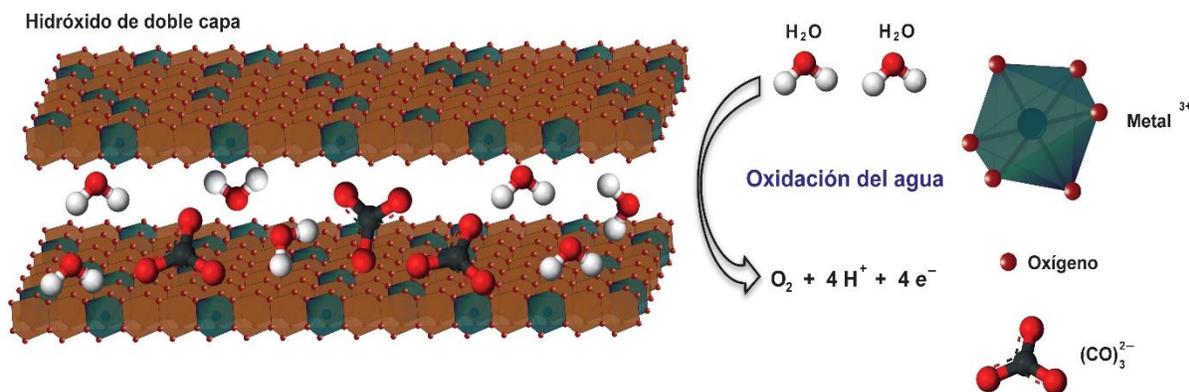


Figura 3.- Estructura de los hidróxidos de doble capa. Dentro de los octaedros de color café se encuentran metales divalentes mientras que dentro de los octaedros de color verde se encuentran metales trivalentes.

Por otra parte, los cationes metálicos trivalentes pueden ser de un tamaño entre 67 pm (Al^{3+}) hasta 93 pm (In^{3+}) (Martínez, D. y Carbajal, G., 2012) [9]. Estos materiales son particularmente

activos en medios alcalinos en comparación con los medios neutros y ácidos. Por lo tanto, se requiere la electrocatálisis de la WOR, para acelerar la reacción reduciendo el sobrepotencial. Como muy pocos óxidos de metales no preciosos son estables en condiciones ácidas (oxidativas), los investigadores han estado estudiando las propiedades de metales no preciosos para la electrocatálisis de la WOR en condiciones alcalinas, en las que la mayoría de los óxidos o hidróxidos de metales son químicamente estables. Los catalizadores eficientes para la oxidación del agua suelen ser muy inestables ya que el mecanismo por el cual se desactivan está íntimamente relacionado con su actividad (M. Busch, 2018) [10]. Un electrocatalizador ideal para la WOR debería presentar bajo sobrepotencial, alta durabilidad, bajo costo y alta abundancia. Sin embargo, hasta ahora catalizadores que cumplan estos requisitos, no han sido descubiertos. Los compuestos basados en Ni y Fe son de los catalizadores más prometedores, que presentan las mayores actividades electrocatalíticas para la WOR entre los no basados en metales preciosos como se vio anteriormente.

2.– ESTADO DEL ARTE

Los catalizadores para la reacción de oxidación del agua han sido ampliamente estudiados por diversos grupos de investigación. El primer catalizador para la reacción de oxidación del agua fue sintetizado por Fujishima y Honda (A. Fujishima, K. Honda, 1972) [11], quienes usaron un electrodo semiconductor tipo “n” de TiO_2 para realizar por primera vez la separación fotolítica del agua. Fujishima y Honda propusieron que debido a que el potencial necesario para separar agua es 1.23 V y esta energía corresponde a una longitud de onda de 1000 nm, es posible llevar a cabo la separación fotolítica del agua con luz solar si se tienen materiales que funcionen como catalizadores. El agua es transparente a la radiación electromagnética visible por tanto se necesita de un catalizador que absorban dicha radiación.

A partir de haberse publicado este trabajo en 1972 y especialmente después de la negociación del protocolo de Kyoto, la cantidad de artículos publicados por año sobre WOR y temas relacionados ha aumentado exponencialmente (Figura 4).

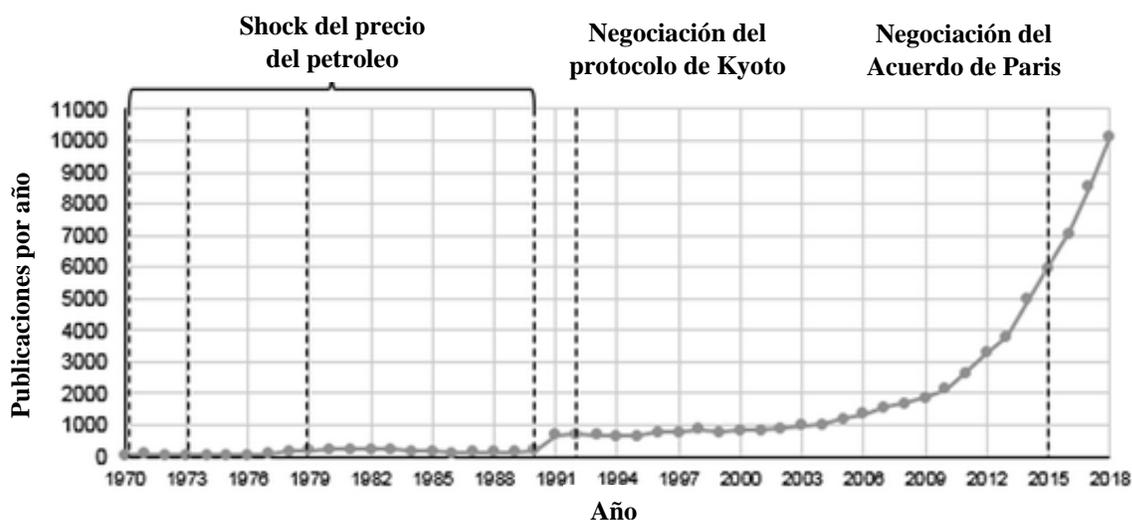


Figura 4.– Gráfica de publicaciones de artículos por año relacionados con fotosíntesis artificial. Las líneas verticales punteadas indican las crisis del petróleo, la negociación del protocolo de Kyoto y la negociación del acuerdo de Paris [16].

Ya se ha comentado que los catalizadores que realizan la oxidación del agua de manera más eficiente son el iridio y el rutenio en forma de óxidos (IrO_2 y RuO_2) estos materiales presentan una alta actividad electrocatalítica en condiciones ácidas. Por otra parte, los óxidos mixtos tipo espinelas (Singh, 2002; Cui, 2008) o perovskitas (A. Vojvodic, 2011; J. Luo, 2014) funcionan adecuadamente en medios alcalinos [12–15].

Bozal–Ginesta y colaboradores en 2019, realizaron una recopilación de información sobre las publicaciones realizadas desde 1970 hasta el 2018, la cual plasman en distintas gráficas. Entre las más sobresalientes se encuentra una en la cual se presentan distintos catalizadores y la cantidad de publicaciones que existen hasta la fecha y como han evolucionado en el tiempo (Figura 5) [16].

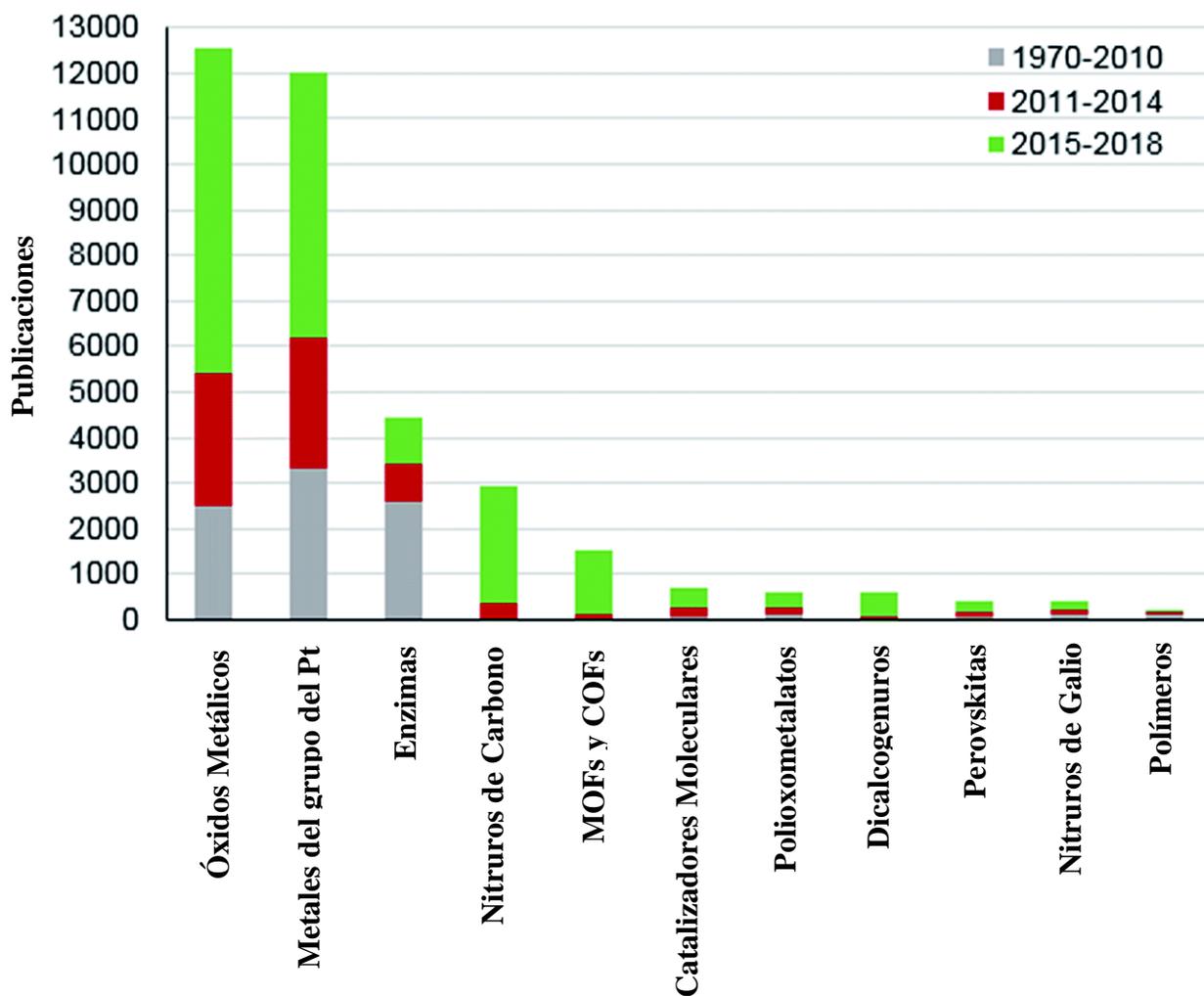


Figura 5.– Gráfica sobre publicaciones en fotosíntesis artificial relacionados con tipos de materiales [16].

De esta figura se observa un aumento notorio en las publicaciones los últimos 8 años con respecto a las publicadas en las anteriores 4 décadas. Ellos no comentan que materiales como los hidróxidos de doble capa estén incluidos dentro de alguna de las categorías presentadas en la Figura 5.

Dos años antes, S. Anantharaj y colaboradores [17] realizaron un estudio sobre la cantidad de electrocatalizadores de LDHs en el cual se puede ver la tendencia que ha tenido de aumentar significativamente en los últimos años como se puede ver en la Figura 6.

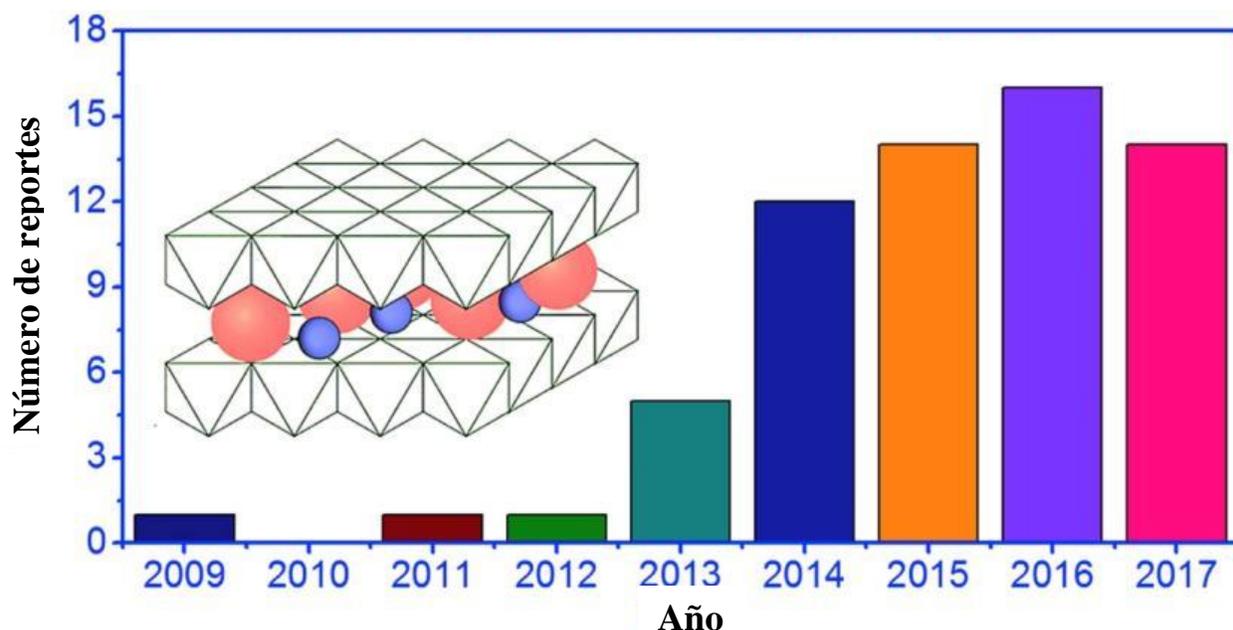


Figura 6.– Gráfica de publicaciones sobre LDHs que funcionen como electrocatalizadores para la reacción de oxidación de agua a partir del 2009 hasta el 2017 [17].

2.1.– MECANISMO DE REACCIÓN PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DEL AGUA

En la Figura 7 se presentan 3 mecanismos generales propuestos en la literatura para la oxidación del agua: 1) Mecanismo bi–funcional, 2) Mecanismo bi–nuclear y 3) Mecanismo mono–nuclear. Estos mecanismos están clasificados de acuerdo a la manera en que se lleva a cabo la tercera reacción (reacción C en la Figura 7). La tercera reacción está relacionada con la manera de como el catalizador acepta la segunda molécula de agua y qué sucede con ella inmediatamente después de ser aceptada. Todos los mecanismos empiezan aceptando una molécula de agua por el catalizador, seguido de la oxidación del agua a oxidrilo y luego este se oxida para generar el radical *oxo* enlazado mediante un doble enlace al catalizador, después de esto, el mecanismo puede seguir las 3 rutas descritas en la Figura 7 donde el círculo azul es un aceptor de hidrógeno, el círculo blanco es un átomo de hidrógeno y el círculo rojo un átomo de oxígeno.

En el mecanismo mononuclear, el enlace O–O es formado a través de un ataque nucleofílico del agua o de un hidroxilo, esto resulta en la formación de la especie $*\text{-OOH}$. En contraste con los otros mecanismos este mecanismo sólo requiere un sitio activo para proceder, de ahí el nombre “mononuclear”. A pesar de esto, estudios sugieren que la oxidación del agua con IrO_2 u RuO_2 no sucede a través de este mecanismo ya que se necesitan al menos dos sitios activos adyacentes para

proceder [18,19]. En el caso del RuO_2 un estudio realizado por E. Kuznetsova y colaboradores [18], indica que en presencia de sitios adyacentes de $\text{Ru} = \text{O}$ el etileno es oxidado a CO_2 . Esta reacción suele ocurrir a la par con la reacción de oxidación del agua. Cuando añaden cloruros tanto la oxidación de etileno como la oxidación del agua son bloqueadas y sólo se observa la oxidación parcial a epóxidos. Esto indica que los sitios $\text{Ru} = \text{O}$, los cuales son capaces de oxidar etileno a epóxidos aún están presentes en la superficie. Considerando un mecanismo mononuclear, estos sitios deberían presentar actividad hacia la WOR. El hecho de que no se presenta la actividad hacia la WOR en presencia de los sitios $\text{Ru} = \text{O}$ aislados, sugiere fuertemente que al menos dos sitios activos son necesarios para que se lleve a cabo la reacción. Del trabajo anterior, se concluye que el mecanismo para lograr bajos sobrepotenciales en la WOR (al menos con el IrO_2 y RuO_2) no puede ser mediante el mecanismo mononuclear.

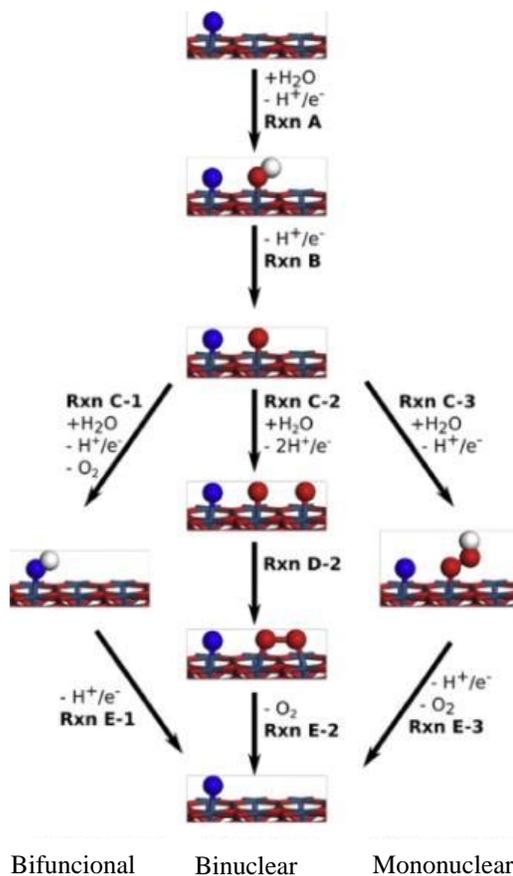


Figura 7.– Esquema de mecanismos generales posibles para la reacción de oxidación del agua. (Izquierda) Mecanismo bifuncional, (centro) Mecanismo binuclear y (derecha) Mecanismo mononuclear [10].

En el mecanismo bifuncional, al igual que en el mononuclear (Figura 7), ocurre un ataque nucleofílico por parte de una molécula de agua, lo cual habilita la formación de oxígeno molecular. Al mismo tiempo que se forma el oxígeno se transfiere un par acoplado H^+/e^- hacia un aceptor de hidrógeno para posteriormente ser oxidado y regresar a su estado inicial. En contraste con el mecanismo mononuclear, este mecanismo sólo necesita un sitio activo y tener un aceptor de hidrógeno disponible para poder llevarse a cabo. Los $\ast = O$ u $\ast-OH$ presentes pueden realizar la función de aceptores de hidrógeno [10]. Es importante resaltar que este mecanismo puede ser fácilmente desactivado debido a la baja la probabilidad de tener sitios activos adyacentes como $\ast = O$ u $\ast-OH$. El tener sitios aceptores de hidrógeno mejorará la probabilidad de seguir este mecanismo y así realizar una catálisis eficiente de la WOR.

Por último, el mecanismo binuclear consta de realizar de nuevo los dos primeros pasos seguida de la interacción entre los oxígenos adyacentes para formar el enlace O–O para su posterior liberación como oxígeno molecular. Como se describió anteriormente, es necesario tener al menos dos sitios activos adyacentes para poder realizar la WOR mediante los mecanismos bifuncional y binuclear. Ambos mecanismos evitan la formación del intermediario $\ast-OOH$, permitiendo la formación directa de O_2 . Tanto el mecanismo binuclear como el mecanismo bifuncional están de acuerdo con el hecho experimental de diversos catalizadores que dan excelente actividad electrocatalítica en medio alcalino tanto los materiales dopados con estructuras de carbono como lo son los nanotubos de carbono (CNT), puntos cuánticos de carbono y nanopuntos de carbono [19–21], que podrían actuar como aceptores de hidrógeno.

T. Takashima y colaboradores investigaron el mecanismo y la relación de la actividad electrocatalítica para el MnO_2 en pH ácido, neutro y básico [22]. Realizaron pruebas electroquímicas para elucidar el mecanismo fundamental y la dependencia del pH en la actividad electrocatalítica, con la ayuda de espectroscopia ultravioleta–visible (UV–Vis) *in-situ*. Para realizar esto, Takashima y colaboradores hicieron mediciones de UV–Vis aplicando diferentes potenciales y observaron los cambios en los espectros. Posterior a esto, realizaron curvas de densidad de corriente “j” contra absorbancia y densidad de corriente contra potencial a diferentes valores pH (desde 4 a 13) y luego graficaron estos resultados contra el pH (Figura 8). Observaron que a $pH > 8$ había un cambio abrupto en el potencial. La absorción a 510 nm se asigna a especies Mn^{3+} y se llega a la conclusión que estas especies son las que favorecen a que se lleve a cabo la WOR [22].

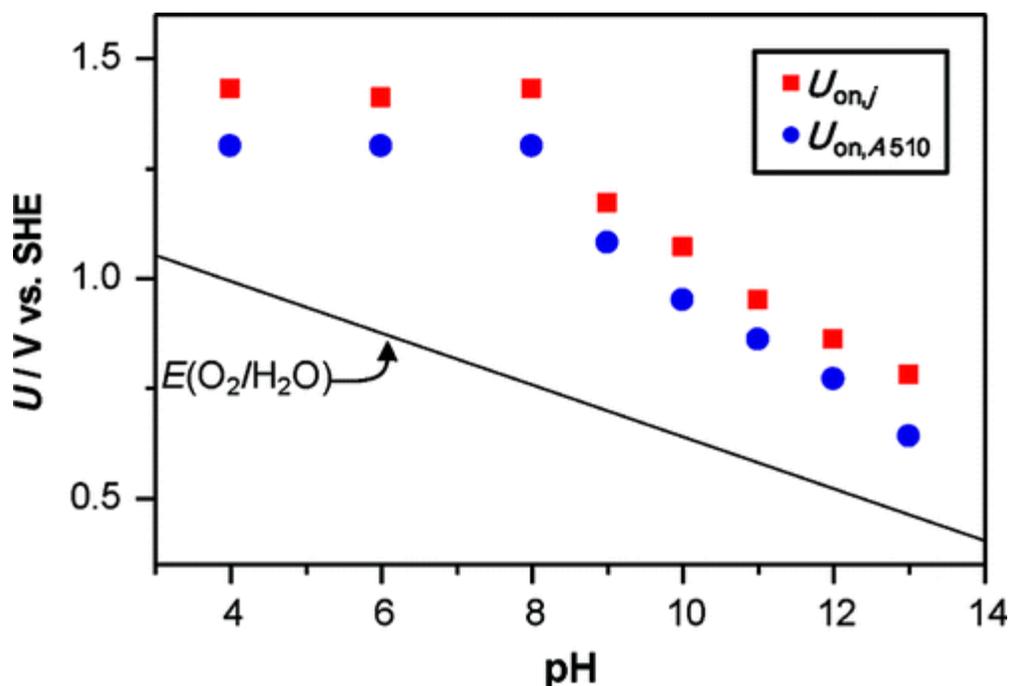


Figura 8.– Grafica de potencial (U) vs. pH. Los cuadros rojos representa el cambio de potencial sobre la densidad de corriente (j) y los círculos azules representan el potencial contra la densidad de corriente generada a partir de una absorbancia a 510 nm. Cabe resaltar la correlación que existe entre estos cambios con el pH [22].

Después de los análisis de estas curvas, se concluye que podrían existir dos mecanismos que actúan a diferente pH. Entre los valores de potencial de hidrógenos ácidos (pH=4) a ligeramente básicos (pH=8), se lleva a cabo el mecanismo a) de la Figura 9. En los primeros dos pasos no existe corriente neta, pero si una reacción de desproporción donde 2Mn^{3+} dan como resultado a un Mn^{2+} y un Mn^{4+} para después realizar la electrooxidación del Mn^{2+} a Mn^{3+} seguido de la evolución de oxígeno. En contraste a este mecanismo, se propone otro (Figura 9 b)) donde hay una reacción de proporcionalización a partir de pH mayores o iguales a 9. A partir de la generación de 2Mn^{3+} se genera la oxidación del agua y se convierten en Mn^{2+} para luego regresar a su estado Mn^{3+} a través de una reacción de proporcionalización.

El estudio de Takashima [22] concuerda con el trabajo de Busch [10], en que si se realiza la reacción a pH básico la reacción procederá a un sobrepotencial más bajo. Takashima sugiere que esto es debido a que es más fácil desprotonar una superficie con cargas negativas en el medio (OH^-) que con cargas positivas (H^+) (esto se podría extender, en principio, a los óxidos en general no sólo al MnO_2). Otra evidencia de esto último es que al realizar las pruebas electroquímicas en una

disolución de TBA(ClO₄) en cloroformo, esto muestra la dependencia de los protones ya que no se llevan a cabo la absorbancias de las especies a 510 nm.

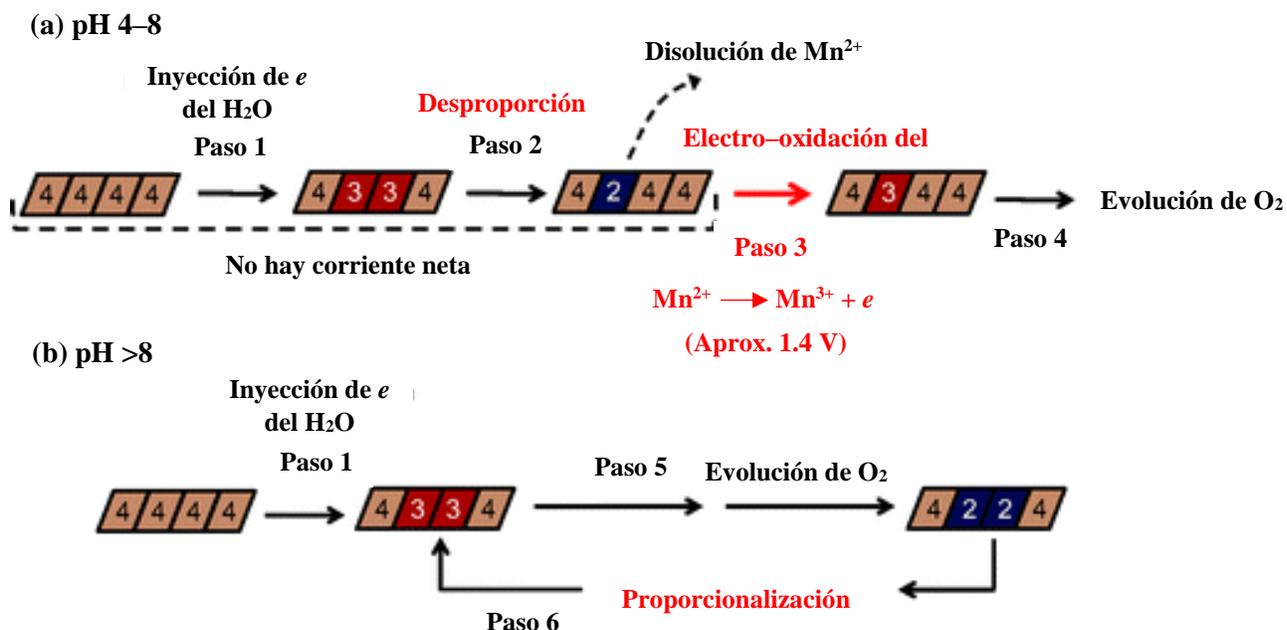


Figura 9.– Esquema de mecanismos de desproporción y proporcionalización para pH ácidos y básicos respectivamente [22].

Por otra parte, Halck y colaboradores, en 2014, realizaron un estudio teórico mediante teoría de los funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) sobre las limitaciones de la WOR que son la interdependencia de las energías de adsorción de los intermediarios de la reacción y la reactividad de la superficie [23]. Ellos demuestran que dicha interdependencia se anula al modificar los sitios activos que en este caso son puentes Ru–O–Ru al incorporar átomos de Co o Ni, sobre RuO₂. En su trabajo, Halck describe detalladamente que la WOR puede llevarse a cabo de manera más eficiente si ciertos átomos de rutenio son sustituidos por átomos de distinta valencia para así poder dejar una estructura con enlaces faltantes o sitios coordinados insaturados (CUS, por sus siglas en inglés). Estos sitios coordinados insaturados serían los sitios ideales en los cuales se pudieran adsorber los intermediarios de la reacción con la fuerza suficiente para llevarse a cabo de manera más eficiente.

2.2.– HIDRÓXIDOS DE DOBLE CAPA COMO CATALIZADORES PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DEL AGUA

En la última década se ha realizado un gran esfuerzo en la investigación de catalizadores a base de hidróxidos de doble capa, también llamados hidróxidos laminares dobles, de metales

abundantes en la corteza terrestre como los metales de la primera serie de transición del grupo 8B (Ni, Co y Fe), en especial los de Ni y Fe, ya que estos han sido reportados como los materiales a base de estos elementos que son más activos en la WOR [17,24].

Se han realizado diversas investigaciones y se han propuesto diversas estrategias para diseñar materiales de este tipo con distintas morfologías [25, 26], con dopantes que actúen como promotores [27] y materiales nanoestructurados y nanocompuestos [19–21, 28, 29] para mejorar la actividad catalítica de la WOR.

S. Ananthara y colaboradores [25] realizaron un estudio detallado hasta el año 2017 sobre los electrocatalizadores para la reacción de oxidación del agua. Ananthara reporta una tabla sobre los electrocatalizadores para la WOR hasta esa fecha, en la que se muestran diversos parámetros como el tipo de catalizador, el método por el cual sintetizan el LDH, las condiciones, los reactivos y la morfología resultante. Dentro de las morfologías más comunes se encuentran las laminares como lo son nanohojas (*nanosheets*), nanohojuelas (*nanoflakes*), nanoplacas (*nanoplates*), y plaquetas (*plateles*). Por otra parte, los métodos más comunes para la síntesis de LDHs son el método de co-precipitación y el método hidrotérmico.

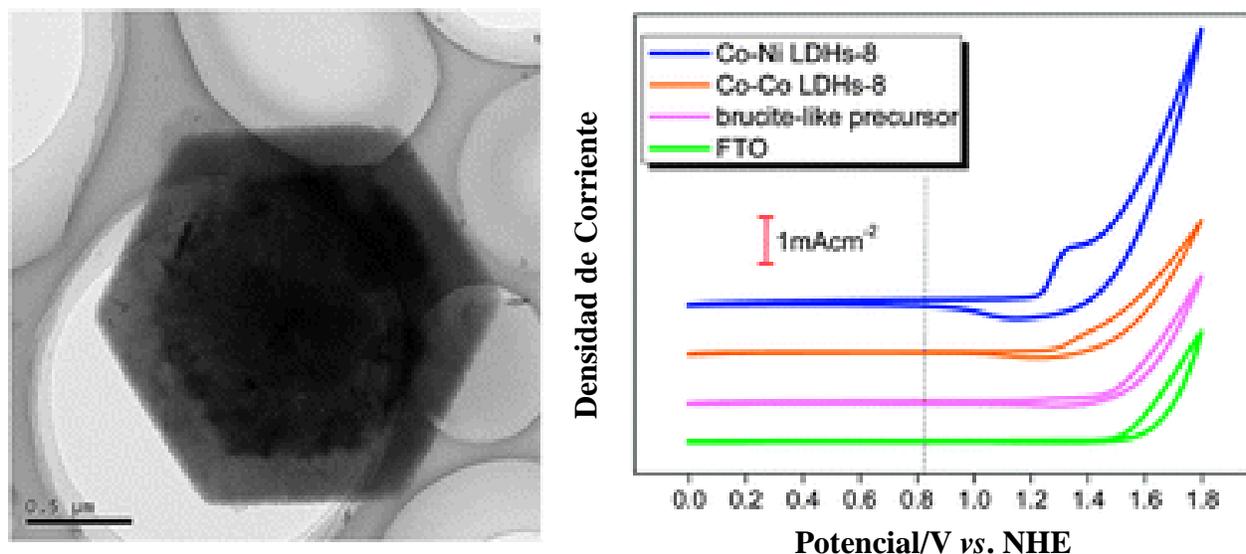


Figura 10.– Micrografía que muestra la morfología del CoNi-LDH (izquierda) y voltamperogramas cíclicos de los materiales sintetizados por Zhang, *et al.*, para la oxidación del agua (derecha) [26].

Zhang, *et al.* (2013), investigaron las propiedades del CoNi-LDH y evaluaron sus propiedades electrocatalíticas a pH = 7 utilizando como electrolito fosfato de potasio [26]. En su síntesis utilizan yodo para realizar una transformación topotáctica y la morfología resultante es del tipo *core-shell* donde el núcleo (*core*) está enriquecido con el catión Co^{3+} (en forma de $\text{Co}(\text{OH})_3$)

elucidado por un estudio de difracción de electrones de área seleccionada (SAED, por sus siglas en inglés) y la coraza (*shell*) presenta morfología hexagonal del CoNi-LDH (Figura 10). Los materiales se depositaron en un sustrato de óxido de estaño dopado con flúor (FTO, por sus siglas en inglés) y se evaluaron las propiedades electrocatalíticas. Se aprecia claramente en los voltamperogramas de la Figura 10, que el material más activo es el Co-Ni LDHs-8 (línea azul). La excelente actividad electrocatalítica se le atribuyó a la nueva accesibilidad a los sitios de Co.

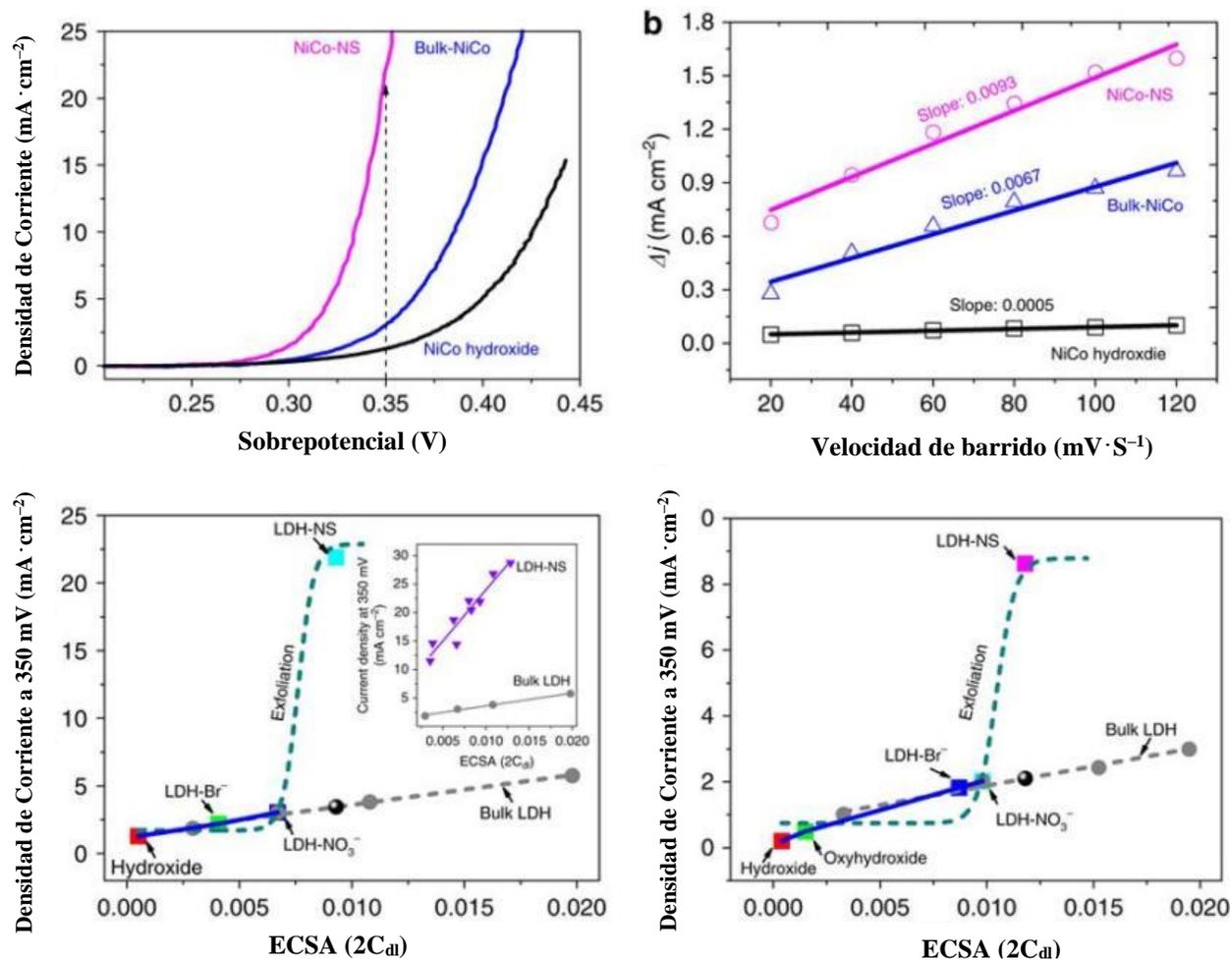


Figura 11.– Actividad electrocatalítica antes y después de la exfoliación. a) LSVs. b) j (anódica menos catódica) vs. velocidad de barrido c) y d) j a 350 mV vs. ECSA (F. Song, 2014).

F. Song, *et al.* (2014), realizaron un trabajo en donde sintetizan Co-Co, Ni-Fe y Co-Fe LDHs. Los Co-Co y Co-Ni LDHs con aniones Br⁻ mediante síntesis topoquímica, mientras que el NiFe-LDH CO₃²⁻ fue sintetizado mediante un proceso hidrotérmico [27]. Los autores exfoliaron los LDHs en fase líquida y después de realizar las pruebas electrocatalíticas, observaron que los LDHs sintetizados aumentaban su actividad electrocatalítica (Figura 11). Ellos atribuyen el aumento en la actividad a la creación de más sitios activos y mejoras en la conductividad electrónica.

Por otra parte, T. Huang, *et al.*, reportaron el año pasado el aumento en la actividad electrocatalítica de LDHs haciendo un hidróxido de níquel el cual permitía el crecimiento epitaxial de hidróxido de cobalto (esto debido a sus muy parecidos parámetros de red) para hacer una estructura única, la cual posteriormente se cubría por unas capas de carbón que luego se doparon con iridio. Después de realizar los estudios, reportan una tabla donde exhiben los parámetros calculados a través de las pruebas electroquímicas (Tabla 1), Huang *et. al.*, atribuyen la mejor actividad electrocatalítica a las ventajas microestructurales del NiCo-Ir [28].

Tabla 1.– Evaluación electrocatalítica de los materiales sintetizados por T. Huang y colaboradores. Se evaluaron el potencial *Onset* (*Onset potential*), sobrepotencial (*Overpotential*), pico de oxidación del Ni, pendiente Tafel y el área superficial electroquímicamente activa (ECSA, por sus siglas en inglés).

Catalizador	Potencial de comienzo (V vs. RHE)	Sobrepotencial a 10 mA·cm⁻² (mV vs. RHE)	Pico de oxidación del Ni (mA·cm⁻²)	Pendiente Tafel (mV·dec⁻¹)	ECSA (mF·cm⁻²)
NiCo-Ir-3	1.46	272	5.82	89.9	13.9
NiCo-Ir-5	1.40	240	10.88	76.7	38.9
NiCo-Ir-7	1.43	285	1.98	86.7	13.8
IrO₂/C	1.57	400	N.A.	139.6	5.4

Recientemente X. Fan *et al.*, (2019) [29] investigaron el comportamiento fotoelectrocatalítico del nitruro de carbono grafitico decorado con los LDHs como película delgada depositados en un sustrato de FTO para la oxidación del agua. Ellos hacen la comparación entre la actividad fotoelectrocatalítica del nanocompuesto contra la del nitruro de carbono grafitico puro resultando 2.8 veces más activo el nanocompuesto que es óptimamente cargado con los NiCo-LDHs.

Con anterioridad [19], se había sintetizado un nanocompuesto formado por nanoplacas de NiFe-LDHs sobre nanotubos de carbono de paredes múltiples ligeramente oxidadas. El nanocompuesto formado así presentó una mayor actividad electrocatalítica para la WOR en comparación con la de un catalizador de iridio sobre carbono. Las pruebas electroquímicas que se realizaron fueron cronoamperometría y voltamperometría de barrido lineal para la WOR. Estas pruebas se realizaron en soluciones 0.1 y 1 M de KOH y los catalizadores fueron depositados sobre electrodos de carbón vítreo (GCE, por sus siglas en inglés) y papel de fibra de carbono.

Asimismo, Tang y colaboradores [20], realizaron una comparación entre los electrocatalizadores para la WOR de NiFe-LDH dopados con nanocarbono, obteniendo sobrepotenciales menores de 200 mV en los mejores electrocatalizadores. Hasta esa fecha había en la bibliografía 11 artículos reportados en los cuales se realizan híbridos de NiFe-LDHs dopados

con nanoestructuras de carbono (óxido de grafeno reducido, nanotubos de carbono y puntos cuánticos de carbono, entre otros).

Un par de años más tarde al anterior estudio mencionado, consiguieron preparar un nuevo material híbrido [21], NiFe–LDHs dopado con puntos cuánticos de carbono e incrustados en una matriz de grafito expandido. Los resultados de estos experimentos fueron excepcionales en el contexto de actividad electrocatalítica hacia la WOR, ya que se obtuvieron valores de potencial de *Onset* de 170 mV y un sobrepotencial de 220 mV a una densidad de corriente de $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Un artículo reciente de L. Wang y colaboradores [30], reporta que, mediante cálculos de DFT, llevaron a cabo un estudio sobre NiFe–LDH dopado con Ir en donde proponen que los metales con configuración electrónica *5d* pueden modular la estructura electrónica de los vecinos cercanos de catalizadores a base de óxidos e hidróxidos de metales *3d* y con esto mejorar la actividad hacia la WOR. Al llevar esto al laboratorio mediante pruebas electroquímicas realizadas en una solución de KOH 0.1 M y al comparar con la actividad electrocatalítica de otros materiales, se llega a la conclusión de que dopar el material con Ir aumentó considerablemente la actividad hacia la WOR. Estos estudios del efecto de la estructura electrónica de los metales *5d* sobre los metales *3d* podría estar de acuerdo con el artículo de A. Kudo *et al.* [31], en el cual sintetizaron unos óxidos de tántalo son los que proporcionan la mayor actividad para fotocatalizadores en la WOR cuando son promovidos por óxido de níquel.

Por otra parte, se han realizado estudios sobre las condiciones de síntesis para que los LDHs presenten buena cristalinidad y el producto sea monofásico o polifásico. Costantino y colaboradores [32] realizaron un trabajo en donde sintetizan diversos LDHs (con $M^{3+} = \text{Al}$ y $M^{2+} = \text{Mg}, \text{Zn}$ y Ni) mediante el método de precipitación de hidroxicarbonatos de una solución homogénea inducida térmicamente por hidrólisis de urea. En ese trabajo se investigaron la temperatura, la concentración total de cationes metálicos, la fracción molar de metales trivalentes y la fracción molar de urea, sobre la composición y el grado de la cristalinidad. Se encontró que la mayor cristalinidad se obtenía a $90 \text{ }^\circ\text{C}$, con una relación molar de metal trivalente por cada metal divalente de $1/3$, y 10 veces más de urea con respecto al metal trivalente. Además, la mejor cristalinidad se presentó cuando la concentración molar de iones era 0.5 moles L^{-1} al mismo tiempo que cuando la cantidad de urea era entre 10–12 veces mayor que la del metal trivalente [32].

Recientemente Bukhtiyarova [33], hace una correlación entre publicaciones realizadas por otros investigadores, sobre a qué pH se encuentran las fases cuando se trata de sintetizar LDHs.

La revisión la hace desde pH igual a 5 hasta 13, siendo los únicos valores de pH donde se encuentra la fase pura de CuAl o ZnAl LDHs con nitratos o sulfatos, del 8, 9, 10 y 11, dentro de este intervalo el valor de pH=9 fue en el que se encontraron 3 de los 4 posibles hidróxidos. También se determinó el tamaño del cristal dependiendo del tiempo y la temperatura de añejamiento. El tamaño de cristal aumentó cuando el material se añejaba a mayor temperatura y durante mayor tiempo.

L. Qian y colaboradores [34], sintetizaron LDHs ternarios de Ni, Co y Fe (NiCoFe-LDHs) que funcionaron como catalizadores para la electrocatálisis del oxígeno (reacción de reducción de oxígeno y WOR). Los catalizadores reportados por Qian presentan mayor actividad electrocatalítica que los catalizadores comerciales de Pt e Ir sobre carbono. Ellos atribuyen el aumento en la actividad electrocatalítica a un aumento en la conductividad de los LDHs debido a la oxidación de Co^{2+} a Co^{3+} en los materiales sintetizados.

En un estudio más reciente X. Zhu y colaboradores [35] sintetizaron también un NiCoFe-LDH que actúa como catalizador bifuncional para la WOR y reacción de reducción del oxígeno (ORR, del inglés) [35]. En contraste con el grupo de Qian, el grupo de Zhu reporta las actividades electrocatalíticas para lograr distintas densidades de corrientes y reporta que los catalizadores de su trabajo aumentan significativamente la eficiencia de los electrolizadores, ya que con este material usarían 1.62 V con una solución de KOH 1 M, mientras en los electrolizadores comerciales utilizan un voltaje de 1.8 a 2.0 V.

En 2019, S. Naseem y colaboradores lograron comparan la cristalinidad y estabilidad térmica de una serie de MgXAl-LDHs (X=Fe, Ni, Cu, Co y Zn) sintetizados por el método de hidrólisis de urea. Estos estudios abren la puerta al estudio de LDHs ternarios para la WOR [36].

De todo lo anteriormente descrito es posible preponderar que los LDHs más activos hacia la WOR presentan valores de sobrepotenciales de alrededor de 200, a una densidad de corriente de $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ y 170 mV, de sobrepotencial *onset* y corresponden a materiales híbridos que han sido dopados con nanocarbono, grafeno o CQDs [20, 21].

También se expresó en párrafos anteriores y se debe resaltar que mientras que los LDHs más activos que no están dopados con nanocarbono presentan valores de sobrepotencial de 280 mV correspondiente al mejor material bimetalico NiFe-LDH. Asimismo, para los mejores materiales trimetalicos correspondiente al NiFeV-LDH y el FeNi₂Co₂-LDH, sus valores de sobrepotencial son de 192 y 232 mV respectivamente [37, 38].

2.3.- ÓXIDOS MIXTOS COMO CATALIZADORES PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DEL AGUA

De acuerdo a nuestra revisión, se han llevado a cabo varias investigaciones de óxidos metálicos que actúen como catalizadores (fotocatalizadores y electrocatalizadores, particularmente) en la reacción de oxidación del agua, desde 1972 hasta 2019 [11, 17-18, 22, 39].

Estudios previos han indicado que los óxidos mixtos con estructuras tipo espinela o perovskitas dan un alto desempeño hacia la WOR. Por ejemplo, en 1996 se realizó un estudio de la espinela $Mn_xFe_{3-x}O_4$ sintetizada por precipitación a una temperatura de 70 °C. Las pruebas electroquímicas fueron llevadas a cabo en una solución 1 M de KOH [40].

En la Tabla 2 podemos ver resumidos la comparación de parámetros electrocatalíticos de catalizadores sintetizados por R. Smith y su grupo [41]. Ellos reportan que altas actividades electrocatalíticas hacia la WOR son logradas a través de óxidos mixtos en fase amorfa. Smith sintetiza una serie de óxidos mixtos a base de Fe, Co y Ni. $Fe_{100-y-z}Co_yNi_zO_x$ mediante el método de descomposición térmica de precursores organometálicos. La actividad electrocatalítica es comparable con la de los catalizadores comerciales.

Tabla 2.– Comparación de parámetros electrocinéticos de óxidos amorfos (a- F_2O_3) y cristalinos.

Catalizador	Potencial Onset (mV vs. RHE)	Pendiente Tafel
a-Fe_2O_3	1.55	40
a-CoO_x	1.44	42
a-NiO_x	1.32	73
a-$FeCoO_x$	1.41	33
a-$FeNiO_x$	1.44	24
a-$FeCoNiO_x$	1.42	31
a-$CoPi$	1.51	60
a-$NiBi$	1.53	76
$LaNiO_3$	1.38	43
Co_3O_4	1.40	45
RuO_2	1.36	40
IrO_2	1.44	40

Además de Smith, otro grupo [42], muy recientemente sintetizó un óxido metálico de CoNiFe mediante *sol-gel* y posteriormente se secó al vacío para obtener este óxido en fase amorfa. Gracias a las ventajas de este método, en cuanto a la estructura y composición, los materiales sintetizados exhibieron un desempeño electrocatalítico superior para la WOR en medio alcalino, con un sobrepotencial de sólo 240 y 203 mV a una densidad de corriente de $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ y una pendiente Tafel de 45 y $70 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ para el material soportado sobre carbón vítreo (Figura 12) y espuma de níquel (Figura 13) respectivamente.

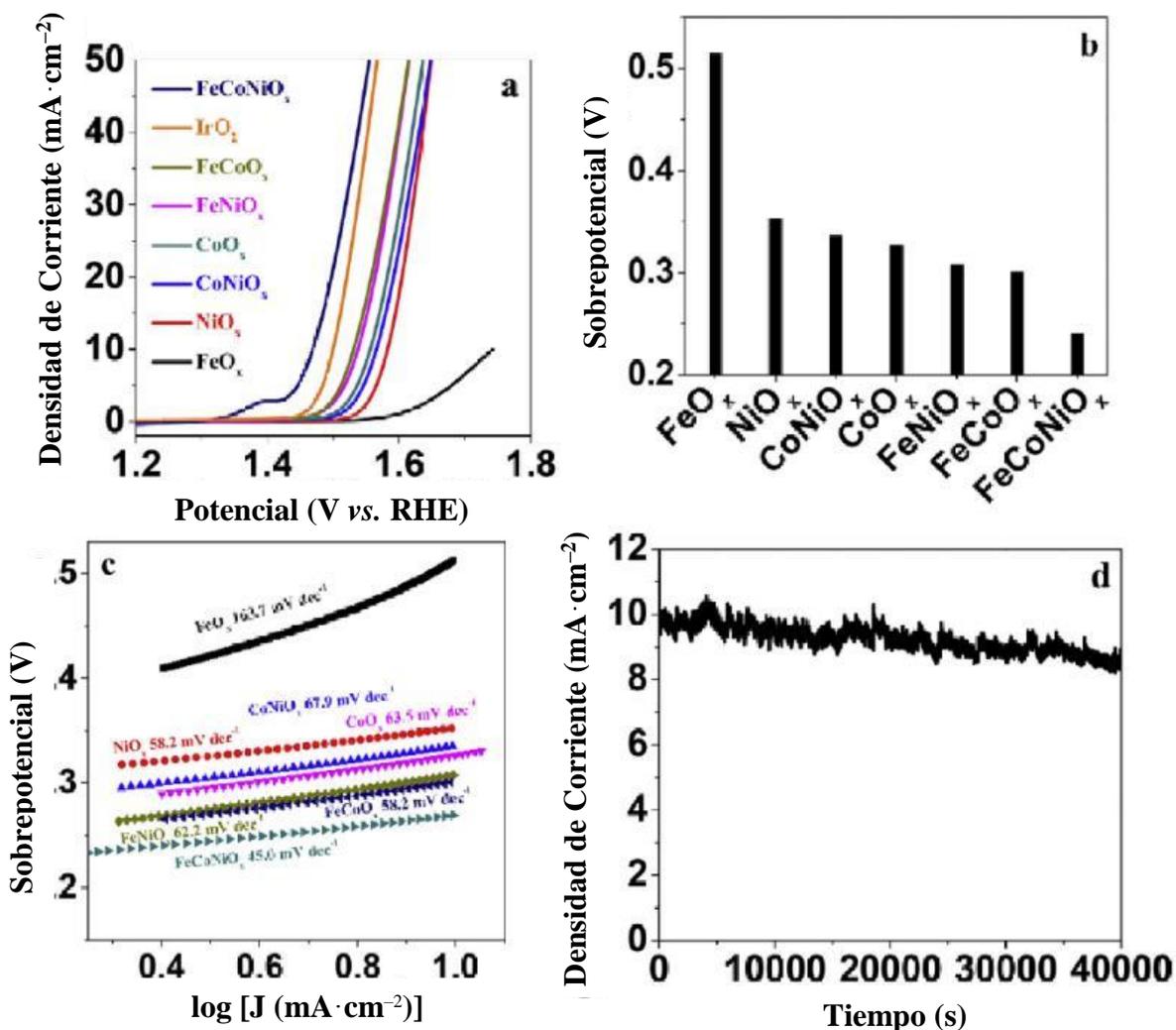


Figura 12.– Evaluación electroquímica de óxidos sobre un GCE. a) Curvas de polarización de FeO_x, CoO_x, NiO_x, FeNiO_x, CoNiO_x, FeCoO_x, y FeCoNiO_x soportadas sobre un GCE en una solución de KOH 1 M. b) sobrepotencial requerido para la densidad de corriente de $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. c) pendientes Tafel. d) cronoamperograma del catalizador FeCoNiO_x a un voltaje anódico de 1.47 V vs. RHE en KOH 1 M [40].

X. Ge y colaboradores [43], realizaron un trabajo sobre espinelas de MnCo_2O_4 en fase cúbica y tetragonal las cuales doparon con estructuras de nanocarbono (CNT y óxido de grafeno reducido

dopado con N). Este catalizador podría funcionar como catalizador bifuncional para la WOR y ORR, se evaluó la actividad electrocatalítica para ambas reacciones en una solución 0.1 M de KOH. Para realizar esto, hicieron 64 ciclos de carga–descarga con estos materiales y resultaron ser mejores catalizadores que los catalizadores convencionales.

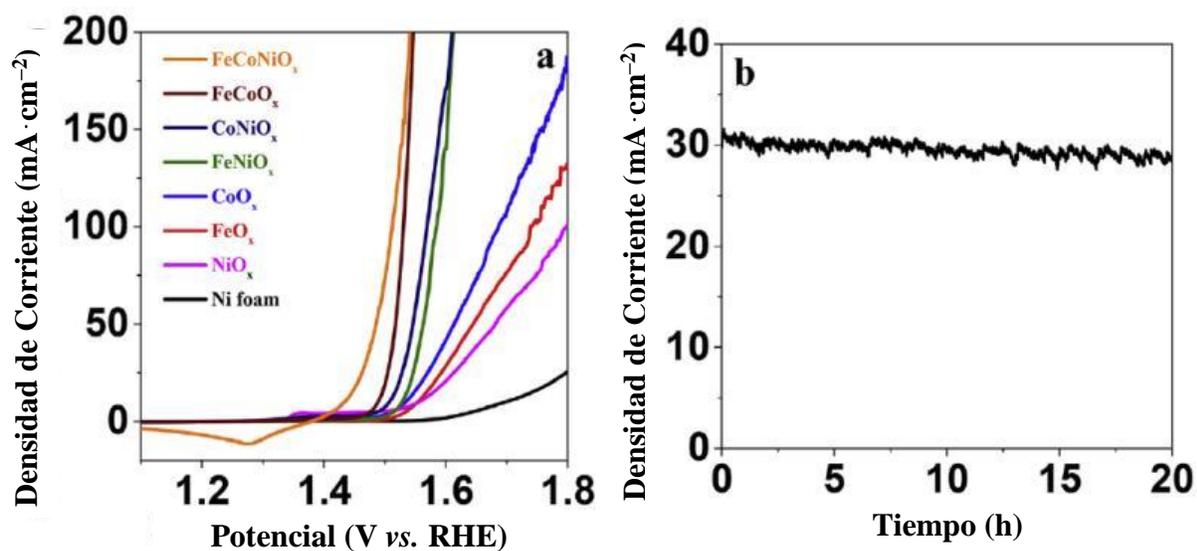


Figura 13.– Evaluación electroquímica de óxidos sobre un electrodo de espuma de Ni. a) Curvas de polarización. b) Cronoamperograma del catalizador FeCoNiO_x a un voltaje anódico de 1.47 vs. RHE en KOH 1 M [40].

Recientemente se han llevado a cabo distintos trabajos (adicionales a estos últimos descritos), de catalizadores bifuncionales tanto para la WOR como la ORR, donde sintetizan los electrocatalizadores y evalúan su actividad electroquímica [37, 44-46].

Un estudio sobre las propiedades electrocatalíticas de un óxido mixto (tipo espinela) a base de Mg y Co (MgCo₂O₄), fue llevado a cabo por E. Ekebas, *et al.*, [47]. Para medir la actividad electrocatalítica modificaron un GCE. La síntesis del material se llevó a cabo por un método hidrotérmico.

Es importante mencionar que los óxidos de metales de transición más activos para la WOR presentaron un sobrepotencial de ~325 y 350 mV a una densidad de corriente de 10 mA·cm⁻² y corresponden al IrO_x y al NiFeO_x respectivamente. El óxido mixto trimetálico con más bajo sobrepotencial *onset* es el FeCoNiO_x amorfo con 1.42 mV vs RHE [41, 48].

2.4.- CAMBIO DE FASE DE HIDRÓXIDOS DE DOBLE CAPA A ÓXIDOS MIXTOS

La primera vez que se realizó un estudio del cambio de fase de LDHs a óxidos mixtos (MO, por sus siglas en inglés), fue en 1994 por Constantino y Pinnavaia [49], ellos sintetizaron MgAl- CO_3^{2-} por el método de co-precipitación, un óxido mixto de Mg y Al tipo espinela y MgO mediante activación térmica a 450 y 890 °C respectivamente durante 4 h. Lo anterior fue necesario para estudiar la relación estructura-reactividad de los catalizadores derivados de los LDHs. Dichos catalizadores resultaron tener alta basicidad. La temperatura de activación de los materiales la determinaron a través de análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) como se ve en la Figura 14. Las flechas son solamente estéticas y el punto en la Figura 14 indica la temperatura a la cual determinaron el cambio de fase de LDHs a óxido mixto.

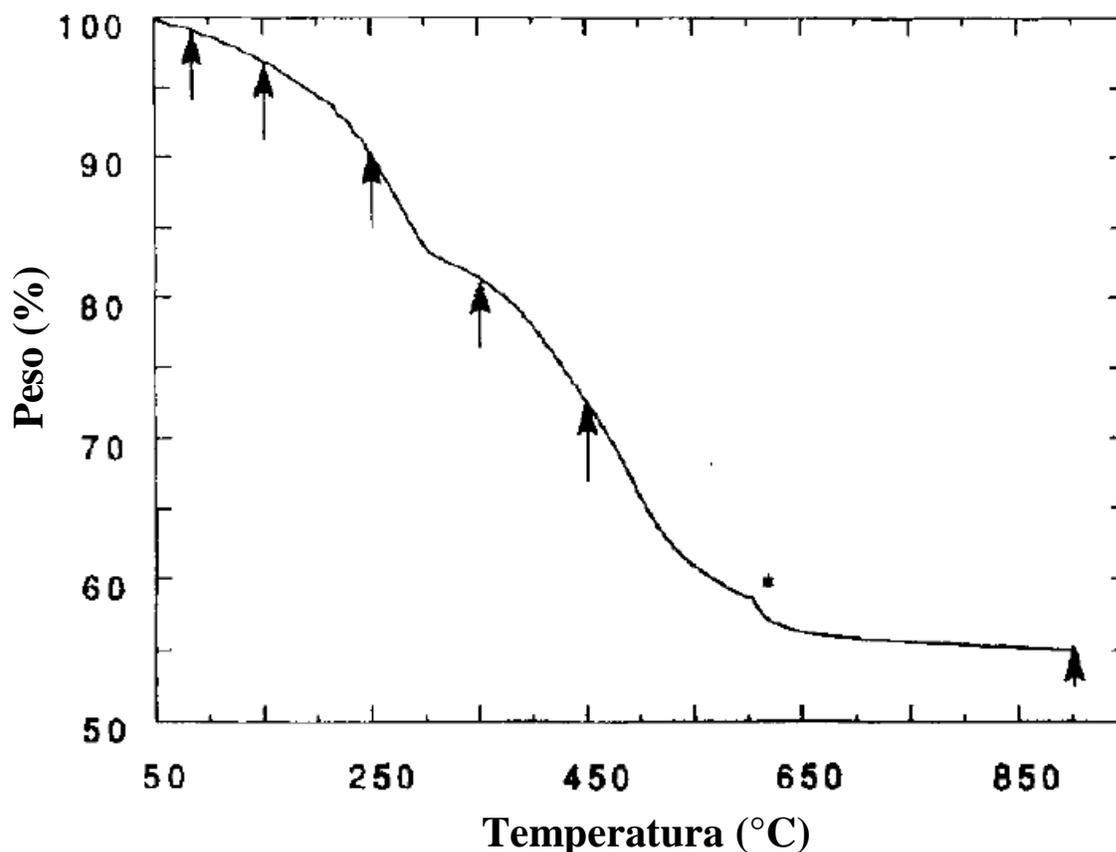


Figura 14.– Termograma de MgAl-LDH. Las etapas anteriores son pérdidas de agua (30 a 300 °C), deshidroxilación y decarbonatación de los aniones interlaminares (300–650 °C) y cambio de fase de LDHs a óxido mixto (a partir de 650 °C) [49].

Kagunya y colaboradores (Kagunya, *et al.*, 1998) [50], estudiaron los modos vibracionales de los LDHs y sus óxidos mixtos obtenidos a partir de ellos. El método para sintetizar los materiales fueron los mismos que se mencionaron arriba por Constantino en referencia [49]. La diferencia estriba en que Kanguya sintetizó el óxido mixto mediante calcinación a las temperaturas de 210 y 550 °C.

Por otro lado, García–García y colaboradores [51] sintetizaron MgAl–LDH dopado con Cr³⁺ e Y³⁺ y posteriormente, sintetizó el óxido correspondiente mediante calcinación a 1200 °C para posteriormente ser utilizado como pigmento cerámico.

F. Melo y N. Morlanés [52], realizaron un estudio de óxidos mixtos ternarios a partir de LDHs preparados por el método de co–precipitación a pH constante, y fueron probados en la reacción de reformado con vapor para la producción de hidrógeno. Para obtener los óxidos mixtos ellos calcinaron a 650 °C los LDHs sintetizados.

Independientemente, Balsamo y su equipo de investigación [53], en 2012 habían realizado la transformación de LDH a óxidos mixtos mediante calcinación, y una característica muy importante de este estudio es que al final los materiales conservaban su estructura. Se empleó el método de co–precipitación para preparar los LDHs y posteriormente se calcinaron los LDH a 450 °C durante 9 h. Los LDH sintetizados fueron trimetálicos de Mg, Al y el tercer metal fue de Li, K, Ca, Ba, Ce o La. Se estudió también el área superficial de los materiales cuando estos se obtenían mediante la adición del tercer metal mediante impregnación húmeda o co–precipitación, resultando con mucha mayor área superficial cuando eran sintetizados por co–precipitación.

Otro método de sintetizar óxidos mixtos fue reportado por E. Genty, *et al.*, en 2015 [54], quienes reportaron varios óxidos a partir de CoAl–LDHs. Los LDHs fueron sintetizados por 3 métodos: co–precipitación, microondas y ultrasonido. Los óxidos mixtos fueron obtenidos mediante calcinación a 500 °C durante 4 h. La diferencia entre los métodos de síntesis de LDHs fue que los que son asistidos por microondas o ultrasonido, presentan una área superficial mucho mayor que la de los LDHs sintetizados por co–precipitación. Estos materiales fueron utilizados para la reacción de oxidación de tolueno, siendo más activo cuando se sintetizaron por microondas.

Y. Sun (Y. Sun, *et al.*, 2019) [55], sintetizaron óxidos mixtos a partir de MnAl–LDHs y fueron probados como catalizadores para la reacción de oxidación de la acetona. Los LDHs fueron preparados por el método de co–precipitación a pH constante e igual a 10.5 y los óxidos mixtos fueron sintetizados por calentamiento de los LDHs a una temperatura de 550 °C durante 2 horas.

Además reportaron que los sitios vacantes de oxígeno en los materiales calcinados (MO) mejoran la actividad catalítica hacia la reacción de oxidación de acetona.

Muy recientemente, L. Reyna-Villanueva y colaboradores, en 2019 [56], sintetizaron unos MgAl-LDHs y fueron evaluados como catalizadores para la reacción de trans-esterificación de un aceite comercial. Los LDHs fueron sintetizados mediante co-precipitación y los óxidos mixtos fueron preparados mediante calcinación a 450 °C durante 2 h. En este estudio se demostró que los óxidos mixtos derivados de los LDHs funcionan mejor como catalizadores que los LDHs para la reacción de trans-esterificación de aceites vegetales.

Por todo lo anteriormente mencionado, se decidió diseñar nuevos LDHs y óxidos trimetálicos de metales de transición y con ellos construir electrodos para evaluar las propiedades electrocatalíticas hacia la reacción de oxidación del agua.

3.– HIPÓTESIS

Los hidróxidos de doble capa precursores de óxidos metales de transición deberán ser más activos para la reacción de oxidación del agua, ya que los óxidos mixtos presentan un mayor sobrepotencial.

4.– OBJETIVOS

4.1.– OBJETIVO GENERAL

Estudiar el cambio de fase de los LDHs a óxidos mixtos y evaluar las propiedades electrocatalíticas hacia la reacción de oxidación del agua.

4.2.– OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar los LDHs a base de Fe, mediante el método de co-precipitación asistido con urea.
- Caracterizar la fase, los aniones interlaminares, la morfología y estructura, la temperatura de transición de hidróxido a óxido, el ancho de banda prohibido y las especies químicas y sus estados de los LDHs mediante XRD, FT-IR, TEM-SAED, TGA, UV-Vis, XPS y EDS de los LDHs, respectivamente.
- Evaluar las propiedades electrocatalíticas de los mismos mediante voltamperometría de barrido lineal (LSV, por sus siglas en inglés), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) y voltamperometría cíclica (CV, por sus siglas en inglés).
- Obtener los óxidos mixtos a partir de los LDHs mediante tratamiento térmico controlado.
- Caracterizar la fase, las especies y sus estados químicos, la morfología y estructura, y el ancho de banda prohibido de los óxidos mixtos a través de XRD, XPS, TEM-SAED, UV-Vis, respectivamente.
- Evaluar las propiedades electrocatalíticas de los óxidos mixtos mediante LSV, EIS y CV.
- Analizar los resultados y comprobar hipótesis.

5.– METODOLOGÍA

5.1.– SÍNTESIS DE HIDRÓXIDOS DE DOBLE CAPA

En general, la síntesis de los LDHs se llevó a cabo mediante el método de co-precipitación asistida por urea. En un matraz de dos bocas equipado con un condensador de reflujo de 500 mL, se disolvieron 100 mmol de urea, 10 mmol de metales divalentes (Co, Cu, Ni y Zn) y 4.28 mmol de metales trivalentes (Fe y Ga, las sales precursoras de estos iones metálicos fueron nitratos), en 100 mL de H₂O destilada formando una solución homogénea, la cual fue sometida a calentamiento a 90 °C mediante un baño de aceite durante 8 h con agitación moderada. Al final de la reacción, las soluciones presentaron un pH = 9 o 10 y se dejaron añejar durante 13 h a una temperatura de 65 °C. Posteriormente, se recuperaron los productos mediante decantación para después ser lavados 3 veces con agua ultra pura y centrifugados a 5000 rpm durante 30 min. Por último, los materiales fueron secados en un horno programable Lindberg Blue M desde 25 hasta 100 °C con una rampa de temperatura de $\sim 1.2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, una vez alcanzada esta temperatura se mantuvieron a 100 °C durante 16 h para su posterior almacenamiento. Todos los reactivos utilizados para la síntesis de hidróxidos de doble capa fueron adquiridos mediante Sigma Aldrich y fueron utilizados sin purificación adicional.

5.2.– SÍNTESIS DE ÓXIDOS MIXTOS

La síntesis de los óxidos mixtos se llevó a cabo de la misma manera para todos los LDHs sintetizados. Los hidróxidos de doble capa obtenidos mediante el método ya descrito fueron puestos en navecillas de porcelana dentro de un horno Lindeberg Blue M y fueron sometidos a un tratamiento térmico desde 25 hasta 600 °C con una rampa de temperatura de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Una vez alcanzados los 600 °C, la temperatura fue mantenida por 4 h y posteriormente se enfrió a una rampa de temperatura de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Así, los materiales obtenidos fueron almacenados para su posterior análisis.

5.3.– CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

5.3.1.– DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Los catalizadores fueron caracterizados estructuralmente mediante la técnica de difracción de rayos-X. Estos análisis se realizaron mediante el difractómetro D2 PHASER, utilizando un tubo

de rayos-X, que utiliza la radiación proveniente de la capa K_{α} del cobre ($\lambda=1.54056$ Angstrom). El análisis se llevó a cabo en configuración Bragg-Brentano con un voltaje de 40 kV y una corriente de 30 mA y fueron realizados desde un ángulo de 10 a 80 grados de 2θ con un paso de 0.02 grados en 2θ y un tiempo del paso de 0.5 s. La preparación de la muestra consistió en poner cierto volumen de catalizador en un portamuestras de aluminio. La muestra en polvo fue compactada mecánicamente con ayuda de sustratos de vidrio para su posterior uso.

5.3.2.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Los materiales fueron analizados mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) con el equipo Bruker Tensor 27 de 350 a 4000 cm^{-1} , con 50 escaneos con una resolución de 6 cm^{-1} . Los espectros fueron realizados mediante una pastilla hecha con ayuda de una prensa hidráulica manual de la serie Atlas de Specac. Se mezcló una pequeña cantidad del catalizador con KBr (el cual funcionaba como blanco), misma que se introducía en un molde para formar la pastilla que posteriormente se introducía al equipo. Los espectros fueron corregidos al ruido atmosférico, al blanco, así como, recorridos a la línea base.

5.3.3.- ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Los análisis termogravimétricos (TGA) se llevaron a cabo en equipo TA SDT-Q600. Para el análisis se pesaron ~3 mg de catalizador y se pusieron sobre unas charolas de alúmina sobre las balanzas que se encuentran dentro del horno. El programa de temperatura consistió en seleccionar el gas (aire seco) e introducir un flujo del mismo, de 100 mL min^{-1} , presente durante el análisis. Posterior a esto, una rampa de temperatura de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ desde 30 a 830 $^{\circ}\text{C}$, llegando a esta temperatura se introducía el gas de enfriamiento (aire) y se enfriaba hasta temperatura ambiente.

5.3.4.- ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE POR REFLECTANCIA DIFUSA

Los análisis de espectroscopia ultravioleta-visible-infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR), por sus siglas en inglés) se llevaron a cabo a través de un espectrofotómetro de Agilent Technologies, Cary 5000 UV-Vis-NIR, que utiliza una lámpara de tungsteno como fuente de luz visible e infrarrojo y una lámpara de deuterio como fuente de luz ultravioleta. Además, cuenta con una esfera de integración en la que se utiliza un material reflector de referencia "spectralon". Los análisis fueron realizados desde 200 hasta 1100 nm en modo reflectancia y posteriormente (con ayuda del software

del equipo) se convirtió la reflectancia a la función de Kubelka–Munk. Las mediciones de los catalizadores fueron corregidos al blanco (MgO) y a la línea base.

5.3.5.– ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS–X

Las mediciones de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos–X (XPS por sus siglas en inglés) fueron llevadas a cabo mediante el equipo SPECS PHI–548. El equipo utilizado genera un vacío de 10^{-9} Torr y está construido de acero inoxidable debido a que es un material de baja permeabilidad. El equipo está equipado con una fuente monocromática que consiste en un ánodo de aluminio ($K\alpha = 1486.6$ eV, 300 W). El dispositivo en general es un sistema de ablación laser (Riber LDM–32) y está equipado con un analizador de electrones marca CAMECA modelo MAC–3. Las mediciones se realizaron con 4 ciclos y una energía de paso de 150 eV en el caso de los espectros generales (barrido general) y 16 ciclos y una energía de paso de 50 eV para los espectros de alta resolución. Los espectros de XPS fueron calibrados ajustando el pico del C_{1s} del carbón contaminante para efectos de carga a una energía de enlace de 284.8 eV.

5.3.6.– ESPECTROSCOPIA DE RAYOS–X POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA

Los análisis de espectroscopia de rayos–X por dispersión de energía se llevaron a cabo a través del microscopio JEOL JIB–4500. El cañón de electrones de este microscopio era de hexaboruro de lantano (LaB_6) y opero a un voltaje de aceleración de 15 kV. El microscopio está equipado con un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución, detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie, y detector de energía dispersiva que permite coleccionar los rayos–X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas. La preparación de la muestra, consistió en añadir el polvo del material a analizar, a una cinta de carbón pegada al portamuestras del microscopio.

5.3.7.– MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN, DIFRACCIÓN DE ELECTRONES DE ÁREA SELECCIONADA Y MAPAS QUÍMICOS

Los análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), de difracción de electrones de área seleccionada (SAED, por sus siglas en inglés) y mapeos químicos, se llevaron a cabo con el microscopio JEOL JEM–2100F (STEM). Este microscopio está equipado con un cañón de electrones tipo emisión de campo–Schottky, y cuenta con modo barrido,

adquisición digital de imágenes, análisis químico por medio de espectroscopia de dispersión de energía (EDS), mapeos químicos y espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS). El voltaje de aceleración fue de 200 kV y 400 kV para muestras de TEM y HRTEM (escalas de 200 o 100 nm y escalas de 10 o 5 nm). Las muestras fueron preparadas previamente de la manera siguiente; en primer lugar se dispersaron en isopropanol con ayuda de un ultrasonido para posteriormente dejar caer un par de gotas en una rejilla de cobre malla 300, recubierta de una película de carbón amorfo. Fue necesario dejar las rejillas en cloroformo para eliminar las grasas contaminantes de las rejillas.

5.4.– EVALUACIÓN ELECTROCATALÍTICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

Las pruebas electroquímicas tanto para hidróxidos de doble capa como para óxidos mixtos se realizaron a través de un sistema electroquímico de 3 electrodos. La evaluación se llevó a cabo en una solución acuosa 1 M de KOH como electrolito (pH = 14) y se utilizó un electrodo de carbón vítreo como electrodo de trabajo, un electrodo saturado de calomel (SCE, por sus siglas en inglés) como electrodo de referencia y un electrodo de grafito como contraelectrodo. Se prepararon electrodos compuestos con ayuda de tintas catalíticas a base de los LDHs, mismas que se depositaron sobre los GCEs mediante *Drop Casting* para así realizarse las pruebas electroquímicas. Los GCEs fueron pulidos antes de su preparación a electrodos compuestos. La preparación de la tinta consistió en mezclar el catalizador y carbón vulcan en una relación de 2:1, en una solución volumétrica de 3:1 de isopropanol:Nafión®, que se sonicaron durante 30 min a temperatura y presión ambiente. Al final se añadió la tinta al electrodo y se dejaba secar por al menos 1 h a condiciones normales de T y P. La carga del catalizador resultante fue de aproximadamente 0.2 mg de catalizador por cm².

Las mediciones de LSV se llevaron a cabo desde un potencial inicial de 100 mV hasta un potencial final de 800 mV a una velocidad de barrido de 5 mV·s⁻¹. Aquí los potenciales medidos contra el SCE fueron convertidos a la escala del electrodo normal de hidrógeno (NHE, por sus siglas en inglés) mediante la ecuación:

$$E_{\text{NHE}} = E_{\text{SCE}} + 0.241 \text{ V} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde E_{NHE} es el potencial en la escala del electrodo normal de hidrógeno, y E_{SCE} es el potencial en la escala del electrodo saturado de calomel cada uno de los parámetros están en volts (V).

Por otra parte, las pruebas electroquímicas de CV fueron llevadas a cabo midiendo el potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) y utilizando este valor leído como potencial de inicio, los potenciales máximos y mínimos fueron los que medía el $OCP + 50 \text{ mV}$ y $OCP - 50 \text{ mV}$ respectivamente, las velocidades de barrido fueron 2, 5, 10, 20, 50, 100 y $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ con un paso de 2 mV y una sensibilidad de 10^{-6} A/V .

Asimismo, los análisis de EIS se realizaron a un potencial de 574 mV, con una frecuencia de perturbación de 100 kHz a 1 Hz y una amplitud de 10 mV. La sensibilidad del equipo fue automática y los puntos registrados por década de frecuencia fueron 12. Las mediciones de LSV y CV fueron realizadas a través del potencióstato Digi-Ivy, modelo DY2300 y la EIS se llevaron a cabo mediante el potencióstato CH Instruments modelo 920D.

6.– RESULTADOS

6.1.– CARACTERIZACIÓN DE HIDRÓXIDOS DE DOBLE CAPA

6.1.1.– DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

En la Figura 15 se muestran los difractogramas de los LDHs sintetizados los cuales están etiquetados como CoMgFe-LDH, ZnNiFe-LDH, ZnCoFe-LDH, ZnCuFe-LDH y CoGaFe-LDH. Los difractogramas muestran las difracciones características de los materiales tipo hidrotalcita (JCPDS: 70-2151) a $\sim 13^\circ$ (003), 24° (006), 34° (101), 36° (012), 39° (018) y 60° (110) en 2θ . En la muestra de CoCuFe-LDH el pico a aproximadamente 27° se puede atribuir a la presencia de la fase $\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$, correspondiente al plano (002) (JCPDS: 45-0594). Por otra parte, se observa que el pico más intenso (correspondiente al plano (003)) es desplazado a la derecha aproximadamente 1° en 2θ . Desplazamientos de los ángulos en las difracciones en 2θ , es atribuido al estiramiento o compresión de la red cristalina (Ec. A4), debido a defectos o sustituciones iónicas dentro de esta. Los picos en el difractograma del material ZnCuFe-LDH entre $27\text{--}33^\circ$ en 2θ , se atribuyen a la presencia de la fase de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (JCPDS: 20-1436). Se observa que algunos materiales como el ZnCuFe-LDH, ZnCoFe-LDH y CoCuFe-LDH presentan picos más intensos, debido a que existen más planos orientados en esas direcciones (indicando alta cristalinidad en el material), mientras que otros materiales como ZnCoFe-LDH no presentan picos intensos en los difractogramas, lo cual indica que la muestra presenta una baja cristalinidad. En el caso del CoMgFe-LDH esta baja cristalinidad se le atribuye a la concentración de metal trivalente en comparación con las del metal divalente (como se verá más adelante en los análisis de dispersión de energía), lo cual supera el límite de concentración que un LDH puede tener antes de deformar su estructura (Martínez, D. y Carbajal, G., 2012) [9]. Sin embargo en el caso del ZnCoFe-LDH este límite apenas es superado, por lo que se aprecian máximos de difracción característicos de los LDHs con una baja intensidad. Los únicos materiales en los que parece presentarse la fase tipo hidrotalcita pura, son el CoCuFe-LDH, ZnNiFe-LDH y CoGaFe-LDH.

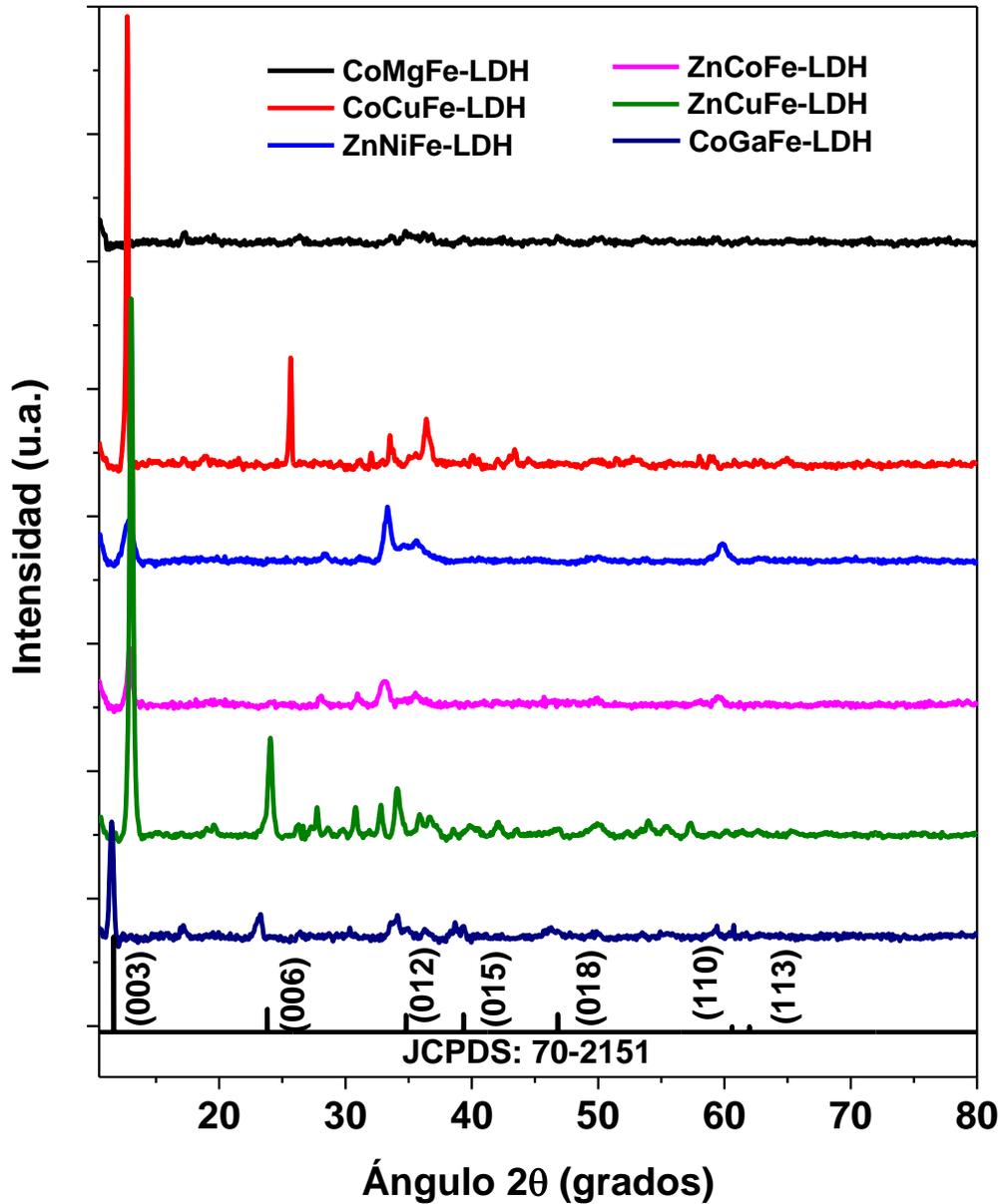


Figura 15.– Patrones de difracción de rayos-X de los hidróxidos de doble capa sintetizados.

6.1.2.– ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Los aniones interlaminares y los hidroxilos de la red de los LDHs fueron identificados a través de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés). Los espectros FT-IR de los materiales CoCuFe-LDH y CoGaFe-LDH se presentan en la Figura 16. La banda ancha e intensa localizada entre $3570\text{--}3390\text{ cm}^{-1}$ y la banda centrada a $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ son características de los modos vibracionales de los grupos hidroxilos de la red de LDHs y del modo de flexión de las moléculas de H_2O interlaminares. Las vibraciones a 2930 y 2851 cm^{-1} son

características de los grupos metileno y metilo respectivamente. La banda a $\sim 2200\text{ cm}^{-1}$ se atribuye a la presencia de aniones isocianato provenientes de la descomposición de la urea, la cual se descompone con la temperatura para producir iones isocianato y amonio provenientes de la reacción:

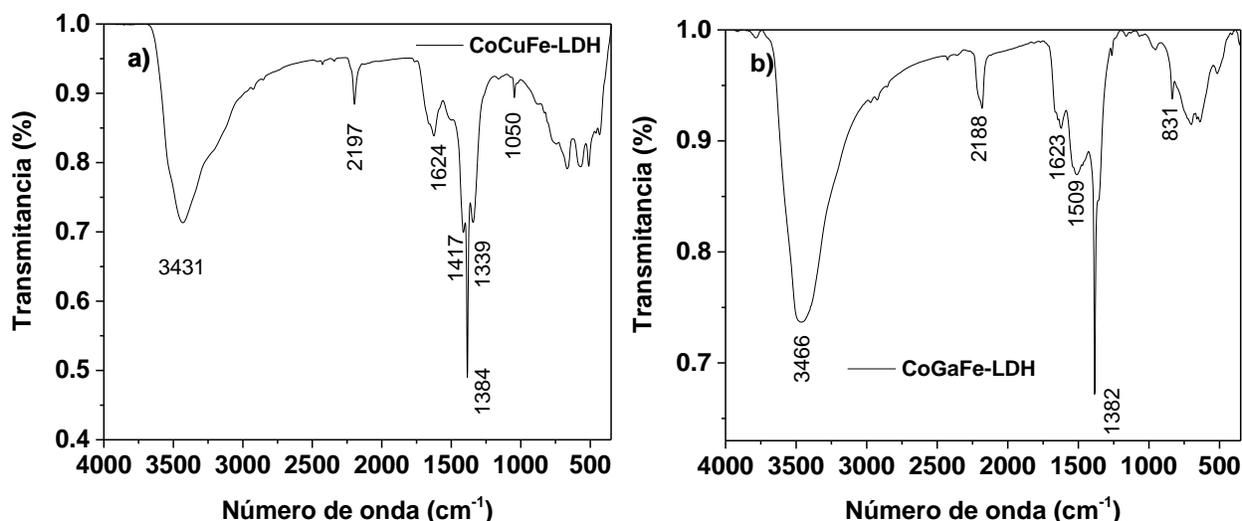


Figura 16.– Espectros FT–IR de los materiales a) CoCuFe–LDH y b) CoGaFe–LDH.

La banda intensa y fina a $\sim 1380\text{ cm}^{-1}$ es característica de los iones nitrato (NO_3^-), provenientes de los precursores metálicos utilizados durante la síntesis. Las bandas a 1050 y 830 son adscritas a los modos de deformación del agua y a la presencia de iones CO_3^{2-} , ya que esta región es a la cual se esperan vibraciones de este anión (CO_3^{2-}), así como, en la región de $1450\text{--}1410\text{ cm}^{-1}$, está banda no es obvia, debido a que las bandas pueden estar ocultas por otras bandas más intensas, sin embargo se puede observar una banda a $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$, la cual ha sido asignada como característica de los iones carbonato (Y. Zhang, 2013) [26]. Esta última especie proviene de la disolución de CO_2 atmosférico así como de la reacción de descomposición de urea.

Las vibraciones en el área de la huella dactilar, en la región de menos de 800 cm^{-1} , son adscritas a las vibraciones características de los enlaces M–O y M–OH. Los aniones interlaminares resultaron ser CO_3^{2-} y NO_3^- .

En los anexos se encuentran los análisis de FT–IR de los demás materiales (Figura A11).

6.1.3.- ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Se realizaron análisis termogravimétricos para confirmar las etapas de pérdida de peso correspondientes al cambio de fase de LDHs a óxidos mixtos y para conocer la estabilidad térmica relativa entre estos materiales. Además, se utilizó para conocer la temperatura a la cual los materiales ya han alcanzado la fase de óxidos, temperatura que se utilizará para sintetizar los óxidos derivados de los LDHs. Los termogramas de los LDHs se muestran en la Figura 17.

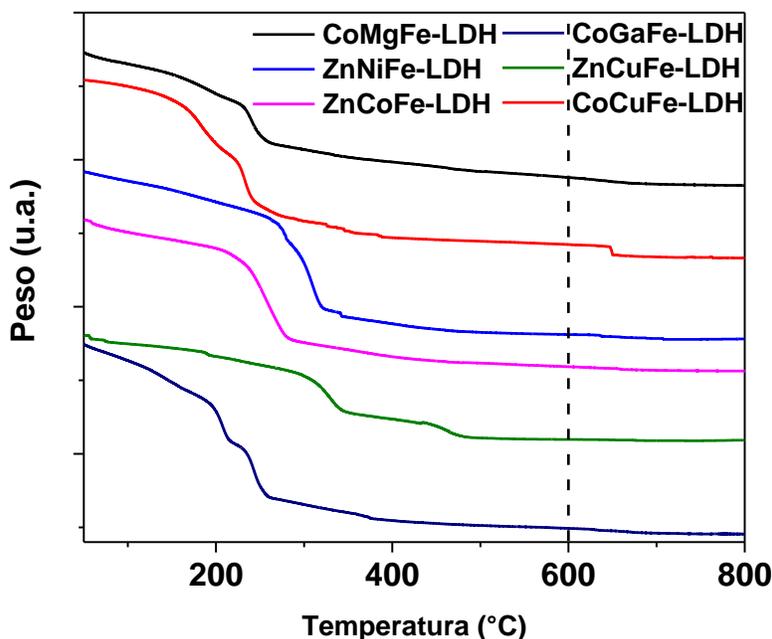


Figura 17– Termogramas de los LDHs sintetizados. Los termogramas se realizaron desde 50 a 800 °C. La línea punteada indica la temperatura a la cual los materiales estabilizan la fase de óxido mixto.

En los termogramas, observamos que los materiales generalmente pierden agua en 2 etapas. La primera entre 30 y 200 °C aproximadamente, es debido a la pérdida de agua ligada débilmente, como agua dentro de poros entre partículas de LDH. La segunda es aproximadamente entre 200 y 350 °C y es atribuida al agua ligada en la región interlaminar de los LDHs (V. Constantino y T. Pinnavaia, 1994) [49]. Las pérdidas de peso generadas a temperaturas superiores se pueden atribuir a los procesos de desintegración de los aniones interlaminares (CO_3^{2-} y NO_3^-) y al proceso de deshidroxilación que conlleva a la formación del óxido mixto. Además, basándonos en la temperatura a la cual aparece la última pérdida de peso pronunciada podemos notar que la estabilidad térmica de los materiales sigue la siguiente serie de mayor a menor estabilidad: ZnCuFe-LDH > ZnNiFe-LDH > ZnCoFe-LDH > CoGaFe-LDH > CoMgFe-LDH > CoCuFe-LDH, lo cual indica que el Zn^{2+} está desempeñando un rol de estabilizador térmico mientras que

el Co^{2+} presenta un efecto contrario a éste. La baja cristalinidad observada en el difractograma del ZnCoFe-LDH, está en acuerdo con la forma del termograma para este material, ya que, no muestra las dos etapas notables de pérdida de peso que si presentan los demás materiales.

6.1.4.- ESPECTROSCOPIA DE RAYOS-X POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA

Los espectros de EDS, se presentan en la Figura 18. Se observa en dichos espectros, que los metales se incorporaron adecuadamente los materiales con excepción en el material CoMgFe-LDH en el cual no se incorporó el Mg.

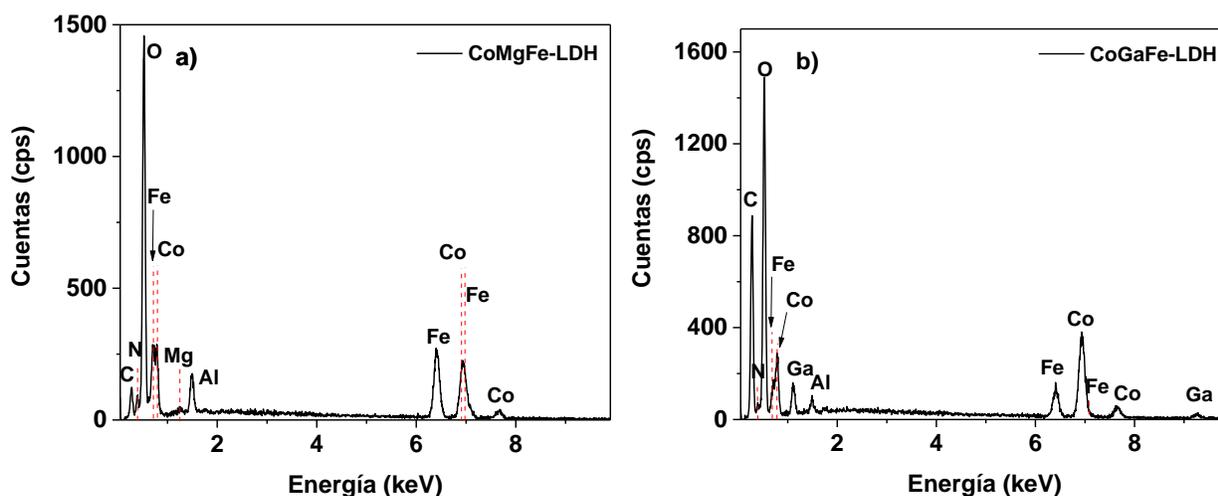


Figura 18.— Espectros de EDS de los catalizadores a) CoMgFe-LDH y b) CoGaFe-LDH.

En la Tabla 3 se presentan los porcentajes atómicos presentes en los materiales, con un error aproximado de 5% (error típico para los análisis de EDS). Con base en estos datos se calcularon las relaciones molares entre metales (Tabla 4).

Tabla 3.— Porcentaje atómico (medido a través de EDS) presente en los LDHs sintetizados.

Material	%Ni	%Co	%Ga	%Cu	%Fe	%Zn	%Mg
CoMgFe-LDH	—	51.18	—	—	47.54	—	1.28
CoCuFe-LDH	—	31.96	—	37.73	30.31	—	—
ZnNiFe-LDH	31.07	—	—	—	29.58	39.35	—
ZnCoFe-LDH	—	28.88	—	—	39.93	31.89	—
ZnCuFe-LDH	—	—	—	27.62	34.56	37.82	—
CoGaFe-LDH	—	71.72	10.37	—	17.91	—	—

Ninguno de los materiales cumplió con la estequiometría exacta de los metales impuesta al momento de la síntesis, en algunos casos (CoMgFe-LDH y CoGaFe-LDH) las desviaciones respecto a las cantidades estequiométricas fueron muy altas, mientras que en otros (CoCuFe-LDH)

se aproximaron más a la estequiométrica. Además, como era de esperarse después de ver los resultados de FT-IR, en los espectros se puede observar un pequeño pico debido al N, este pico es debido a la presencia de los iones NO_3^- interlaminares. El pico característico del Al está presente en todos los espectros es debido a que el haz de electrones generaba rayos-X característicos del Al cuando alcanzaba a tocar el portamuestras compuesto por aluminio. La variación en la concentración de carbono, es debido a que el haz tocaba en menor o mayor medida la cinta conductora de carbono que se ponía sobre la platina. Los espectros de los demás materiales se encuentran en los anexos de este trabajo (Figura A12).

Tabla 4.– Relaciones atómicas experimentales (EDS) de los materiales sintetizados (M=Metal).

Material (M1M2M3-LDH)	Átomos de M1	Átomos de M2	Átomos de M3
CoMgFe-LDH	40	1	37
CoCuFe-LDH	3	4	3
ZnNiFe-LDH	3	4	3
ZnCoFe-LDH	3	3	4
ZnCuFe-LDH	4	3	4
CoGaFe-LDH	30	3	5

6.1.5.– ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS)

En la Figura 19 se presentan los espectros de ultravioleta visible de reflectancia difusa (DRS, por sus siglas en inglés), en los cuales se aprecia que todos los materiales presentaron una banda intensa a una longitud de onda de 200 a 570 nm, correspondiente a la región ultravioleta, violeta, azul y verde del espectro electromagnético, dicha banda se atribuye a diferentes transiciones electrónicas que dependen de los metales que componen a los catalizadores (ver espectros deconvolucionados en la Figura 20 y Figura A13 de los anexos). En el caso de los materiales que contienen Co^{2+} , la banda de mayor energía correspondiente a la transición ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$ y la de menor energía correspondiente a la transición ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$.

Los materiales CoMgFe-LDH y CoCuFe-LDH presentaron una amplia banda de absorción a longitudes de onda entre 570 a 760 nm (correspondiente a los colores amarillo, naranja y rojo), con un máximo de absorción a una longitud de onda de ~710 nm, esta banda se atribuye a la transición ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$ del Co^{2+} . Además, se observan estas 3 bandas en todos los materiales que contienen Co^{2+} (d^7), que son las bandas que se esperarían dentro de un espectro UV-Vis para un material octaédrico de campo débil o moderadamente débil (J. Huheey, *et al.*, 1997) [56].

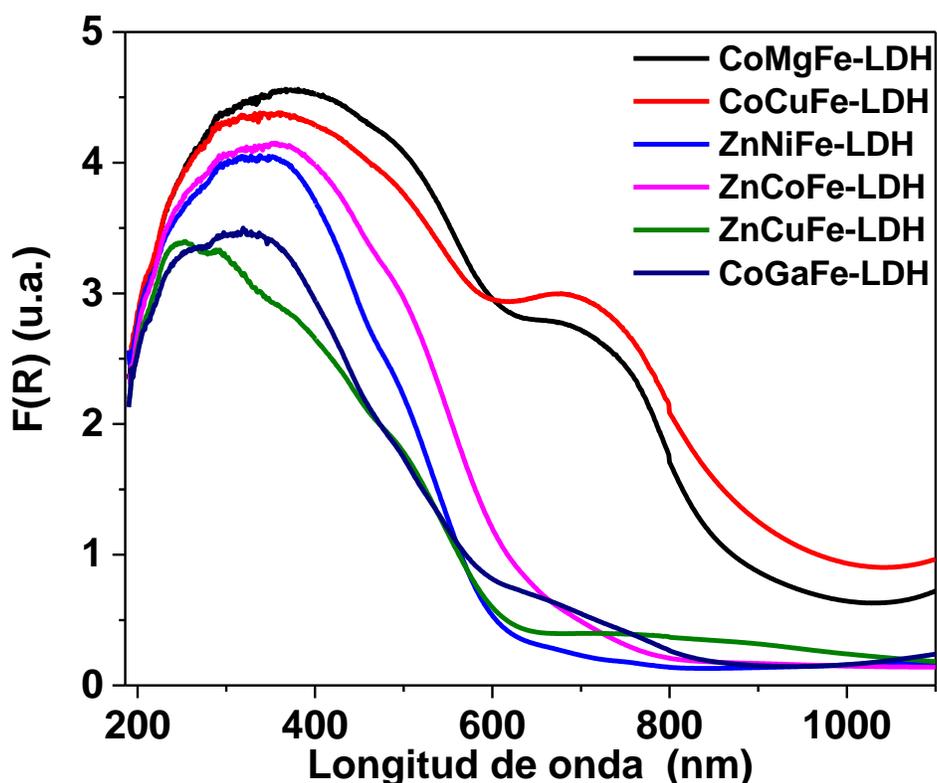


Figura 19.– Espectros de UV–Vis de los catalizadores de hidróxidos de doble capa sintetizados.

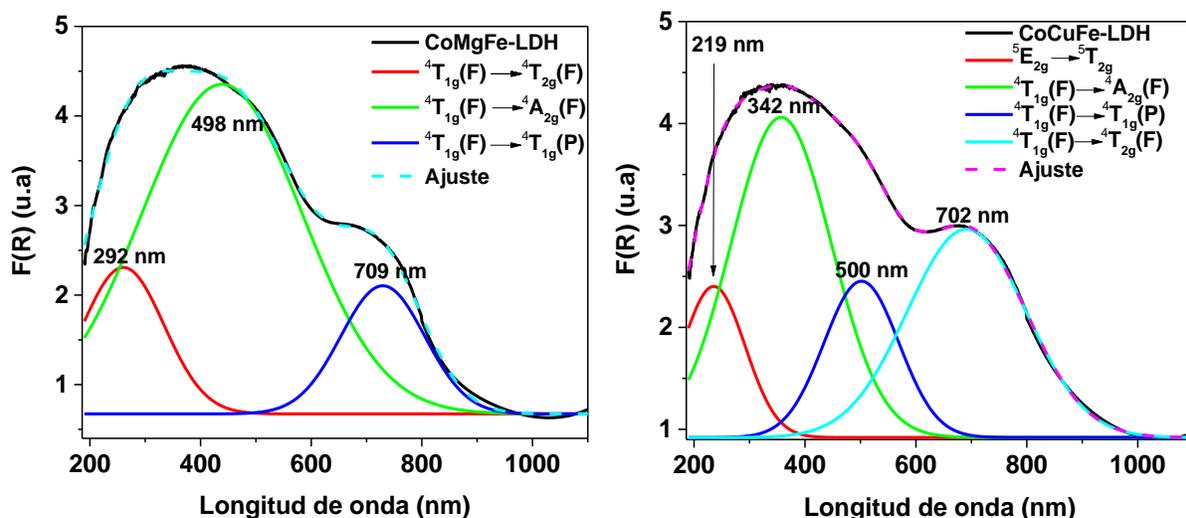


Figura 20.– Espectros de UV–Vis de los catalizadores CoMgFe–LDH (izquierda) y CoCuFe–LDH (derecha). Los espectros fueron deconvolucionados para dar claridad a la posición de las bandas.

En el material ZnNiFe–LDH también se esperan 3 transiciones correspondientes al ion Ni^{2+} las cuales corresponden a las transiciones ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$, ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ y ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$, las cuales van de menor a mayor energía en el espectro. Las bandas de los espectros se observan desplazadas en mayor o menor longitud de onda dependiendo si hay algún ion metálico que pueda

desplazar las bandas por medio de una contribución adicional de una transición a energías cercanas, como el Cu^{2+} en el caso de CoCuFe-LDH , en el cual se observan cambios en las posiciones de las bandas asignadas a la especie de Co^{2+} , lo cual podría ser porque la transición del Cu^{2+} (${}^5\text{E}_{2g} \rightarrow {}^5\text{T}_{2g}$) generaría un desplazamiento hacia energías menores por la repulsión entre capas del Cu^{2+} y Co^{2+} , lo cual haría que los electrones de estos átomos tengan ligeramente más energía haciendo que las transiciones necesiten menos energía que la requerida sin el efecto de la repulsión entre capas.

Los metales con configuración d^{10} o d^5 no presentan transiciones electrónicas en campos débiles o moderadamente débiles (como el Fe^{3+} o el Zn^{2+}). Por esta razón, no hay bandas asignadas a transiciones del Zn^{2+} o del Fe^{3+} . Sin embargo, existen transiciones prohibidas por simetría que pueden ser relajadas y aparecer pequeñas bandas (denominados comúnmente como hombros) debido a estos procesos de violación o “relajación” de las reglas de selección.

Estos análisis indican que estos materiales además de absorber en la región ultravioleta, tienen la capacidad de absorber fuertemente en toda la región visible del espectro. Los máximos de las bandas dentro de los espectros se encuentran a distintas longitudes de onda dependiendo de la composición química del material y el tipo (la fuerza) de interacciones que se tienen dentro de este. La complejidad de los espectros UV-Vis como en el caso del ZnCuFe-LDH puede deberse a efectos como distorsiones tipo Jahn-Teller (J-T) debido a que se tienen metales d^5 , d^9 (Fe^{3+} y Cu^{2+} respectivamente) y d^{10} (Zn^{2+}) dentro de estos materiales, las primeras 2 son configuraciones que son propensas a sufrir distorsiones octaédricas de este tipo (J-T), lo cual afectaría la cristalinidad del material. Estas observaciones están en acuerdo con la presencia de otras fases encontradas en los materiales ZnCuFe-LDH y CoCuFe-LDH . La forma de las bandas debido las transiciones electrónicas de los espectros varían conforme cambia el ambiente químico del material.

En la Figura 21 se presentan las gráficas de T_{auc} de los materiales CoCuFe-LDH y el ZnCoFe-LDH , las cuales son gráficas de la energía multiplicada por la función de Kubelka-Munk elevado al cuadrado (anexo A.1.7) contra la energía, considerando que los materiales sintetizados presentan una transición directa y permitida. A partir de estas graficas podemos determinar el *band gap* (ancho de banda prohibida “ E_g ”) trazando una línea colineal a la línea formada sobre el borde de absorción (cuando la función de Kubelka-Munk aumenta rápidamente), la intercepción con las abscisas da el valor del E_g . De estos materiales se observa claramente que el CoCuFe-LDH

presenta una curva en la que pudieran medir 2 valores de ancho de banda prohibida, estos dos valores pueden estar relacionados con el hecho de que existan dos tamaños de partícula de esos materiales, se sabe que a menor valor de ancho de banda prohibida mayor tamaño de partícula.

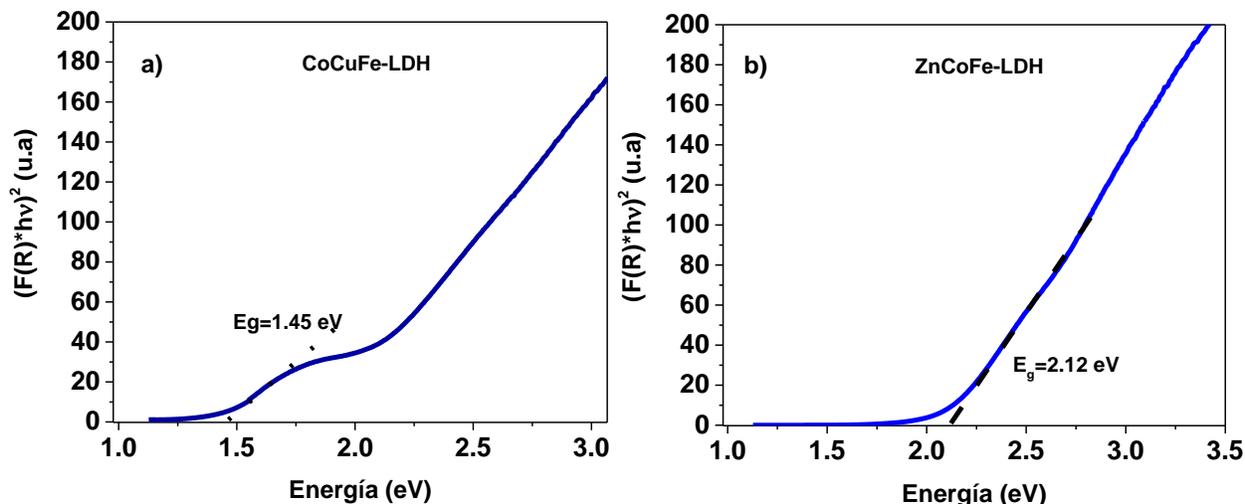


Figura 21.– Gráficos de Tauc de los materiales a) CoCuFe–LDH y b) ZnCoFe–LDH.

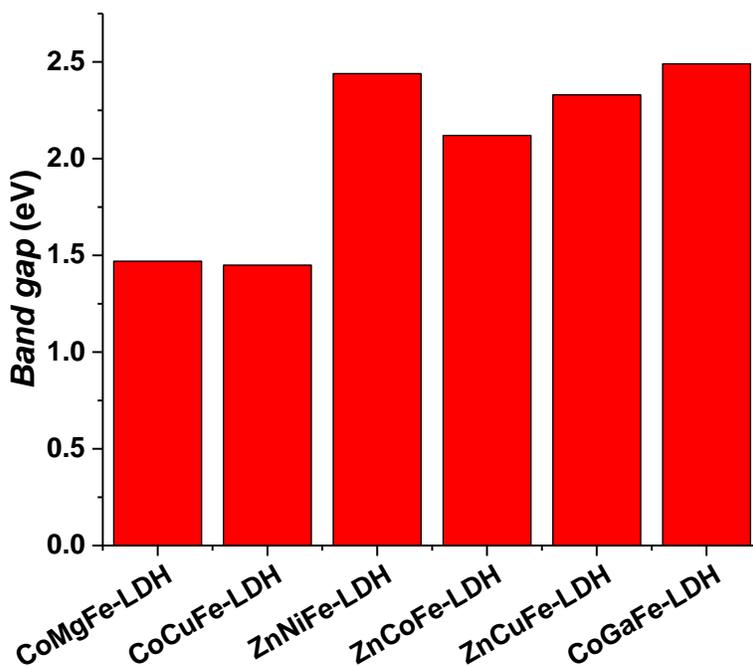


Figura 22.– Valores de ancho de banda prohibida de los LDHs sintetizados calculados por el método de Tauc. Los catalizadores CoMgFe–LDH y CoCuFe–LDH presentan los valores más bajos.

Estos valores de E_g , indican que los materiales podrían tener una potencial aplicación en dispositivos semiconductores como celdas solares, o en el campo de la fotocatalisis y fotoelectrocatalisis por su valor tan pequeño. Los espectros de los demás materiales son

presentados en los anexos al final de este trabajo (Figuras A13 y A14), la Figura 22 muestra valores de ancho de banda prohibida.

El ancho de banda de los materiales, así como, la cantidad similar de los elementos mostrada en EDS, dan indicios de que los materiales sean prometedores como fotocatalizadores o fotoelectrocatalizadores para la WOR. Debido a que el primer punto indica que se absorbe una gran cantidad de luz visible (este tipo de radiación es mayor que la UV sobre la superficie de la tierra) misma que promueve los electrones a niveles de energía superiores dejándolos con densidad electrónica positiva generando sitios donde se podría oxidar alguna especie y lo segundo indica que existirán mayor cantidad de puentes M_1-OH-M_2 que promueven efectos inductivos, generando zonas con distintas densidades electrónicas.

6.1.6.– ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS-X

El estado químico y la composición en la superficie de los LDHs fueron determinados por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS). En la Figura 23 y Figura 24, se muestran los espectros de XPS de los materiales CoGaFe-LDH y CoCuFe-LDH respectivamente. En los incisos “a” se muestran los espectros generales de dichos materiales. Mediante los espectros generales se confirmó la presencia de los elementos que presenta el análisis por dispersión de energía, los cuales fueron coherentes entre sí. Se identificaron los picos más intensos de fotoemisión a 284.8 y 532.2 eV correspondientes a los picos del C_{1s} y O_{1s} respectivamente en todos los materiales (Figuras 23, 24 y A15–A18). Además, se identificaron las líneas principales de fotoemisión del Fe, mismo que está presente en todos los materiales sintetizados, las líneas son Fe_{2p} y la línea de electrones Auger Fe_{LMM} , a ~711 y 781 eV respectivamente, así como, las líneas principales de fotoemisión y de electrones auger para los demás componentes metálicos de los materiales (Cu_{3s} , Cu_{3p} , Cu_{LMM} , Co_{2s} , Co_{2p} , Ni_{2p} , Ni_{LMM} , Zn_{3p} , Zn_{LMM} , etc.). Los incisos “b, c y d” de las Figuras 23 y 24 (y Figuras A15–A18 en el anexo) presentan espectros de alta resolución para los componentes metálicos de las muestras. Los espectros de alta resolución fueron analizados meticulosamente para ver la existencia de otras posibles especies químicas. Durante este proceso, se verificó la restricción que presentan los dobletes 2p que son la intensidad del estado $2p_{3/2}$ debe 2 veces más intenso que el estado $2p_{1/2}$. La determinación del estado de oxidación se llevó a cabo midiendo la separación del doblete 2p (diferencia de energía entre los picos correspondientes a los

estados $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$) y la posición de los picos principales de fotoemisión en los espectros ($2p_{3/2}$ principalmente), así como consultando la base de datos NIST de XPS.

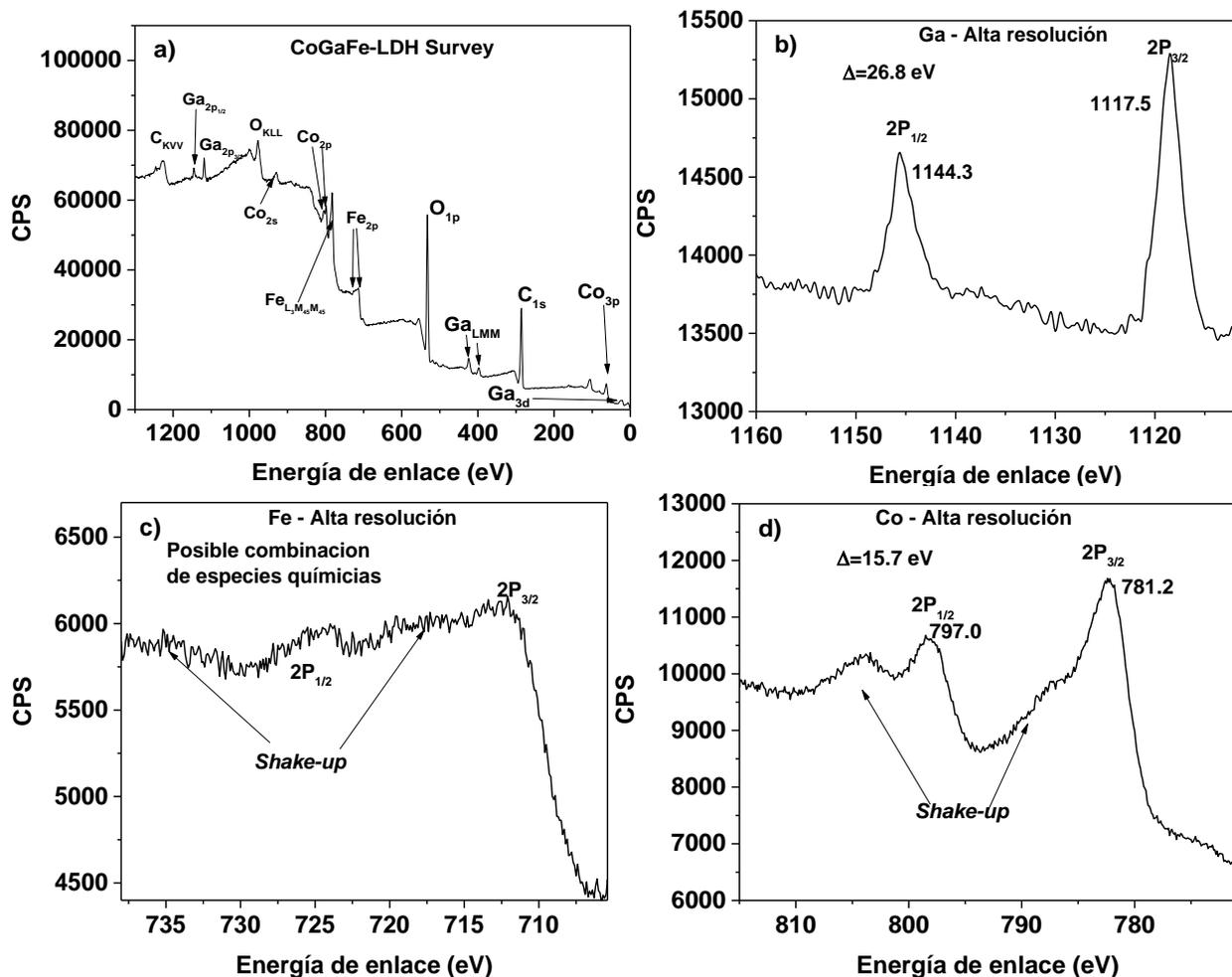


Figura 23.— Espectros de XPS del catalizador CoGaFe–LDH, a), barrido general, b), c) y d) espectros de alta resolución del Ga, Fe y Co respectivamente.

De acuerdo a la literatura, el valor alrededor de 711.4 eV y la presencia de dos satélites acompañado a los picos $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$, sugieren la presencia de Fe^{3+} y el enlace Fe–OH [57, 58]. Además, es común que el Cu_2O aparezca a energías de enlace menores a 933 eV, en contraste, el CuO aparece recorrido a energías de enlace, mayores a esta [58, 59]. Adicionalmente, el pico $2p_{3/2}$ del Cu en el $\text{Cu}(\text{OH})_2$ es desplazado alrededor de 1.4 eV con respecto al CuO [60]. Los valores de 935.1 y 935.2 eV en el pico $2p_{3/2}$ en el CoCuFe–LDH y en el ZnCuFe–LDH, respectivamente, sugiere la presencia de Cu^{2+} y esta especie química está enlazada con OH^- en lugar de con O^{2-} .

Se observan distintas variaciones en la separación de los dobletes con respecto a la composición química de los materiales. La separación del doblete de Ga es de 26.8 y el pico $2p_{3/2}$ se encuentra a una energía de enlace de 1117.5 (Figura 23b), posición que se atribuye al estado de oxidación de Ga^{3+} , el cual, típicamente se encuentra en una posición entre 1116.9 y 1119.0 eV según la base de datos NIST. La separación más pronunciada del doblete $2p$ del Fe es en el material CoGaFe-LDH, sin embargo, no puede determinarse de manera exacta la separación del pico debido a la dificultad del espectro (Figura 23c). En la Tabla 5, se presentan las separaciones de los picos de los dobletes $2p$ en los espectros de alta resolución de XPS de todos los LDHs.

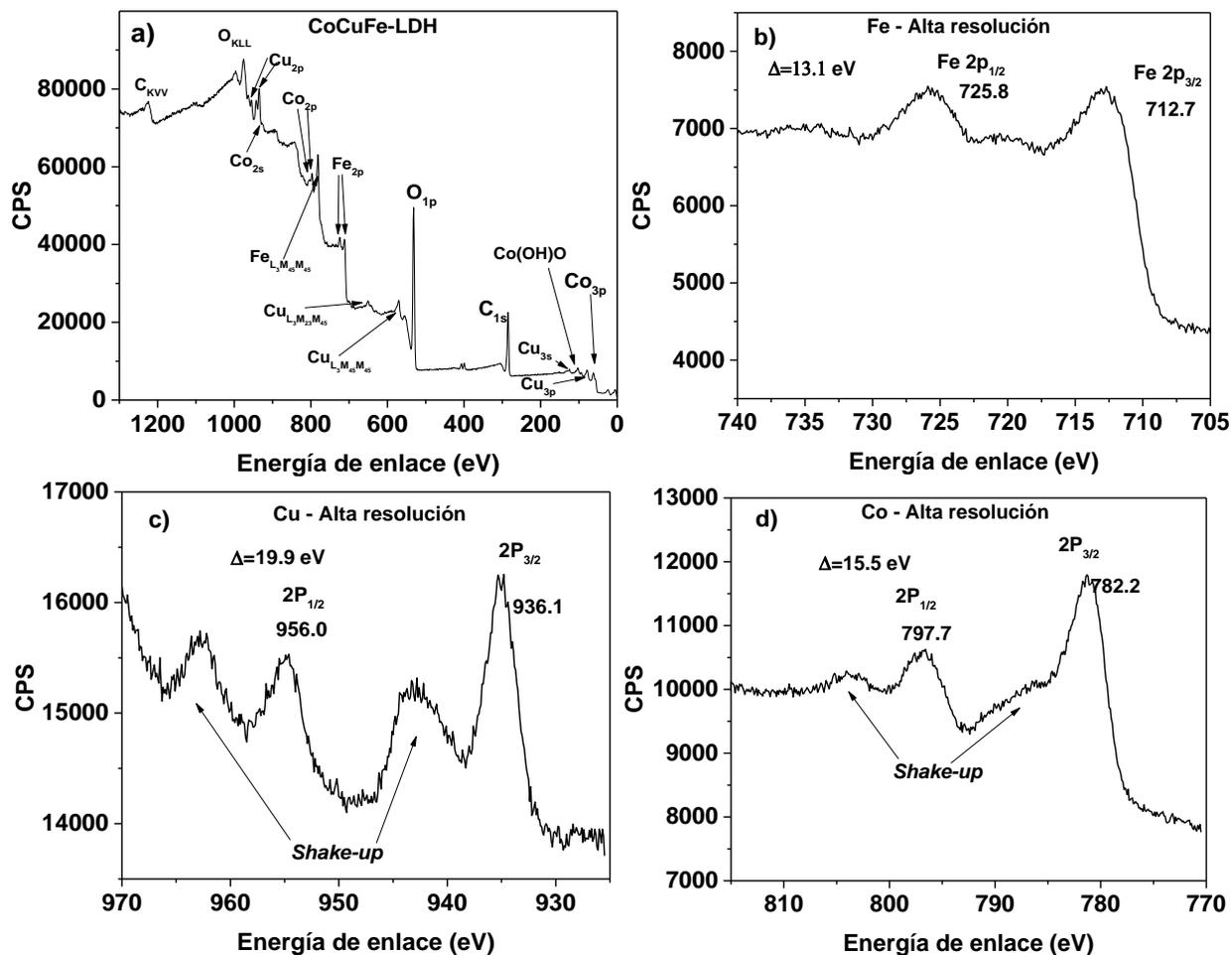


Figura 24.– Espectros de XPS del catalizador CoCuFe-LDH, a) barrido general, b), c) y d) espectros de alta resolución del Fe, Cu y Co respectivamente.

Se sospecha que debido a la electronegatividad un poco más baja del Ga en comparación con la del Co e Fe y considerando que el Ga^{3+} presenta una configuración electrónica d^{10} (es más fácil quitarle un electrón al Co^{2+} que es un metal d^7 , debido a la configuración de la capa cerrada), este podría causar una interacción entre R-Fe (con R= Co, CO_3^{2-} , OH^-) que cause que el Fe se reduzca

de Fe³⁺ a Fe²⁺, lo cual explicaría la forma del espectro del Fe de alta resolución (Roosendaal, *et al.*, 1999) [60] en el CoGaFe-LDH (Figura 23c).

Tabla 5.– Separación de los picos del doblete 2p (2p_{3/2} y 2p_{1/2}) para cada uno de los metales en los LDH sintetizados.

Material	ΔFe (eV)	ΔCo (eV)	ΔCu (eV)	ΔZn (eV)	ΔNi (eV)	ΔGa (eV)
CoMgFe-LDH	13.4	15.6	—	—	—	—
CoCuFe-LDH	13.1	15.5	19.9	—	—	—
ZnNiFe-LDH	13.3	—	—	23.1	17.7	—
ZnCoFe-LDH	13.1	15.5	—	23.1	—	—
ZnCuFe-LDH	13.0	—	19.9	23.1	—	—
CoGaFe-LDH	—	15.7	—	—	—	26.8

Por otra parte, el pico principal (2p_{3/2}) del cobalto Co²⁺ aparece reportado a ~781 eV en el compuesto Co(OH)₂ (Moulder, J. 1995) [58], sería un apoyo adicional por lo que el pico principal se atribuye a la especie química Co²⁺. Además, la separación del doblete ha sido reportada para el óxido de cobalto (II) como ~16.0 según la base de datos NIST. Los espectros de XPS de los demás materiales se encuentran en los anexos de este trabajo. Realizando este método con los demás componentes, las especie químicas encontradas en el material fueron Cu²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺ y Zn²⁺. Estas son las especies químicas que se esperaban obtener. Desplazamientos de los picos a mayor o menor energía de enlace, son atribuidos a los ambientes químicos de los materiales.

En la Tabla 6 se muestran los porcentajes atómicos superficiales de los materiales obtenidos mediante análisis cuantitativo utilizando los factores de sensibilidad de Scofield. Este análisis fue imperativo debido a que el fenómeno de catálisis es de superficie y esto nos puede dar alguna pista sobre la naturaleza del sitio activo. Las composiciones en la superficie de los materiales resultó ser un poco distinta a la del bulto, se encontraron desviaciones entre muy variables entre 2 y 23 % atómico.

Tabla 6.– Porcentaje atómico superficial presente en los materiales sintetizados.

Material	%Ni	%Co	%Ga	%Cu	%Fe	%Zn	%Mg
CoMgFe-LDH	—	54.64	—	—	45.36	—	—
CoCuFe-LDH	—	37.02	—	14.83	48.15	—	—
ZnNiFe-LDH	42.80	—	—	—	34.93	22.27	—
ZnCoFe-LDH	—	38.37	—	—	45.66	15.97	—
ZnCuFe-LDH	—	—	—	31.49	39.32	29.19	—
CoGaFe-LDH	—	61.15	7.43	—	31.42	—	—

6.1.7.– MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN Y MAPAS QUÍMICOS

A través de la microscopía electrónica de transmisión se pudo observar la morfología de los materiales, verificar algunos aspectos sobre cristalografía, como lo son, el sistema cristalográfico al que pertenece, si el material presenta regiones policristalinas o solamente monocristalinas (mediante SAED, al menos a nivel local) y verificar algunos planos cristalográficos con ayuda de HRTEM. En la Figura 25 se muestran micrografías de TEM y HRTEM del material CoCuFe–LDH.

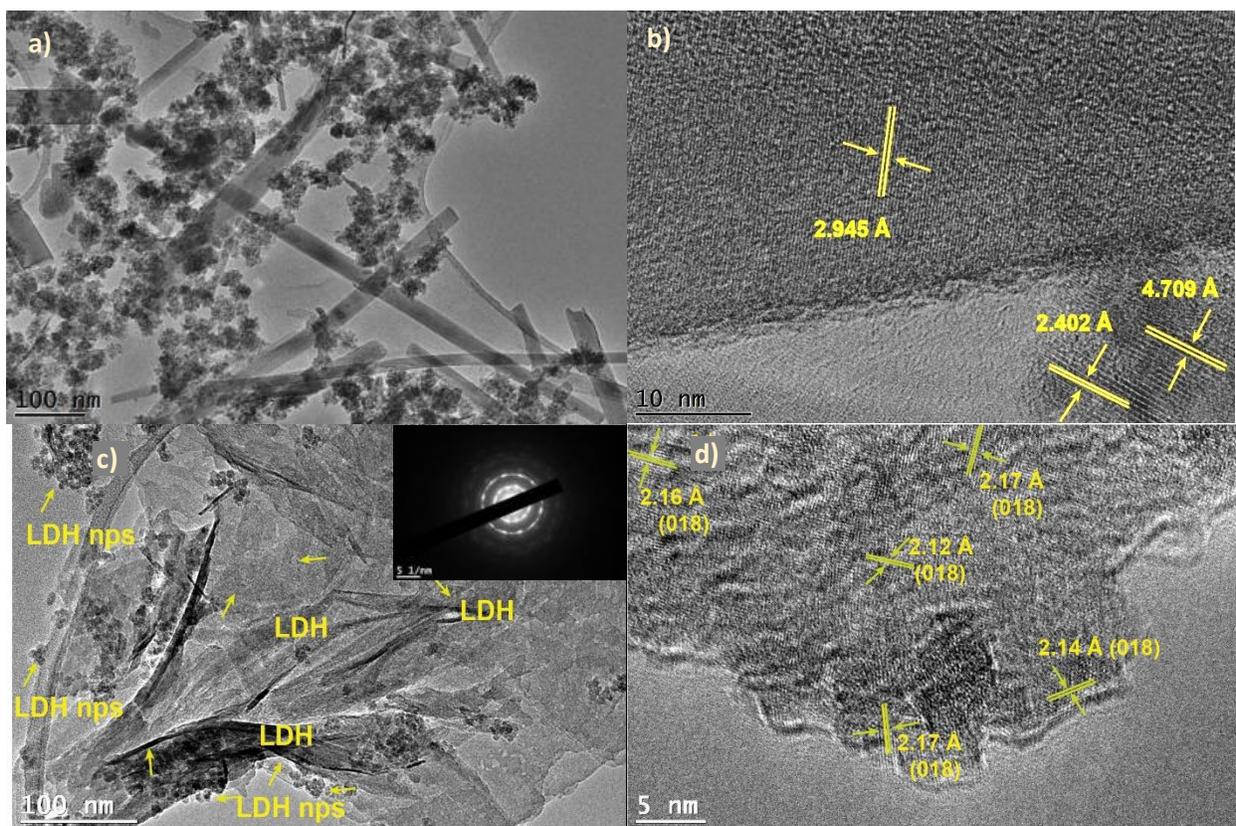


Figura 25.– Micrografías de TEM y HRTEM de los materiales CoCuFe–LDH y CoGaFe–LDH. a) Micrografía TEM y b) micrografía HRTEM, del CoCuFe–LDH. c) Micrografía TEM y patrón SAED y d) HRTEM del CoGaFe–LDH.

En la Figura 25 a) se muestra la morfología general del material el cual consta de nanopartículas y nanobarras. En la Figura 25 b) se pudieron distinguir las distancias interplanares de 2.945, 2.402 y 4.709 Å correspondiente a los planos (001), (100) y (101) del $\text{Co}(\text{OH})_2$ (JCPDS: 03-0913). Además la distancia de 2.402 y 2.120 Å está en acuerdo las de los planos (015) y (018) de la hidrotalcita (JCPDS: 70-2151) de los resultados de XRD. En la Figura 25 c) y 25 d) se observan las micrografías correspondientes al CoGaFe–LDH. En la Figura 25 c) vemos que la

morfología para este material consta de láminas o nanoláminas de CoGaFe-LDH, pequeñas nanopartículas de CoGaFe-LDH y, nanobarras y nanoagujas de Co(OH)₂. Adicionalmente podemos ver que el patrón de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) muestra una serie anillos concéntricos lo cual indica que la sección donde fue tomado el patrón SAED es policristalina (Figura 25 c)). Se observa claramente en la Figura 25 d) la presencia de galio de forma Ga(OH)₃ correspondiente al plano (222) (JCPDS: 18-0532) y a los planos (018) de la estructura tipo hidrotalcita (JCPDS: 70-2151). Las micrografías de los demás materiales se encuentran en los anexos de este trabajo de tesis (Figuras A19–A22). Se observa en los demás materiales que la distribución de nanobarras disminuye. Mientras que el análisis de difracción de electrones presenta patrones hexagonales (recordemos que los LDHs cristalizan en el sistema hexagonal y romboédrico) principalmente y algunos policristalinos. Con ayuda de los mapas químicos fue posible distinguir la distribución de los metales que componen el material. En la Figura 26 se presenta una micrografía TEM de campo oscuro del material CoCuFe-LDH y sus correspondientes mapas químicos (Co, Cu y Fe, en los anexos se muestra la distribución del O). En la Figura 26 se observa claramente que para este material las nanopartículas que se ven en la micrografía de campo oscuro, están compuestas de Fe, Co, Cu.

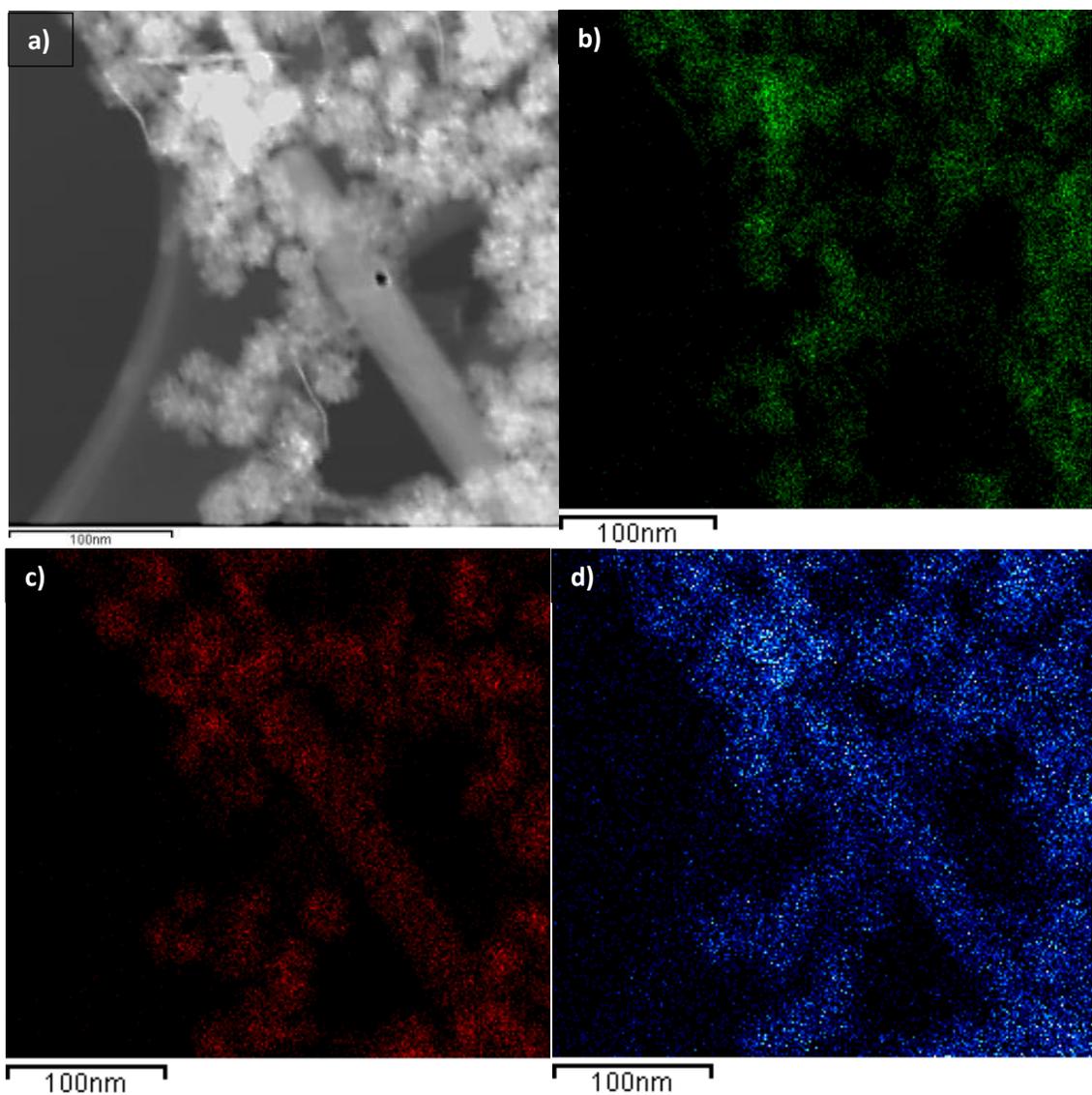


Figura 26.– Mapas químicos del material CoCuFe–LDH. a) Micrografía TEM de campo oscuro, b) Cobalto, c) Hierro y d) Cobre.

Además, se observa claramente que la nanobarra (línea diagonal de ~30 nm de ancho) está compuesta de Co y Cu mientras presenta una clara ausencia de Fe. En este caso, el mapa de Cu presenta emisiones de cobre en toda la micrografía, debido a que la rejilla utilizada es de cobre y genera un ruido de fondo, sin embargo, se puede apreciar claramente que el material está compuesto por este elemento. Estos análisis están de acuerdo con lo asignado en XRD a la muestra en cuestión (CoCuFe–LDH).

En general, se determinó la composición de las nanoláminas, nanobarras y nanopartículas presentes en los materiales (Figuras A19–A22). Se observó claramente que los elementos se

incorporaron de manera adecuada en este material, con excepción del Fe presente mayoritariamente (pero no en exclusivo) en las nanopartículas y la distribución de los mismos es homogénea. Los mapas químicos de los demás materiales, así como, una breve descripción de lo que se puede observar, se encuentran en los anexos de este trabajo (Figura A23–A31). Los resultados obtenidos aquí están en completo acuerdo con los resultados de XRD y HRTEM.

6.2.– CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS

6.2.1.– DIFRACCIÓN DE RAYOS–X

Después de que los hidróxidos de doble capa fueron tratados térmicamente mediante un proceso controlado, los productos fueron caracterizados siguiendo el mismo orden que en sus LDHs precursores.

En la Figura 27 se presentan los difractogramas de los óxidos mixtos derivados de los LDHs. Los difractogramas muestran patrones de difracción que están en acuerdo con las difracciones características del CoFe_2O_4 (JCPDS: 22-1086) a $\sim 18.3^\circ$ (111), 30.1° (220), 35.4° (311), 37.1° (222), 43.1° (400), 53.4° (422), 57.0° (511) y 62.6° (440) en 2θ , cuyo sistema cristalino es cúbico, grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (227), parámetros de red: $a = b = c = 8.392 \text{ \AA}$. Los patrones de difracción dan un fuerte indicio de que los materiales presentan esta estructura (cúbica, grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$), la cual es de alta simetría (O_h y T_d , lo que indica que está compuesta por octaedros y tetraedros locales). En general este grupo espacial es característico de los materiales tipo espinela AB_2O_4 donde A y B, son metales, y poseen las características descritas anteriormente. Los óxidos tipo espinela que se formaron en cada material están de acuerdo con las difracciones de los materiales CuFe_2O_4 , $(\text{Ni}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, ZnCo_2O_4 , CuFeO_x , y CoGa_2O_4 (JCPDS: 77-0010, 08-0234, 23-1390, 73-2314 y 74-2229, respectivamente para los materiales CoCuFe , ZnNiFe , ZnCoFe , ZnCuFe y CoGaFe).

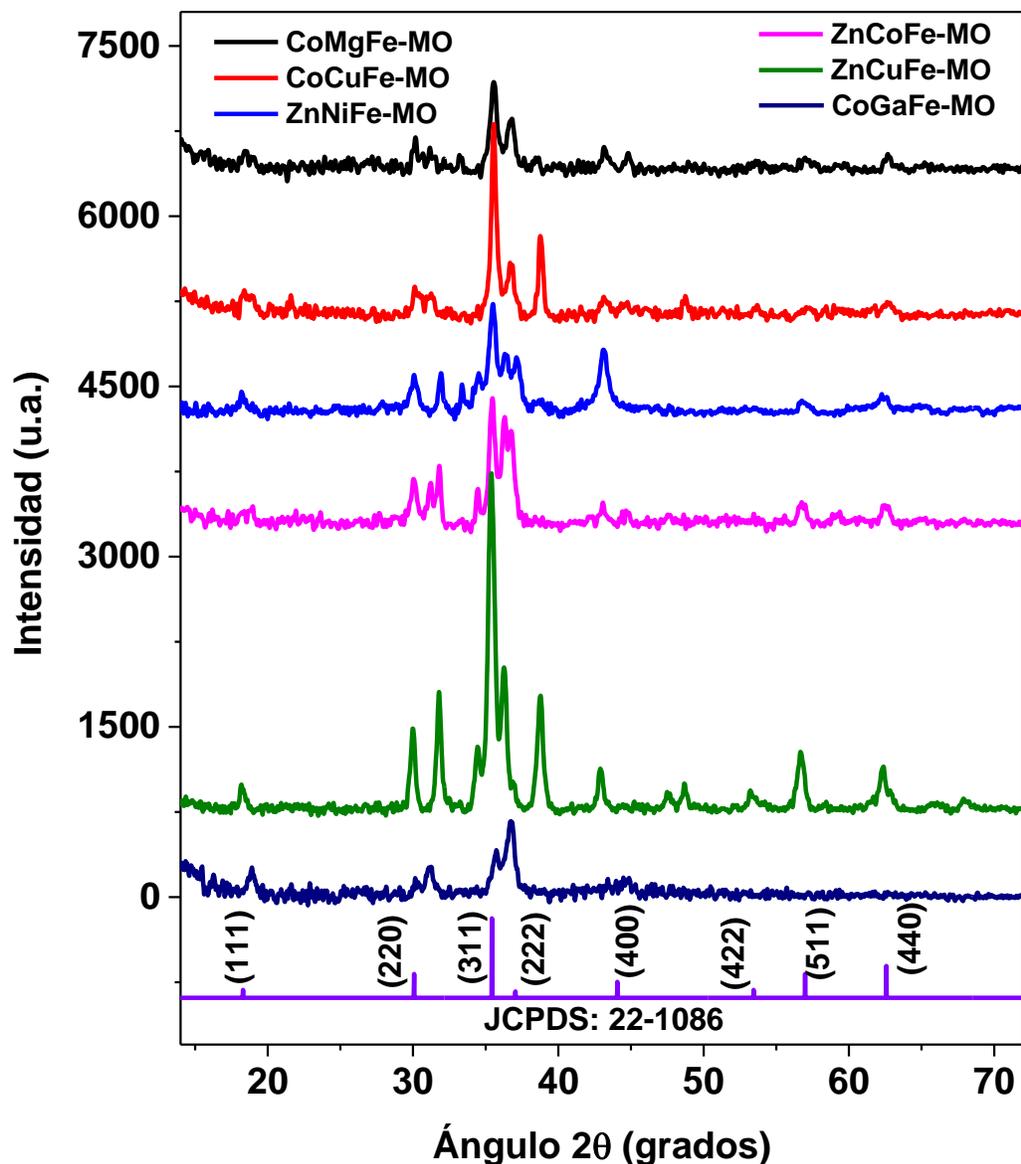


Figura 27.– Patrones de difracción de rayos–X de los óxidos mixtos derivados de los LDHs sintetizados.

Adicionalmente, se calcularon los tamaños de cristalito a partir de los planos (111), (311) y (400) de los óxidos mixtos mediante la ecuación de Scherrer:

$$\Phi = k\lambda/\beta\cos(\theta) \quad \text{Ec. 6}$$

Donde “ Φ ” es el tamaño del cristalito, k es una constante que depende de la geometría del cristalito (para este caso se tomó el valor típico de $k=0.9$), “ β ” es el ancho del pico a la altura media y θ es la mitad de la posición en el cual se encuentra centrado el pico en un difractograma. Los cuales dieron como resultado un tamaño de cristalito de 30.02, 19.74, 18.61, 24.40, 22.34 y 26.79 nm

para los materiales CoMgFe-MO, CoCuFe-MO, ZnNiFe-MO ZnCoFe-MO, ZnCuFe-MO y CoGaFe-MO, respectivamente. Los materiales que fueron derivados de LDHs que contenían Zn presentaron impurezas de ZnO₂ (JCPDS: 13-0311), misma que puede verse alrededor de 32° y 37° en 2θ correspondiente a los planos (111) y (200) respectivamente

6.2.2.- ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS)

En la Figura 28 se presentan los espectros de UV-Vis de los catalizadores derivados de los óxidos mixtos. De esta figura, se observa que los materiales CoMgFe-MO y CoCuFe-MO siguen presentando espectros muy similares (al igual que en los LDHs) absorbiendo en toda la región del espectro visible.

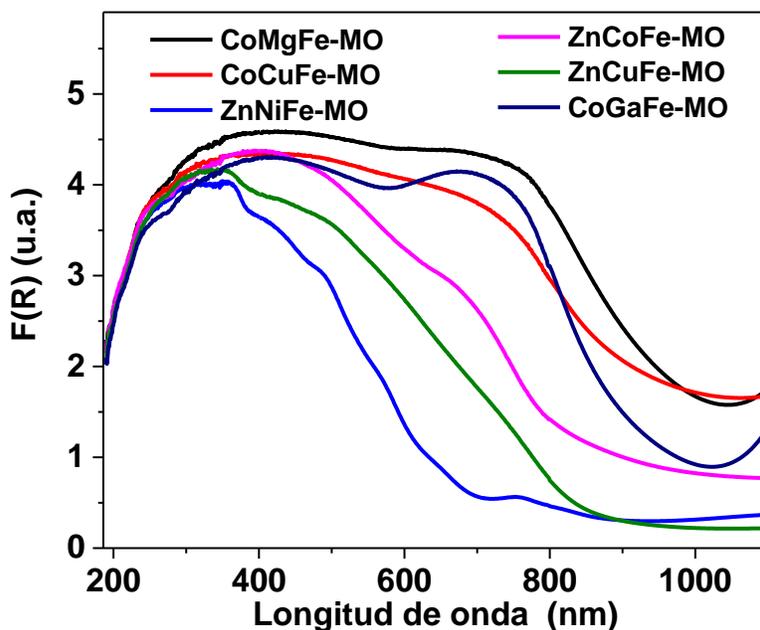


Figura 28.– Espectros de UV-VIS de los óxidos mixtos sintetizados a partir de los LDHs.

Al igual que en los LDHs, los espectros de UV-Vis se deconvolucionaron para ver la posición de las bandas. Los términos espectroscópicos de las transiciones para cada uno de los elementos se encuentran dentro de las Figuras 29 y A32 (Anexos).

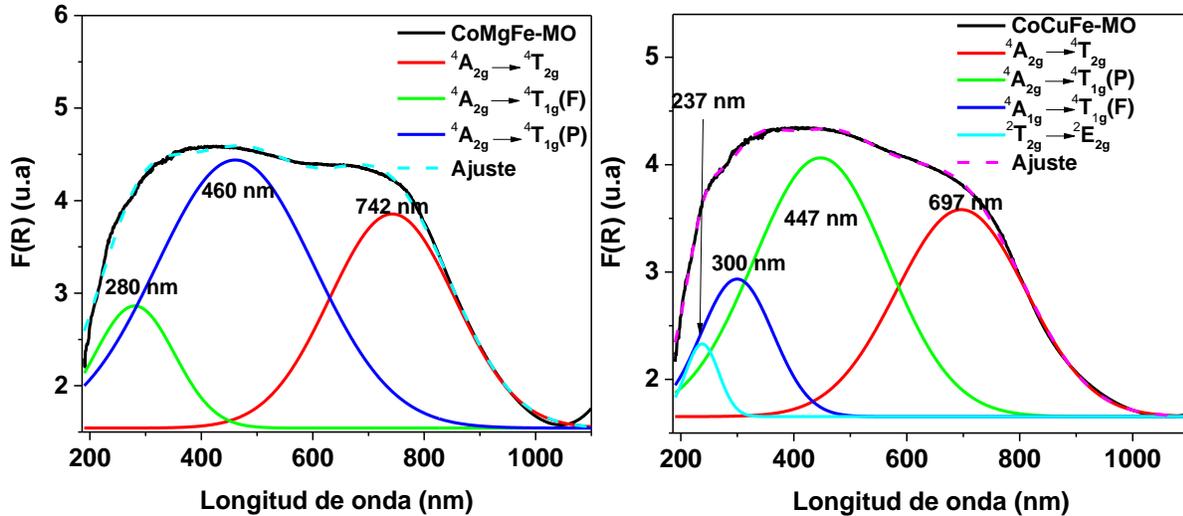


Figura 29.– Espectros de UV–Vis de los catalizadores CoMgFe–MO y CoCuFe–MO. Los espectros fueron deconvolucionados para dar claridad a la posición de las bandas.

En el caso del material CoGaFe–MO es posible ver un aumento en la banda a ~ 700 nm con respecto a la de su respectivo LDH, atribuida a la transición ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, esta transición es la que requiere menos energía para el Co^{2+} , esto estaría íntimamente relacionado con la disminución en el valor de ancho de banda prohibida del material CoGaFe–MO, ya que se estaría absorbiendo una mayor cantidad de luz a esa región de energía (se sabe que $F(R)$ es directamente proporcional al coeficiente de absorción, Ec. A13) lo cual estaría de acuerdo con que el hecho de que este material ya no sea el que tenga el ancho de banda más grande como lo es en los LDHs, sino pasa a ser uno de los que tiene el valor de ancho de banda más pequeño (Figura 31).

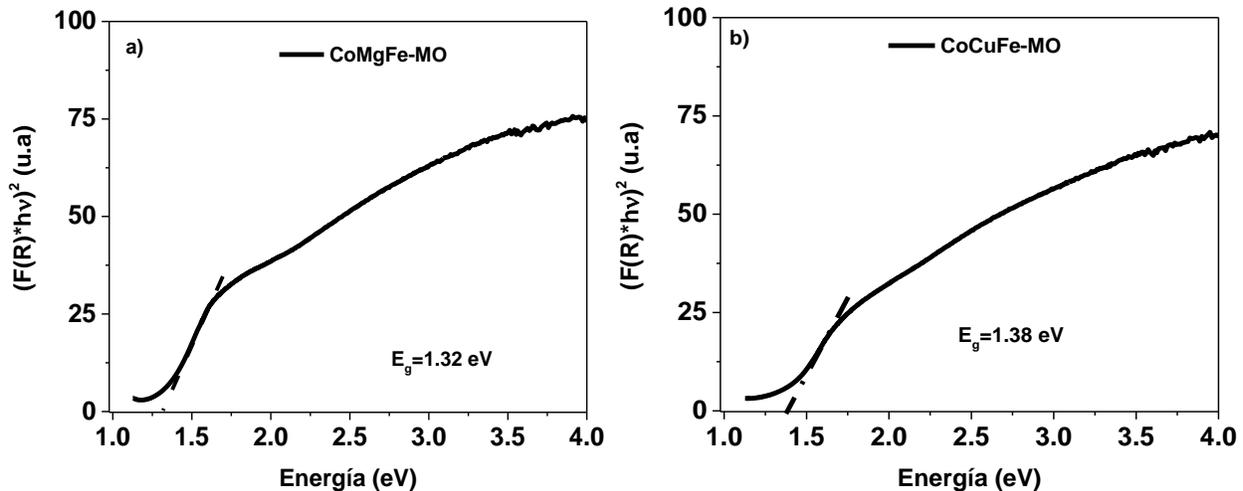


Figura 303.– Gráficas de Tauc de los catalizadores a) CoMgFe–MO y b) CoCuFe–MO.

En la Figura 30 se presentan las gráficas de Tauc de los materiales CoMgFe–MO y CoCuFe–MO, mediante la cual se determinó el valor del ancho de banda prohibida.

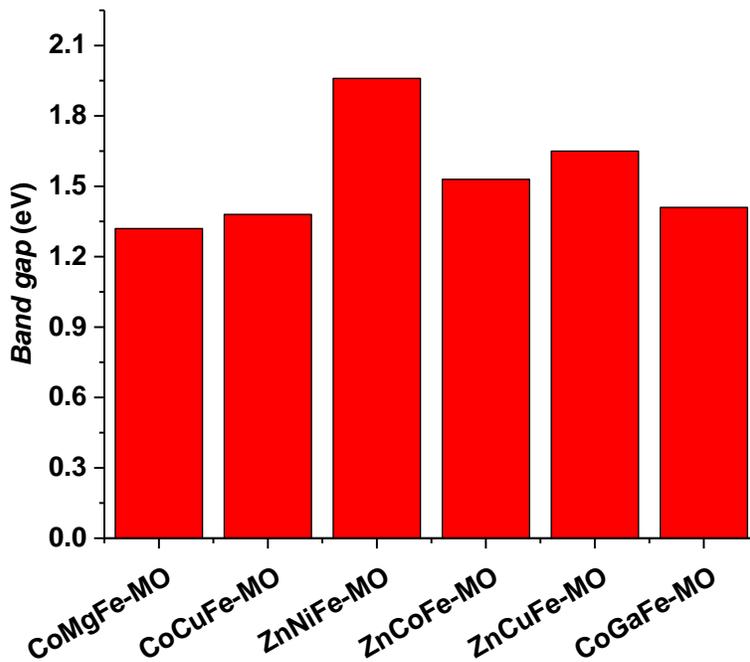


Figura 31.– Valores de banda prohibida de los MOs sintetizados. Los catalizadores CoMgFe–MO y CoCuFe–MO presentan los valores más bajos.

Se observa que los óxidos mixtos presentaron un ancho de banda prohibida menor que sus precursores. Se tuvieron las mismas consideraciones y se aplicaron las reglas de selección al igual que en los LDHs al momento de calcular el valor de ancho de banda. El decremento de los valores de ancho de banda prohibida en los óxidos mixtos (Figura 31) con respecto a los LDHs, probablemente se deba al cambio de fase de LDH a óxido mixto, ya que según los resultados de XRD, los óxidos mixtos presentan estructura tipo espinela, lo cual indica que los iones metálicos van a tener coordinación octaédrica y tetraédrica. Los orbitales atómicos “d” en la capa de valencia de los metales de transición “sienten” distinta repulsión dependiendo si su coordinación es tetraédrica u octaédrica, haciendo que la configuración tetraédrica experimente una disminución en la separación de los orbitales “d” (ver Figura 34). Asimismo, estos materiales son trimetálicos y cada uno de estos átomos tiene distinta energía en sus niveles electrónicos. Estos dos argumentos por sí solos, causarían que se tengan estados con distinta energía en los materiales, dando como resultado un aumento en los estados intermedios con respecto al que tuviera un material si sólo presentara un ion metálico y una coordinación.

6.2.3.- ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS-X

Al igual que en los hidróxidos de doble capa, en los óxidos mixtos se utilizó XPS para determinar la composición química y el estado químico en la superficie de los materiales. En las Figuras 32 y 33 se presentan los espectros de XPS de los materiales CoGaFe-MO y CoCuFe-MO respectivamente. En los incisos a) de estas figuras podemos observar los espectros generales, en donde podemos ver que los materiales presentan los mismos constituyentes atómicos como era de esperarse. En los incisos b), c) y d) podemos apreciar las ventanas de alta resolución de XPS para cada uno de los componentes metálicos. Se utilizó el mismo método descrito para determinar el estado de oxidación que en los LDHs (sección 6.1.6).

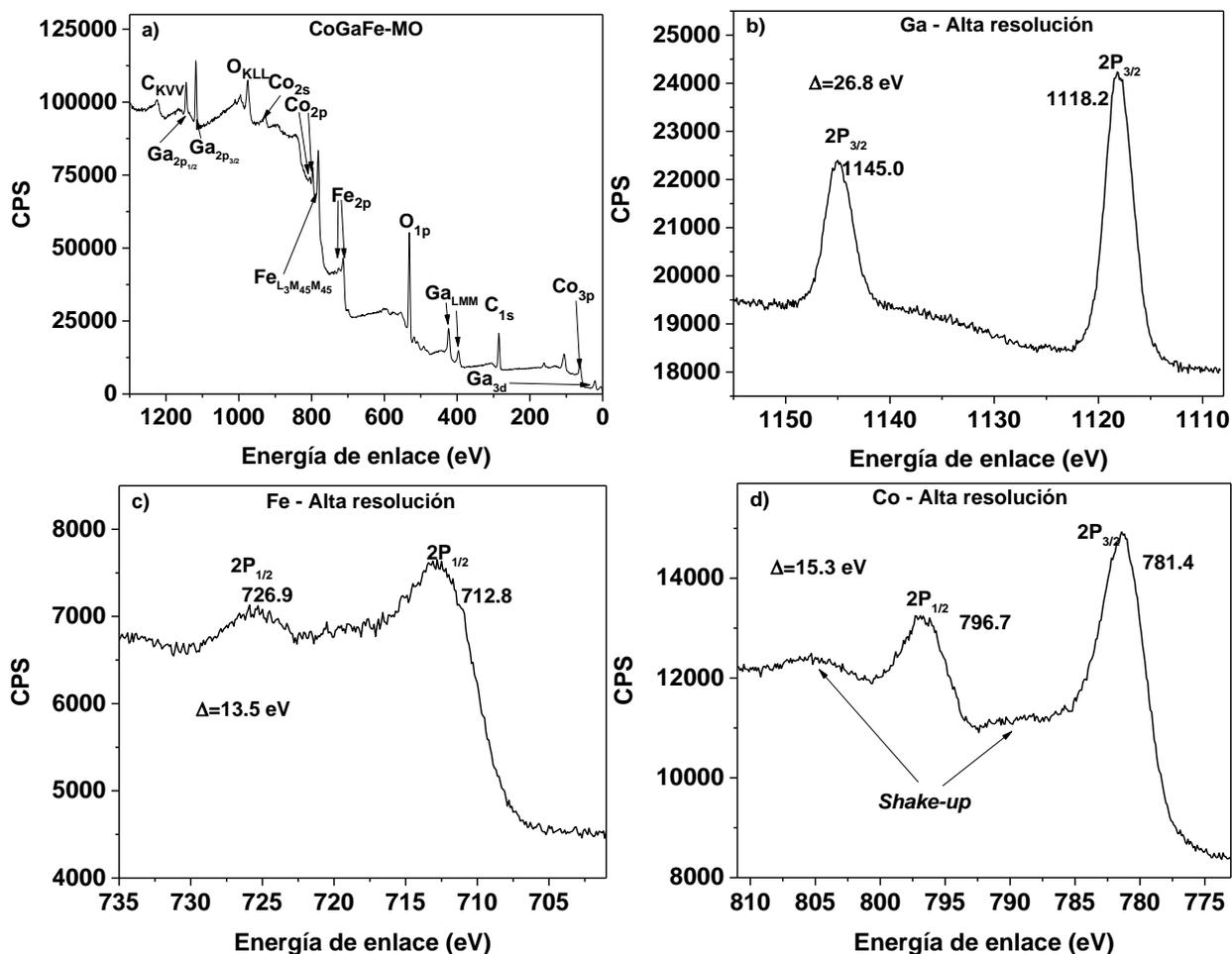


Figura 32.– Espectros de XPS del catalizador CoGaFe-MO, a) barrido general, b), c) y d) espectros de alta resolución del Ga, Fe y Co respectivamente.

Es importante resaltar que la forma del espectro de alta resolución del Fe en el material CoGaFe-MO ya no presenta la complejidad mostrada en el caso del CoGaFe-LDH. Se especula

que esta nitidez del espectro, esté correlacionada con la estructura, ya que ahora se encuentran ciertos metales coordinados de manera tetraédrica lo cual generaría un campo eléctrico distinto al que se genera para el mismo metal en coordinación octaédrica (Figura 34). Los orbitales “d” en un ion metálico de transición se encontrarán degenerados en condiciones de cero repulsiones lo que se denomina comúnmente como “ión libre”, situación que se muestra en el centro de la Figura 34. Sin embargo, estos mismos orbitales bajo la influencia de un campo tetraédrico y octaédrico experimentarán un cambio en su energía lo cual romperá su degeneración. Estas situaciones son presentadas en lado izquierdo y derecho de la Figura 34 respectivamente. Esto es consecuencia de una repulsión que sienten los orbitales según la orientación de los orbitales “d” en el espacio.

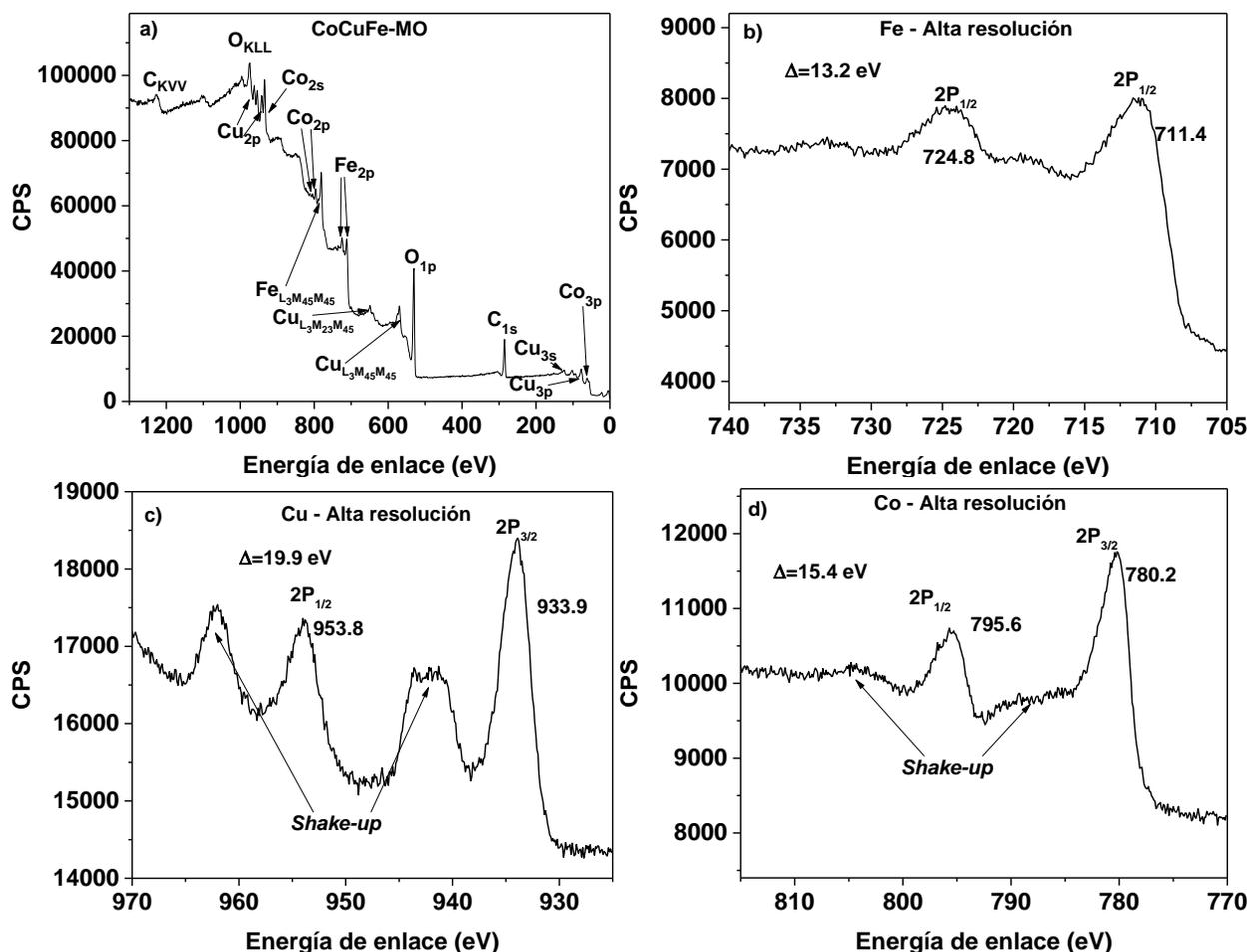


Figura 33.– Espectros de XPS del catalizador CoCuFe–MO, a) Barrido general, b), c) y d) espectros de alta resolución del Fe, Cu y Co respectivamente.

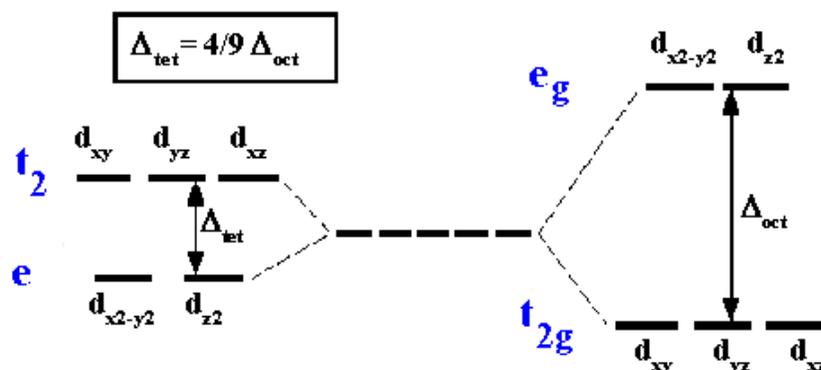


Figura 34.– Esquema de separación de los orbitales “d” bajo la influencia de un campo tetraédrico (izquierda), orbitales “d” bajo la influencia de un campo esférico o del ion libre (centro) y orbitales “d” bajo la influencia de un campo octaédrico (derecha).

En la Tabla 7, se reportan las separaciones de los dobletes 2p para cada uno de los elementos constituyentes de los óxidos mixtos. Las separaciones del doblete 2p presentaron desviaciones de hasta 0.8 eV. Esto es atribuido a las interacciones que presentan los iones metálicos con su ambiente químico. Los estados de oxidación para los cationes fueron Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} y Ga^{3+} .

Tabla 7.– Separación de los picos del doblete 2p ($2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$) para cada uno de los metales en los MO sintetizados.

Material	ΔFe (eV)	ΔCo (eV)	ΔCu (eV)	ΔZn (eV)	ΔNi (eV)	ΔGa (eV)
CoMgFe–MO	12.5	15.2	—	—	—	—
CoCuFe–MO	13.2	15.4	19.9	—	—	—
ZnNiFe–MO	13.1	—	—	23.2	17.7	—
ZnCoFe–MO	13.6	15.5	—	23.6	—	—
ZnCuFe–MO	14.0	—	19.9	23.5	—	—
CoGaFe–MO	13.5	15.3	—	—	—	26.8

En la Tabla 8 se presentan los porcentajes atómicos superficiales de los materiales obtenidos mediante análisis cuantitativo utilizando los factores de sensibilidad de Scofield.

Tabla 8.– Porcentaje atómico superficial presente en los materiales sintetizados.

Material	%Ni	%Co	%Ga	%Cu	%Fe	%Zn	%Mg
CoMgFe–MO	—	44.23	—	—	55.77	—	—
CoCuFe–MO	—	28.63	—	25.64	45.73	—	—
ZnNiFe–MO	34.20	—	—	—	26.87	38.93	—
ZnCoFe–MO	—	25.14	—	—	37.05	37.81	—
ZnCuFe–MO	—	—	—	23.61	29.08	47.31	—
CoGaFe–MO	—	41.94	14.28	—	43.77	—	—

6.2.4.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN Y MAPAS QUÍMICOS

A través de TEM se logró ver la morfología del material al igual que en los LDHs, así como verificar algunos aspectos sobre cristalografía y algunos planos cristalográficos, complementando de esa forma la información proporcionada por difracción de rayos-X.

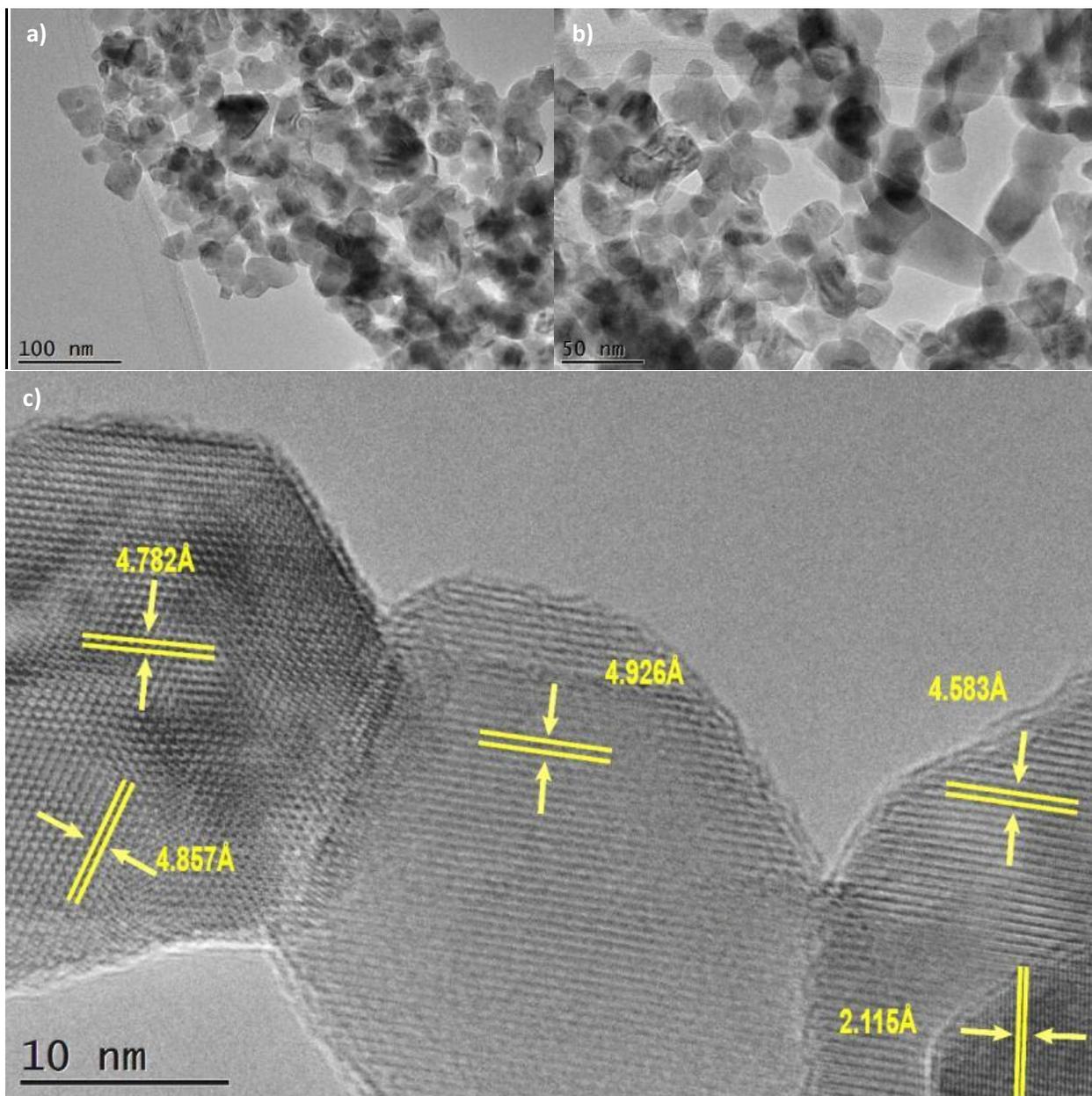


Figura 35.– Micrografías de TEM y HRTEM de los materiales CoCuFe–MO. a), b) Micrografías TEM y c) Micrografía HRTEM, del CoCuFe–MO.

En la Figura 35 se muestran micrografías de TEM y HRTEM del material CoCuFe–MO. En las Figuras 35 a) y 35 b), se observa la morfología general del material, la cual está conformada

por nanopartículas aglomeradas de óxidos metálicos. A partir de la Figura 35 c) se calcularon las distancias interplanares que fueron de 4.8 y 2.1 Å correspondiente a los planos (111) y (400) del CoFe_2O_4 o CuFe_2O_4 (JCPDS: 03-0913 y 77-0010) respectivamente; pequeñas desviaciones en los valores de las distancias interplanares son debidas a la composición química de los materiales. A partir de estas micrografías podemos observar que los tamaños de los granos son del mismo orden de magnitud que los de los cristalitas calculados a través de la ecuación de Scherrer, en el análisis de los resultados por la técnica de difracción de rayos-X. Las micrografías TEM y HRTEM de los otros materiales estudiados se encuentran en los anexos de este trabajo (Figuras A40–A42). Se observa en ellos que los otros materiales investigados presentan una morfología similar, es decir, compuesta por aglomerados de nanopartículas. Mientras que el análisis de difracción de electrones presenta patrones policristalinos.

En la Figura 36 se presentan los mapas químicos de los iones metálicos del material CoCuFe-MO , Fe^{3+} (verde), Co^{2+} (rojo) y Cu^{2+} (azul). El recuadro rojo dentro de la Figura 36 a), indica la región donde se registró el mapeo químico. Se observa en los mapas químicos que la distribución de los iones metálicos en la estructura fue homogénea en todos los materiales (Figuras A43–A48), este hecho es un indicativo de que tenemos materiales trimetálicos con estructura tipo espinela como se mencionó en la sección de rayos-X de los óxidos mixtos. En las Figuras A41–A48, se encuentra una breve discusión sobre cada uno de ellos así como también se exhiben los perfiles de distribución lineal.

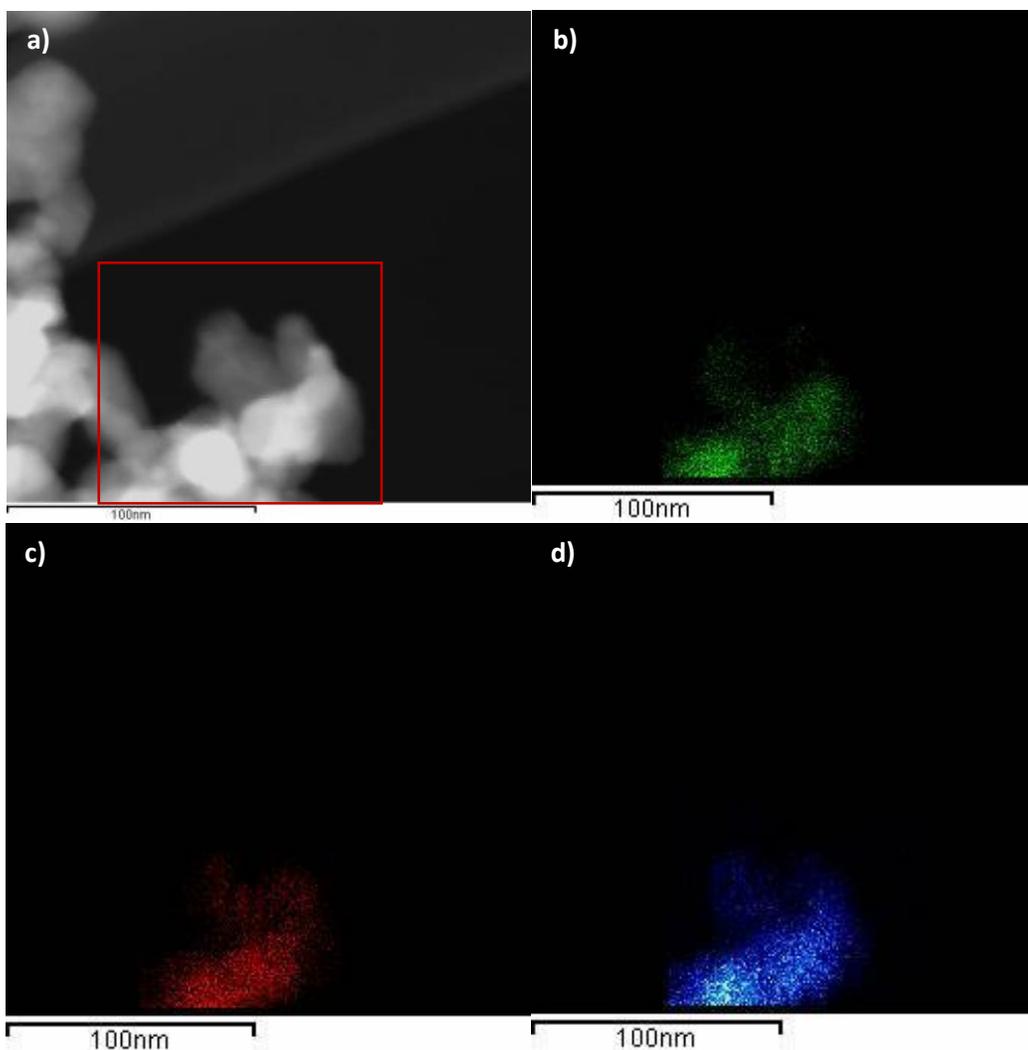


Figura 36.– Micrografía de campo oscuro y mapas químicos del material CoCuFe–MO. a) Micrografía de TEM de campo oscuro, mapas químicos del: b) Hierro, c) Cobalto y d) Cobre.

6.3.– EVALUACIÓN ELECTROCATALÍTICA

6.3.1.– EVALUACIÓN ELECTROCATALÍTICA DE HIDRÓXIDOS DE DOBLE CAPA

La evaluación electrocatalítica de los materiales se llevó a cabo mediante LSV, CV y EIS. En la Figura 37 se presentan los voltamperogramas de barrido lineal de los materiales sintetizados. Aquí se presentan las actividades electrocatalíticas de los materiales, siendo el catalizador CoGaFe el que logra el sobrepotencial más bajo para una densidad de corriente de $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

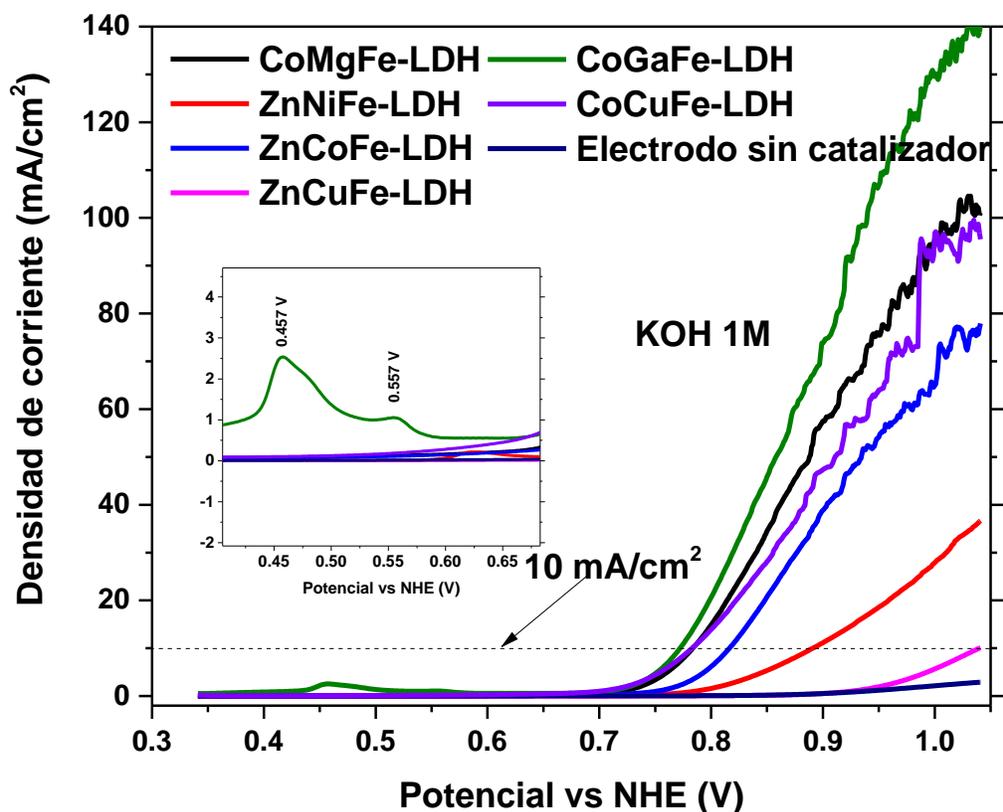


Figura 37.—Voltamperogramas de barrido lineal de los materiales sintetizados, llevados a cabo a una velocidad de barrido de 5 mV·s⁻¹ en la oxidación del agua medidos a pH=14.

Este material presenta 2 picos de oxidación observables a 457 y 557 mV. La primera de estas oxidaciones aparece a los potenciales de la oxidación de Fe⁰ a Fe²⁺ y la segunda se da a potenciales donde surge la oxidación de Ga⁰ a Ga³⁺. Las oxidaciones causarían una densidad electrónica positiva en el material lo cual favorecería a generar sitios de anclaje de la molécula de agua o para la transferencia de carga de las moléculas de agua al material y así mejorar la actividad hacia la WOR.

A partir de estas mediciones pudimos obtener valores de sobrepotencial de *Onset* (potencial cuando empieza a ocurrir la reacción) y sobrepotencial (a la densidad de corriente de 10 mA·cm⁻²). El sobrepotencial fue medido mediante la siguiente ecuación:

$$\eta = E_{\text{NHE}} + (0.0591 \cdot \text{pH}) - 1.23 \text{ V} \quad \text{Ec. 7}$$

Donde η es el sobrepotencial, el cual es el potencial mínimo adicional al termodinámico que se necesita suministrar al electrodo para que la reacción ocurra.

La Figura 38 presenta la actividad electrocatalítica de los materiales a través de las pendientes Tafel en el inciso a), y las capacitancias de la doble capa eléctrica. En el inciso b) de la Figura 38 presenta los voltamperogramas cíclicos del material CoGaFe-LDH, y en el inciso c) su correspondiente gráfica de corriente vs. velocidad de barrido. La capacitancia de la doble capa fue determinada como el promedio de los valores absolutos de las pendientes como se muestra en la Figura 38 c), la corriente en ese potencial es debido a la contribución no faradaica (donde no hay reacción electroquímica). Los voltamperogramas cíclicos así como las gráficas corriente vs. velocidad de barrido se muestran en los anexos (Figura A9 y A10) para cada uno de los materiales sintetizados.

Debido a que se carece de un método exacto y factible de medir la capacitancia específica del material (la capacitancia de una superficie plana automáticamente lisa del material por unidad de área) y sabiendo que el área superficial electroquímicamente activa se relaciona con esta mediante la siguiente ecuación:

$$\text{ECSA} = C_{dl} / C_s \quad \text{Ec. 8}$$

Podemos determinar cualitativamente qué material tiene mayor ECSA (Stern, *et al.*, 2015) [61]. Por otra parte, existen trabajos relacionados con estos materiales, en donde han utilizado capacitancias específicas generales para electrolitos de KOH y NaOH, el valor de la capacitancia específica es de 0.040 mF cm^{-2} (McCrory, *et al.*, 2013) [48]. Utilizando este valor podemos tener un valor estimado de ECSA a partir del cálculo de la capacitancia reportada y posterior a esto utilizar la Ec. 8. El factor de rugosidad (FR) se determina tomando el valor de ECSA y dividiendo este valor entre el área geométrica del electrodo ($\sim 0.0707 \text{ cm}^2$). Esto último indica que tan lisa puede ser una superficie entre más grande sea este valor menos lisa será la superficie.

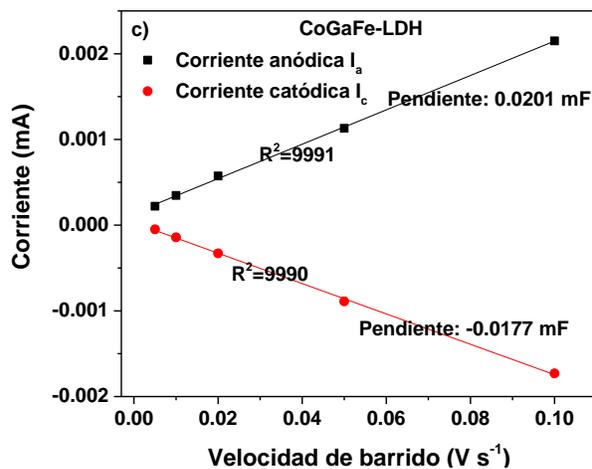
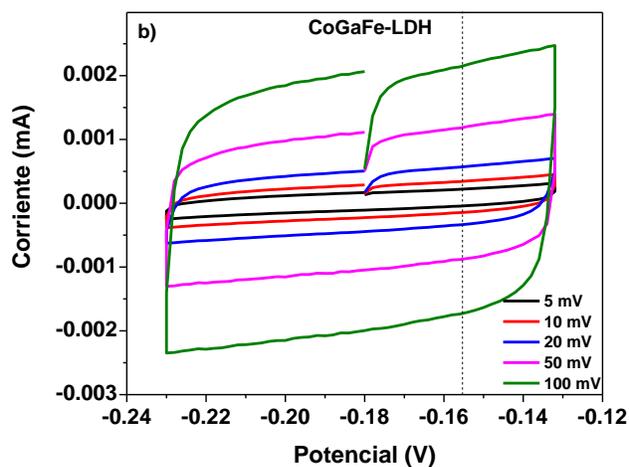
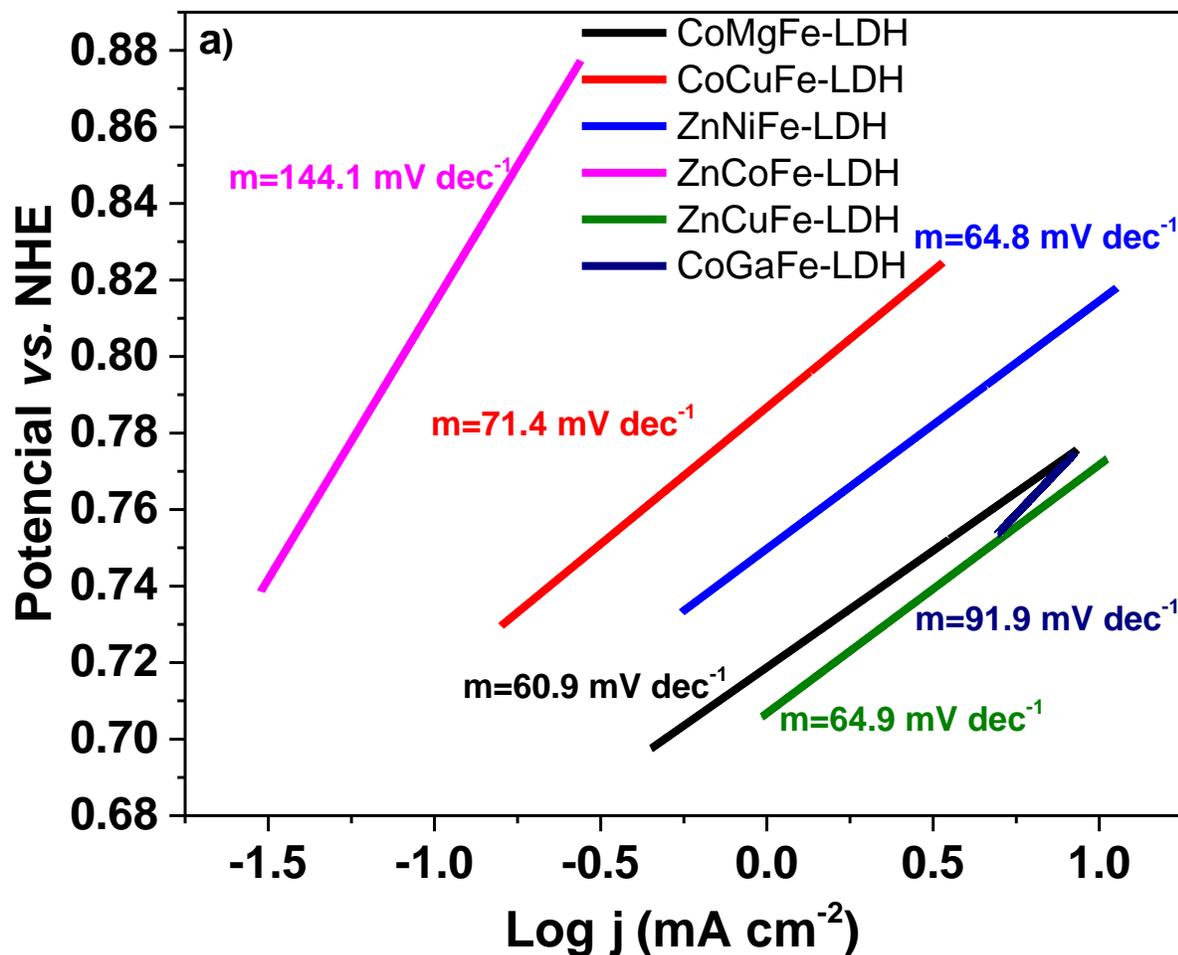


Figura 38.– 37 a) curvas Tafel. 37 b) Voltamperogramas cíclicos llevados a cabo a distintas velocidades de barrido. 37 c) Gráfica de corriente vs. velocidad de barrido.

La pendiente Tafel fue determinada a través de una gráfica (curva Tafel) del potencial vs. el logaritmo de la densidad de corriente. Esto es una medida de la velocidad de reacción (ya que esta

indica la corriente que es una medida directa de la transferencia electrónica involucrada en la reacción.

Si estos LDHs sintetizados se prueban en electrolizadores, proporcionarían mejor actividad ya que (como se dijo anteriormente) los electrocatalizadores utilizados en los electrolizadores comerciales utilizan de 1.8 a 2.0 V para llevar a cabo la oxidación del agua, mientras que estos necesitarían $1.23 + \eta$ V, lo cual en el mejor de los casos tendríamos 1.6 V con el CoGaFe-LDH. La Figura 39 presenta las gráficas de Nyquist de EIS, estas gráficas son de impedancia imaginaria vs. impedancia real. Se observan los semicírculos pronunciados, el primer punto que es donde convergen todas las curvas tiene el valor de 10.4Ω correspondiente a la resistencia del electrolito en la solución. La resistencia a la transferencia de carga (R_{TC} , por sus siglas en inglés) es uno de los parámetros más importantes para fotosistemas tipo 2 (referencia), la R_{TC} fue calculada a partir de EIS como la impedancia real del primer punto del semicírculo al último y extrapolando hasta el valor de impedancia imaginaria igual al de la resistencia de la solución.

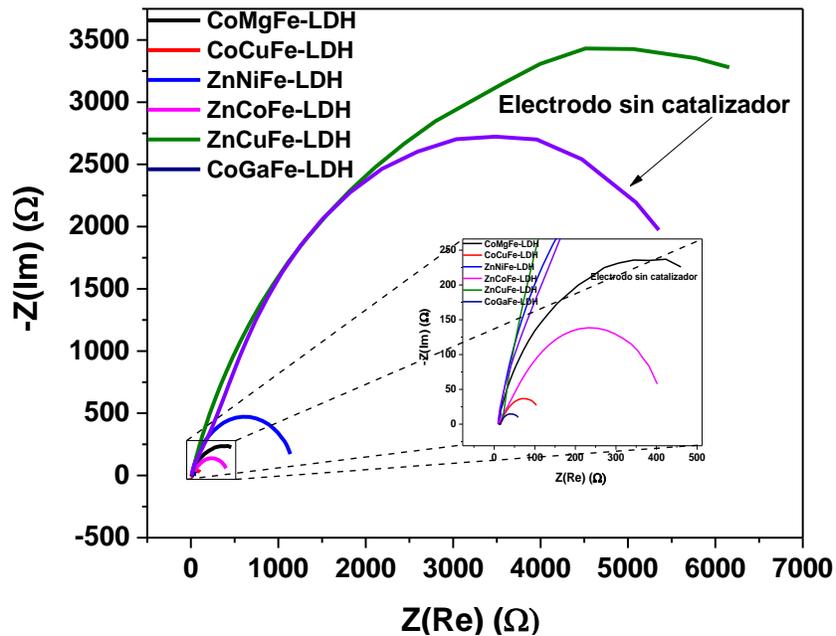


Figura 39.— Gráficas de Nyquist (negativo de la impedancia imaginaria vs impedancia real) de los LDHs sintetizados.

En la Tabla 9 se resumen los parámetros electrocatalíticos calculados para los materiales sintetizados. A partir de esta tabla se puede observar que los materiales con menor actividad electrocatalítica son los que presentan Zn en su composición, funcionando como un agente que

disminuye la velocidad de la reacción. Esto puede ser atribuido a que el Zn es un elemento que tiene una configuración electrónica de capa cerrada y por lo tanto le es más difícil transferir carga.

Tabla 9.– Parámetros electrocatalíticos de los materiales que se presentan en la parte izquierda de la tabla. El potencial en *Onset*, sobrepotencial, la pendiente Tafel, capacitancia de la doble capa, área superficial electroquímicamente activa y factor de rugosidad de los LDHs sintetizados.

Material	Potencial <i>Onset</i> vs. NHE (mV)	Sobrepotencial a 10 mA·cm ⁻² (mV)	Pendiente Tafel (mV·dec ⁻¹)	C _{dl} (μF)	ECSA (cm ²)	FR	R _{ct} (Ω)
CoMgFe–LDH	679.0	380.4	60.9	29.9	0.748	10.6	728.5
CoCuFe–LDH	545.5	415.5	90.9	19.4	0.485	6.9	123.7
ZnNiFe–LDH	716.1	488.0	71.4	16.1	0.403	5.7	1202.7
ZnCoFe–LDH	698.1	413.2	64.8	17.3	0.433	6.1	543.5
ZnCuFe–LDH	707.7	636.9	144.1	16.3	0.408	5.8	10134.4
CoGaFe–LDH	666.5	369.3	64.9	18.9	0.473	6.7	63.7

Los resultados de actividad electrocatalítica se pueden correlacionar con los resultados de TEM a través de la morfología y la incorporación adecuada de los elementos. De acuerdo al estudio electroquímico los materiales en cuestión más activos fueron el CoCuFe–LDH y el CoGaFe–LDH. Estos materiales presentaron la característica en común de presentar una cantidad equivalente de nanobarra en contraste a los otros materiales sintetizados, por lo que la actividad electrocatalítica (en términos de morfología), podría atribuirse a la presencia de nanobarras de Co(OH)₂. Los materiales que contienen mayor cantidad de Fe en la superficie determinado por XPS (CoMgFe–LDH y CoCuFe–LDH), fueron dos de los 3 materiales más activos, en el caso del tercer material con mayor actividad (CoGaFe–LDH), se llega conclusión de que el Ga desempeña una función de promotor en el material en cuestión.

6.3.2.– EVALUACIÓN ELECTROCATALÍTICA DE ÓXIDOS MIXTOS

Al igual que en los LDHs, la evaluación electrocatalítica de los óxidos mixtos se llevó a cabo a través de LSV, CV y EIS. En contraste con los hidróxidos de doble capa, los óxidos mixtos no llevan a cabo oxidaciones previas de los metales antes de que ocurra la reacción de oxidación del agua (Figura 40).

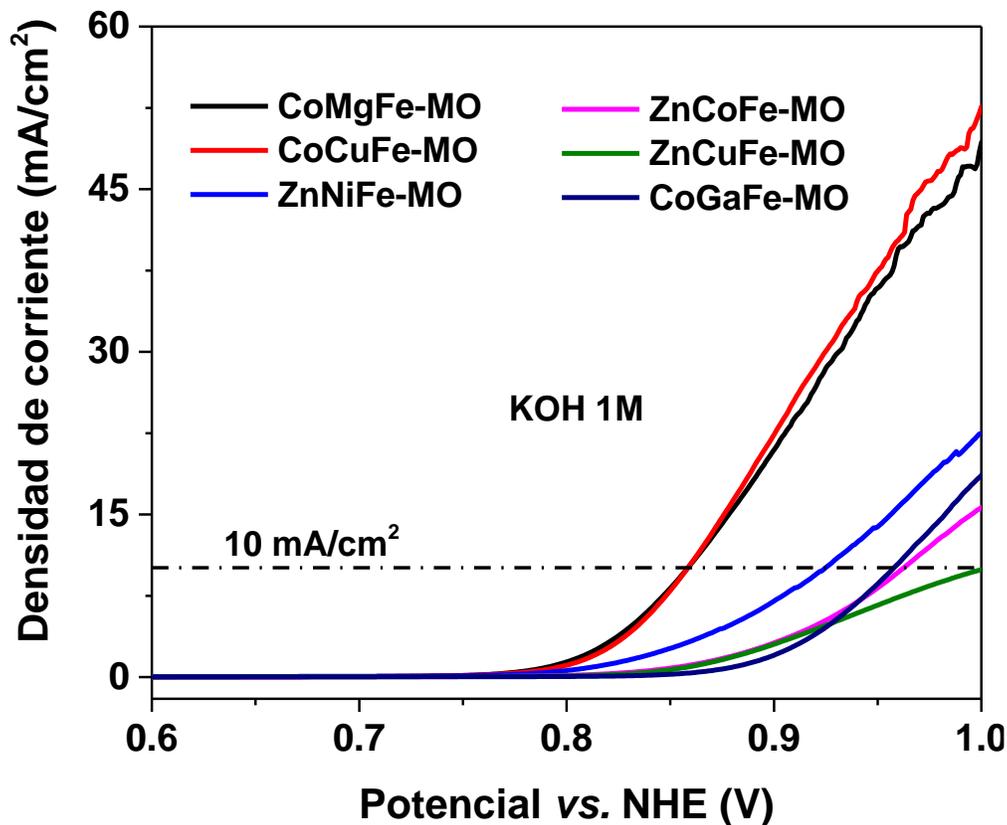


Figura 404.– Voltamperogramas de barrido lineal de los óxidos mixtos sintetizados, el experimento fue llevado a cabo a una velocidad de barrido de $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ en la oxidación del agua medidos a $\text{pH}=14$.

En la Figura 40 se presentan las actividades electrocatalíticas de los materiales siendo el catalizador CoCuFe–MO el que logra menor sobrepotencial para una densidad de corriente de $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Además se puede apreciar de esta figura que los sobrepotenciales y el potencial *onset* aumentaron en todos los casos al cambiar de fase. En el caso del CoGaFe al pasar de LDH a MO paso de ser el más activo a ser el menos activo después de haberse realizado el cambio de fase. Como se muestra en la Figura 41, las pendientes Tafel se vieron reducidas con una sola excepción, en el caso del material de ZnCoFe al cambiar la fase, aumentó esta pendiente solo $\sim 4 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$.

El cálculo de la capacitancia de la doble capa, así como del área superficial electroquímicamente activa y el factor de rugosidad, fueron determinados a partir de voltamperometría cíclica mediante los métodos ya descritos en la sección de electroquímica en los hidróxidos de doble capa, un ejemplo de este cálculo se presenta en la Figura 41 b) y c).

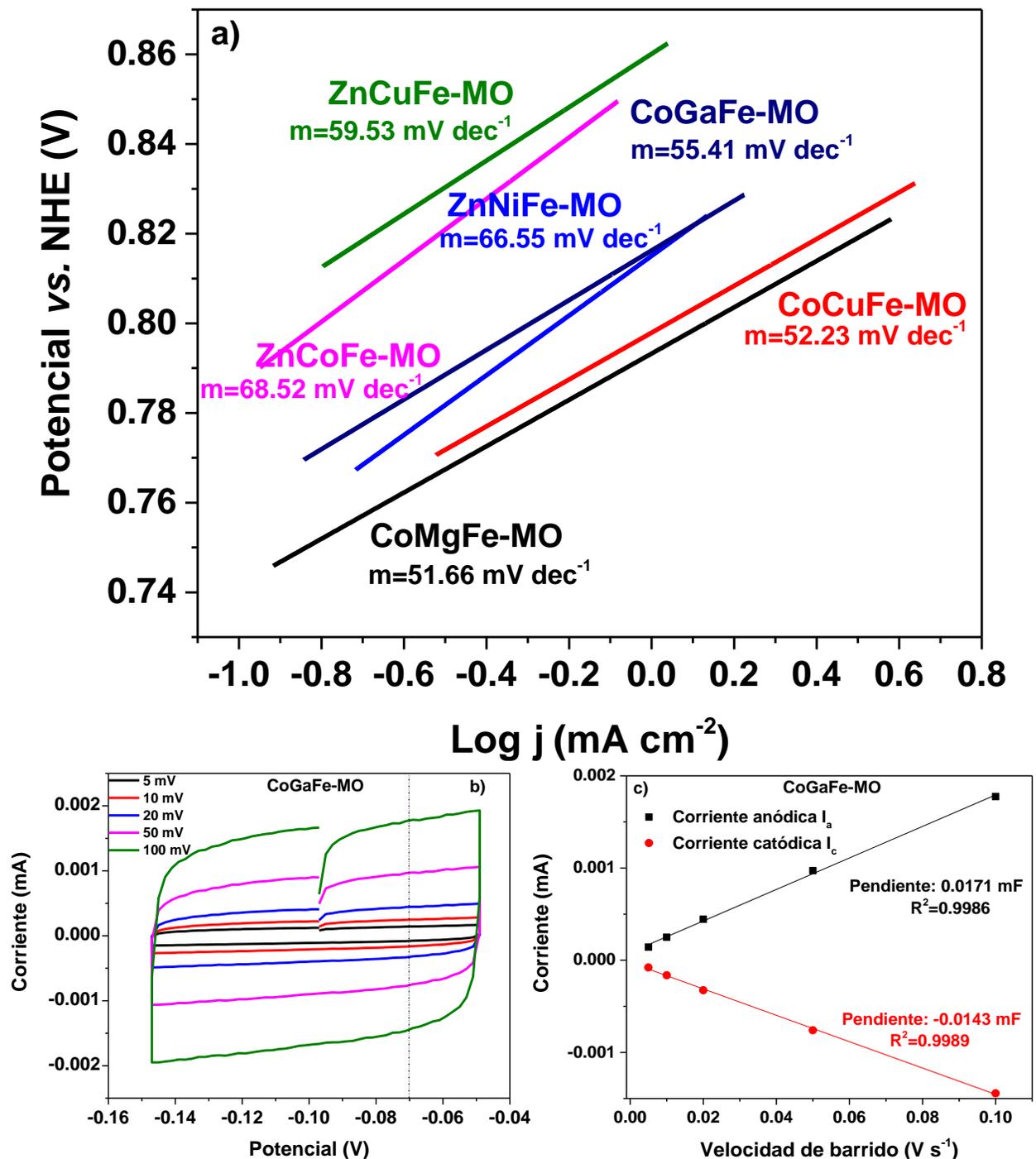


Figura 41.– a) Curvas Tafel, b) voltamperogramas cíclicos llevados a cabo a distintas velocidades de barrido y c) Gráfica de corriente vs. velocidad de barrido.

En la Figura 42 se presentan las gráficas de Nyquist obtenidas a partir de experimentos de EIS. El primer punto de las curvas indica la resistencia de la solución, de aquí inician todas las curvas Nyquist y el valor es de aproximadamente $\sim 10.7 \Omega$. La distancia del primero al segundo indica la transferencia de carga implicada en la reacción. De esta manera se determinó la resistencia

a la transferencia de carga. La Tabla 10 muestra el resumen de los parámetros electrocatalíticos de los óxidos mixtos.

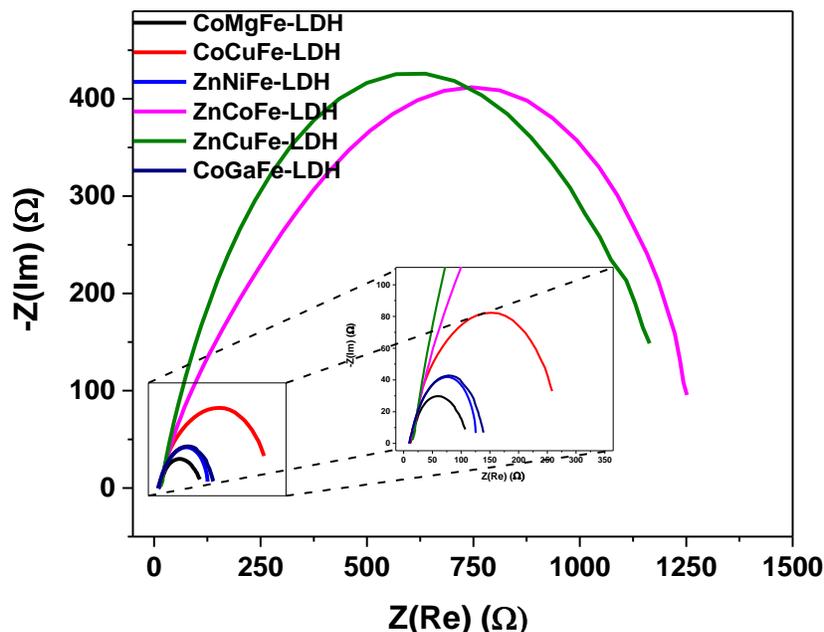


Figura 42.– Gráficas de Nyquist (negativo de la impedancia imaginaria vs. impedancia real) de los óxidos mixtos sintetizados.

La disminución en la actividad electrocatalítica de los óxidos mixtos puede ser evidencia de que el sitio activo tiene que ser de coordinación octaédrica, ya que los óxidos mixtos adoptan la estructura de las espinelas teniendo sitios tetraédricos además de octaédricos en su estructura. Otro motivo por el cual se puede surgir esta disminución de la actividad, es la rigidez de la estructura tipo espinela en comparación con la de hidrotalcita, ya que esta última presenta iones interlaminares los cuales podrían generar mayor efecto inductivo que podría ayudar a aumentar la actividad de los materiales tipo hidrotalcita.

Tabla 10.– Parámetros electrocatalíticos de los materiales que se presentan en la parte izquierda de la tabla. El potencial en *Onset*, sobrepotencial, la pendiente Tafel, capacitancia de la doble capa, área superficial electroquímicamente activa y factor de rugosidad de los óxidos mixtos sintetizados.

Material	Potencial <i>Onset</i> vs. NHE (mV)	Sobrepotencial a $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (mV)	Pendiente Tafel ($\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)	C_{dl} (μF)	ECSA (cm^2)	FR	R_{ct} (Ω)
CoMgFe-MO	702.3	455.8	51.7	25.4	0.635	9.0	109.2
CoCuFe-MO	687.6	455.7	52.2	16.8	0.420	5.9	269.0
ZnNiFe-MO	732.8	522.4	66.5	23.0	0.575	8.1	115.7
ZnCoFe-MO	781.7	555.2	68.5	16.7	0.418	5.91	1298.9
ZnCuFe-MO	790.8	600.4	59.5	50.3	1.258	17.8	1337.8
CoGaFe-MO	815.8	560.3	55.4	15.7	0.393	5.6	143.9

7.- CONCLUSIONES

- Se llevó a cabo el primer estudio del cambio de fase de hidróxidos de doble capa a óxidos mixtos en la electro-oxidación del agua.
- Se sintetizaron una nueva serie de LDHs trimetálicos, no reportados hasta la fecha, por el método de co-precipitación y de óxidos mixtos obtenidos a través de un tratamiento térmico controlado.
- Los estudios de XRD y HRTEM indican que los hidróxidos de doble capa presentan estructura tipo hidrotalcita y que óxidos mixtos presentaron la estructura tipo espinela.
- Se determinaron los aniones interlaminares de los LDHs mediante FT-IR, los cuales resultaron ser CO_3^{2-} y NO_3^- .
- Se estableció un método de cambio de fase de LDHs a óxidos mixtos a través de TGA.
- Se determinó la composición de los LDHs y óxidos mixtos a través de EDS, se obtuvieron las relaciones molares metálicas las cuales fueron, en general, aproximadas a las estequiométricas.
- Se determinaron los estados de oxidación y el ambiente químico de los materiales en la superficie a través de XPS, los estados de oxidación fueron los del estado precursor.
- Se investigó la naturaleza de las transiciones electrónicas en los materiales y se determinó el valor del ancho de la banda prohibida a través de estudios de espectroscopia UV-Vis, estos resultados indicaron que los materiales además de servir como electrocatalizadores presentan potencial prometedor como fotocatalizadores y foto-electrocatalizadores.
- Mediante los mapas químicos obtenidos a través de TEM, se observó una distribución homogénea de los elementos en los catalizadores tanto en los óxidos mixtos como en los LDHs.
- Los resultados de actividad electrocatalítica (LSV, CV y EIS) así como los de UV-Vis indican que tanto el Ga y el Fe octaédricos, así como el Ni tetraédrico favorecen la WOR.
- La actividad electrocatalítica del CoGaFe-LDH fue mayor que la de los materiales reportados por otros investigadores que no estaban dopados con nanoestructuras de carbono o metales como el platino o iridio.

- Los mejores electrocatalizadores resultaron ser los materiales CoCuFe-LDH y CoGaFe-LDH, los cuales presentan un sobre potencial de 415.5 y 369.9 mV a una densidad de corriente de $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ y una resistencia a la transferencia de carga de 123.7 y 63.7 Ω .
- Los LDHs resultaron ser más activos que los óxidos mixtos sintetizados a partir de los correspondientes LDHs, mediante tratamiento térmico controlado, cumpliendo así la hipótesis planteada.

8.– BIBLIOGRAFÍA

- [1] Lindstrom, B. & Pettersson, L.J. (2003). A brief history of catalysis. *CATTECH*, 7, 130.
- [2] Le Quéré, C., Andrew, R., Canadell, J., Sitch, S., Korsbakken, J., & Peters, G. (2016). Global Carbon Budget 2016. *Earth System Science Data*, 8(2), 605–649. doi: 10.5194/essd-8-605-2016
- [3] Dincer, I., & Acar, C. (2017). Innovation in hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(22), 14843–14864. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.04.107
- [4] Osterloh, F. (2017). Photocatalysis versus Photosynthesis: A Sensitivity Analysis of Devices for Solar Energy Conversion and Chemical Transformations. *ACS Energy Letters*, 2(2), 445–453. doi: 10.1021/acsenergylett.6b00665
- [5] Mohapatra, L., & Parida, K. (2016). A review on the recent progress, challenges and perspective of layered double hydroxides as promising photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(28), 10744–10766. doi: 10.1039/c6ta01668e
- [6] Lee, Y., Suntivich, J., May, K., Perry, E., & Shao-Horn, Y. (2012). Synthesis and Activities of Rutile IrO₂ and RuO₂ Nanoparticles for Oxygen Evolution in Acid and Alkaline Solutions. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(3), 399–404. doi: 10.1021/jz2016507
- [7] Frame F.A., Townsend T.K., Chamousis R.L., Sabio E.M., Dittrich T.Browning., N.D., Osterloh F.E., (2011). Photocatalytic water oxidation with nonsensitized IrO₂ nanocrystals under visible and UV light, *Journal of the American Chemical Society*, 133, 7264–7267. doi: 10.1021/ja200144w
- [8] Nakamura, R., Okamoto, A., Osawa, H., Irie, H., & Hashimoto, K. (2007). Design of All-Inorganic Molecular-Based Photocatalysts Sensitive to Visible Light: Ti(IV)–O–Ce(III) Bimetallic Assemblies on Mesoporous Silica. *Journal of The American Chemical Society*, 129(31), 9596–9597. doi: 10.1021/ja073668n
- [9] Martínez, D. Carbajal, G. (2012). Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en Nanotecnología. *Avances en Química*, 7(1), 87–99
- [10] Busch, M. (2018). Water oxidation: From mechanisms to limitations. *Current Opinion in Electrochemistry*, 9, 278–284. doi: 10.1016/j.coelec.2018.06.007
- [11] Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238(5358), 37–38. doi: 10.1038/238037a0
- [12] N. K. Singh, J. P. Singh & R. N. Singh, (2002). Sol-gel-derived spinel Co₃O₄ films and oxygen evolution: Part II. Optimization of preparation conditions and influence of the nature of the metal salt precursor. *Int. J. Hydrogen Energy*, 27, 895–903. doi: 10.1016/s0360-3199(01)00193-8

- [13] B. Cui, H. Lin, J.-B. Li, X. Li, J. Yang & J. Tao, (2008). Core–Ring Structured NiCo₂O₄ Nanoplatelets: Synthesis, Characterization, and Electrocatalytic Applications. *Adv. Funct. Mater.* 18, 1440–1447. doi: 10.1002/adfm.200700982
- [14] Vojvodic, A., & Norskov, J. (2011). Optimizing Perovskites for the Water–Splitting Reaction. *Science*, 334(6061), 1355–1356. doi: 10.1126/science.1215081
- [15] Luo, J., Im, J., Mayer, M., Schreier, M., Nazeeruddin, M., & Park, N. et al. (2014). Water photolysis at 12.3% efficiency via perovskite photovoltaics and Earth–abundant catalysts. *Science*, 345(6204), 1593–1596. doi: 10.1126/science.1258307
- [16] C. Bozal–Ginesta, & J. R. Durrant (2019). Artificial photosynthesis concluding remarks. *Faraday Discuss.*, 215, 439–451. doi: 10.1039/c9fd00076c
- [17] Kuznetsova, E., Petrykin, V., Sunde, S., & Krtil, P. (2014). Selectivity of Nanocrystalline IrO₂–Based Catalysts in Parallel Chlorine and Oxygen Evolution. *Electrocatalysis*, 6(2), 198–210. doi: 10.1007/s12678–014–0233–y
- [18] Jirkovský, J., Busch, M., Ahlberg, E., Panas, I., & Krtil, P. (2011). Switching on the Electrocatalytic Ethene Epoxidation on Nanocrystalline RuO₂. *Journal of the American Chemical Society*, 133(15), 5882–5892. doi: 10.1021/ja109955w
- [19] Gong, M., Li, Y., Wang, H., Liang, Y., Wu, J., & Zhou, J. et al. (2013). An Advanced Ni–Fe Layered Double Hydroxide Electrocatalyst for Water Oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, 135(23), 8452–8455. doi: 10.1021/ja4027715
- [20] Tang, C., Wang, H., Zhu, X., Li, B., & Zhang, Q. (2016). Advances in Hybrid Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reactions: Rational Integration of NiFe Layered Double Hydroxides and Nanocarbon. *Particle & Particle Systems Characterization*, 33(8), 473–486. doi: 10.1002/ppsc.201600004
- [21] Guo, J., Li, X., Sun, Y., Liu, Q., Quan, Z., & Zhang, X. (2018). In–situ confined formation of NiFe layered double hydroxide quantum dots in expanded graphite for active electrocatalytic oxygen evolution. *Journal of Solid State Chemistry*, 262, 181–185. doi: 10.1016/j.jssc.2018.03.017
- [22] Takashima, T., Hashimoto, K., & Nakamura, R. (2012). Mechanisms of pH–Dependent Activity for Water Oxidation to Molecular Oxygen by MnO₂ Electrocatalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 134(3), 1519–1527. doi: 10.1021/ja206511w
- [23] Halck, N., Petrykin, V., Krtil, P., & Rossmeisl, J. (2014). Beyond the volcano limitations in electrocatalysis – oxygen evolution reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(27), 13682–13688. doi: 10.1039/c4cp00571f

- [24] Kim, S., Lee, Y., Lee, D., Lee, J., & Kang, J. (2014). Efficient Co–Fe layered double hydroxide photocatalysts for water oxidation under visible light. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(12), 4136. doi: 10.1039/c3ta14933a
- [25] Anantharaj, S., Karthick, K., & Kundu, S. (2017). Evolution of layered double hydroxides (LDH) as high performance water oxidation electrocatalysts: A review with insights on structure, activity and mechanism. *Materials Today Energy*, 6, 1–26. doi: 10.1016/j.mtener.2017.07.016
- [26] Zhang, Y., Cui, B., Zhao, C., Lin, H., & Li, J. (2013). Co–Ni layered double hydroxides for water oxidation in neutral electrolyte. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(19), 7363. doi: 10.1039/c3cp50202c
- [27] Song, F., & Hu, X. (2014). Exfoliation of layered double hydroxides for enhanced oxygen evolution catalysis. *Nature Communications*, 5(1). doi: 10.1038/ncomms5477
- [28] Huang, T., Moon, S., & Lee, J. (2019). A heterostructure of layered double hydroxide wrapped in few–layer carbon with iridium doping for efficient oxygen evolution. *Electrochimica Acta*, 296, 590–597. doi: 10.1016/j.electacta.2018.11.094
- [29] Fan, X., (2019). Layered double hydroxides in situ grown on oxygen–decorated self–dispersal nanocarbon as enhanced water oxidation catalysts. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(48), 24540–24546. doi: 10.1039/c5ta08019c
- [30] Wang, L., Wen, Y., Ji, Y., Cao, H., Li, S., & He, S. *et al.* (2019). The 3d–5d orbital repulsion of transition metals in oxyhydroxide catalysts facilitates water oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(24), 14455–14461. doi: 10.1039/c9ta03542g
- [31] Kudo, A. (2003). Photocatalyst materials for water splitting. *Catalysis Surveys from Asia*, 7(1), 31–38
- [32] Costantino, U., Marmottini, F., Nocchetti, M., & Vivani, R. (1998). New Synthetic Routes to Hydrotalcite–Like Compounds – Characterisation and Properties of the Obtained Materials. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1998(10), 1439–1446. doi: 10.1002/(sici)1099–0682(199810)1998:10<1439::aid–ejic1439>3.0.co;2–1
- [33] Bukhtiyarova, M. (2019). A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. *Journal of Solid State Chemistry*, 269, 494–506. doi: 10.1016/j.jssc.2018.10.018
- [34] Qian, L., Lu, Z., Xu, T., Wu, X., Tian, Y., & Li, Y. *et al.* (2015). Ternary Layered Double Hydroxides as High–Performance Bifunctional Materials for Oxygen Electrocatalysis. *Advanced Energy Materials*, 5(13), 1500245. doi: 10.1002/aenm.201500245
- [35] Zhu, X., Tang, C., Wang, H., Li, B., Zhang, Q., & Li, C. *et al.* (2016). Monolithic–structured ternary hydroxides as freestanding bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(19), 7245–7250. doi: 10.1039/c6ta02216b

- [36] Naseem, S., Gevers, B., Boldt, R., Labuschagné, F., & Leuteritz, A. (2019). Comparison of transition metal (Fe, Co, Ni, Cu, and Zn) containing tri-metal layered double hydroxides (LDHs) prepared by urea hydrolysis. *RSC Advances*, 9(6), 3030–3040. doi: 10.1039/c8ra10165e
- [37] Gonçalves, J., Martins, P., Agnes, L., & Araki, K. (2020). Recent advances in ternary layered double hydroxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *New Journal Of Chemistry*, 44(24), 9981-9997. doi.org/10.1039/d0nj00021c.
- [38] Singh, N., Tiwari, S., Anitha, K., & Singh, R. (1996). Electrocatalytic properties of spinel-type $Mn_xFe_{3-x}O_4$ synthesized below 100 °C for oxygen evolution in KOH solutions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92(13), 2397–2400. doi: 10.1039/ft9969202397
- [39] Béjar, J., Álvarez-Contreras, L., Ledesma-García, J., Arjona, N., & Arriaga, L. (2019). Electrocatalytic evaluation of Co_3O_4 and $NiCo_2O_4$ rosettes-like hierarchical spinel as bifunctional materials for oxygen evolution (OER) and reduction (ORR) reactions in alkaline media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 847, 113190. doi: 10.1016/j.jelechem.2019.113190
- [40] Sakita, A., Vallés, E., Noce, R., & Benedetti, A. (2018). Novel NiFe/NiFe-LDH composites as competitive catalysts for clean energy purposes. *Applied Surface Science*, 447, 107-116. doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.235.
- [41] Smith, R., Prévot, M., Fagan, R., Zhang, Z., Sedach, P., & Siu, M. et al. (2013). Photochemical Route for Accessing Amorphous Metal Oxide Materials for Water Oxidation Catalysis. *Science*, 340(6128), 60–63. doi: 10.1126/science.1233638
- [42] Bai, L., Wen, X., & Guan, J. (2019). Amorphous Fe Co Ni oxide for oxygen evolution reaction. *Materials Today Energy*, 12, 311–317. doi: 10.1016/j.mtener.2019.02.004
- [43] Ge, X., Liu, Y., Goh, F., Hor, T., Zong, Y., & Xiao, P. et al. (2014). Dual-Phase Spinel $MnCo_2O_4$ and Spinel $MnCo_2O_4$ /Nanocarbon Hybrids for Electrocatalytic Oxygen Reduction and Evolution. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(15), 12684–12691. doi: 10.1021/am502675c
- [44] Meng, Y., Song, W., Huang, H., Ren, Z., Chen, S., & Suib, S. (2014). Structure-Property Relationship of Bifunctional MnO_2 Nanostructures: Highly Efficient, Ultra-Stable Electrochemical Water Oxidation and Oxygen Reduction Reaction Catalysts Identified in Alkaline Media. *Journal of the American Chemical Society*, 136(32), 11452–11464. doi: 10.1021/ja505186m
- [45] Huang, Z., Wang, J., Peng, Y., Jung, C., Fisher, A., & Wang, X. (2017). Design of Efficient Bifunctional Oxygen Reduction/Evolution Electrocatalyst: *Recent Advances and Perspectives*. *Advanced Energy Materials*, 7(23), 1700544. doi: 10.1002/aenm.201700544

- [46] Wang, H., Zhou, M., Choudhury, P., & Luo, H. (2019). Perovskite oxides as bifunctional oxygen electrocatalysts for oxygen evolution/reduction reactions – A mini review. *Applied Materials Today*, 16, 56–71. doi: 10.1016/j.apmt.2019.05.004
- [47] Ekebas, E., Cetin, A., Önal, A., & Nalbant Esenturk, E. (2019). Magnesium substituted cobalt spinel nanostructures for electrocatalytic water oxidation. *Journal of Applied Electrochemistry*, 49(3), 315–325. doi: 10.1007/s10800-018-01285-9
- [48] McCrory, C., Jung, S., Peters, J., & Jaramillo, T. (2013). Benchmarking Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 135(45), 16977–16987. doi: 10.1021/ja407115p
- [49] Constantino, V., & Pinnavaia, T. (1994). Structure–reactivity relationships for basic catalysts derived from a $Mg^{2+}/Al^{3+}/CO_3^{2-}$ layered double hydroxide. *Catalysis Letters*, 23(3–4), 361–367. doi: 10.1007/bf00811370
- [50] Kagunya, W., Baddour–Hadjean, R., Kooli, F., & Jones, W. (1998). Vibrational modes in layered double hydroxides and their calcined derivatives. *Chemical Physics*, 236(1–3), 225–234. doi: 10.1016/s0301-0104(98)00234-1
- [51] García-García, J., Pérez-Bernal, M., Ruano-Casero, R., & Rives, V. (2007). Chromium and yttrium-doped magnesium aluminum oxides prepared from layered double hydroxides. *Solid State Sciences*, 9(12), 1115–1125. doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2007.07.029
- [52] Melo, F., & Morlanés, N. (2008). Study of the composition of ternary mixed oxides: Use of these materials on a hydrogen production process. *Catalysis Today*, 133–135, 374–382. doi: 10.1016/j.cattod.2007.12.059
- [53] Balsamo, N., Mendieta, S., Oliva, M., Eimer, G., & Crivello, M. (2012). Synthesis and Characterization of Metal Mixed Oxides from Layered Double Hydroxides. *Procedia Materials Science*, 1, 506–513. doi: 10.1016/j.mspro.2012.06.068
- [54] Genty, E., Brunet, J., Poupin, C., Casale, S., Capelle, S., & Massiani, P. et al. (2015). Co–Al Mixed Oxides Prepared via LDH Route Using Microwaves or Ultrasound: Application for Catalytic Toluene Total Oxidation. *Catalysts*, 5(2), 851–867. doi: 10.3390/catal5020851
- [55] Sun, Y., Zhang, X., Li, N., Xing, X., Yang, H., & Zhang, F. et al. (2019). Surface properties enhanced $MnxAlO$ oxide catalysts derived from $MnxAl$ layered double hydroxides for acetone catalytic oxidation at low temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*, 251, 295–304. doi: 10.1016/j.apcatb.2019.03.035
- [56] Reyna–Villanueva, L., M. Dias, J., Medellín–Castillo, N., Ocampo–Pérez, R., Martínez–Rosales, J., Peñaflor–Galindo, T., & Alvarez Fuentes, G. (2019). Biodiesel production using layered double hydroxides and derived mixed oxides: The role of the synthesis conditions and the catalysts properties on biodiesel conversion. *Fuel*, 251, 285–292. doi: 10.1016/j.fuel.2019.03.128

- [57] Huheey, J., Keiter, E., Keiter, R., & Medhi, O. (1997). *Inorganic chemistry* (4th ed., pp. 120–123). Upper Saddle River: Prentice Hall.
- [58] Huang, Z., Cheng, J., Ren, X., Zhuang, J., Roy, V., & Burkhartsmeier, J. et al. (2018). All-room-temperature solution-processed new nanocomposites based hole transport layer from synthesis to film formation for high-performance organic solar cells towards ultimate energy-efficient fabrication. *Nano Energy*, *47*, 26-34. doi: 10.1016/j.nanoen.2018.02.019
- [59] Chastain, J., & Moulder, J. (1995). *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Eden Prairie, Minn.: Physical Electronics.
- [60] Jawad, A., Lang, J., Liao, Z., Khan, A., Ifthikar, J., & Lv, Z. et al. (2018). Activation of persulfate by CuOx@Co-LDH: A novel heterogeneous system for contaminant degradation with broad pH window and controlled leaching. *Chemical Engineering Journal*, *335*, 548-559. doi: 10.1016/j.cej.2017.10.097
- [61] Roosendaal, S., van Asselen, B., Elsenaar, J., Vredenberg, A., & Habraken, F. (1999). The oxidation state of Fe(100) after initial oxidation in O₂. *Surface Science*, *442*(3), 329–337. doi: 10.1016/s0039-6028(99)01006-7
- [62] Stern, L., Feng, L., Song, F., & Hu, X. (2015). Ni₂P as a Janus catalyst for water splitting: the oxygen evolution activity of Ni₂P nanoparticles. *Energy & Environmental Science*, *8*(8), 2347–2351. doi: 10.1039/c5ee01155h
- [63] Cullity, B., & Stock, S. (2015). *Elements of X-ray diffraction*. [Miejscie nieznane]: Pearson India Education Services
- [64] Groenewoud, W. (2003). *Characterisation of polymers by thermal analysis*. Amsterdam: Elsevier.
- [65] Flegler, S., Heckman, J., & Klomparens, K. (1995). *Scanning and transmission electron microscopy*. New York: Oxford University Press.
- [66] Moulder, J. F., Stickle, W. F., y Sobol., P. E. (1992). *Handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy*. Perkin–Elmer Corporation, Minnesota.
- [67] Bratsch, S. (1989). Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15 K. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, *18*(1), 1–21. doi: 10.1063/1.555839
- [68] A. J. Bard, L. R. Faulkner, (2001) *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, 2ed. John Wiley & Sons.

ANEXOS

A.1.–FUNDAMENTOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

A.1.1.– DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los rayos X constan de un componente oscilatorio eléctrico y otro magnético que viajan en la misma dirección oscilando en planos distintos en la misma dirección de propagación (ver Figura A1). Esta radiación es de la misma naturaleza de la luz, solo que, a diferencia de esta última, (la cual va desde una longitud de onda de 400 hasta 760 nm donde $1 \text{ nm}=10^{-9} \text{ m}$) es de menor energía que la de rayos X (que van desde 0.1 hasta 10 nm, se puede ver claramente mediante la relación de la energía de un fotón $E=h\nu=hc/\lambda$ a menor λ mayor E y que por lo tanto los rayos X son varios órdenes de magnitud más energéticos). En el análisis de difracción de rayos X una muestra (generalmente en polvo, en película o en un pequeño cristal) se bombardea mediante rayos X los cuales son del orden de magnitud de las distancias entre átomos (distancia de enlaces) que es del orden del Angstrom ($1 \text{ Angstrom}=0.1 \text{ nm}=10^{-10} \text{ m}$) la cual es una de las dos condiciones que se necesitan para que haya difracción de rayos X (ver más adelante). Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, cuando la radiación X atraviesa una muestra de materia, el vector eléctrico de la radiación interactúa con los electrones de los átomos de la materia para producir difusión. Cuando los rayos X son difundidos por el entorno ordenado de un cristal, hay interferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados porque las distancias entre los centros de difusión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación dando resultado a la difracción.

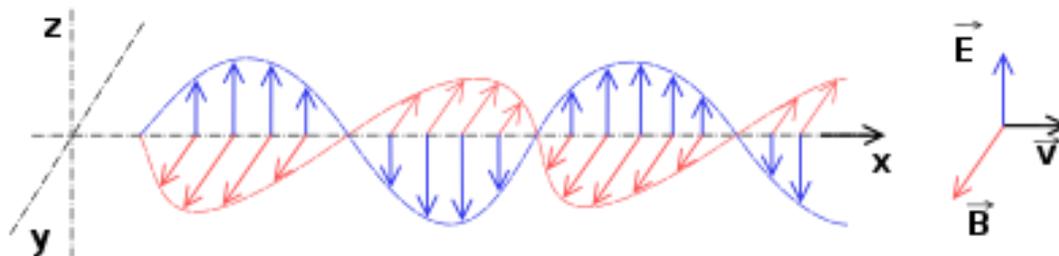


Figura A1.– Onda electromagnética. Se puede apreciar como los componentes oscilantes eléctrico y magnético de la onda electromagnética son perpendiculares entre si y viajan en la misma dirección de propagación.

Ley de Bragg

Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal, formando un ángulo θ , una porción del haz es difundida por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es difundida, y la que queda pasa a la tercera capa (ver Figura A2), y así sucesivamente. El efecto acumulativo de esta difusión producida por los centros con separaciones regulares del cristal es la difracción del haz, de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red de reflexión. Los requisitos para la difracción de rayos X son: 1) que la separación entre las capas de átomos sea aproximadamente la misma que la longitud de onda de la radiación y 2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

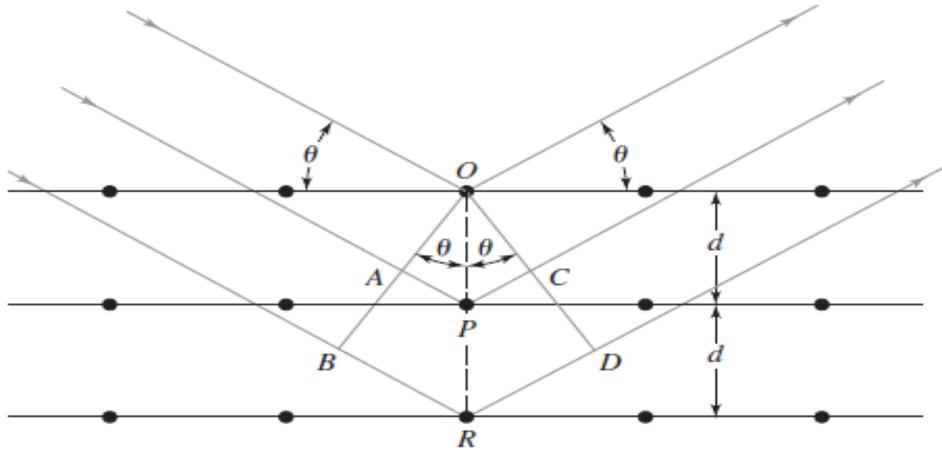


Figura A2.– Difracción de rayos X por un cristal.

En 1912, W. L. Bragg estudió la difracción de rayos X por medio de cristales como se muestra en la Figura A2. En este caso, un haz angosto de radiación choca contra la superficie del cristal a un ángulo θ ; la difusión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O , P y R . De la Figura A2 tenemos que si la distancia:

$$AP = PC = n\lambda \quad \text{Ec. A1}$$

Donde “n” es un número entero, la radiación difundida está en fase en OCD , y el cristal parecerá reflejar la radiación X. Pero:

$$AP = PC = 2d \sin \theta \quad \text{Ec. A2}$$

Donde “d” es la distancia entre planos del cristal. Por consiguiente, las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz a un ángulo θ son:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Ec. A3}$$

La ecuación A3 es la *ecuación de Bragg* y es fundamental para el estudio de difracción. Ya que n , λ y θ son conocidos generalmente se puede conocer la distancia interplanar de una manera muy sencilla.

Hay que señalar que los rayos X parecen ser reflejados por el cristal solo si el ángulo de incidencia cumple con la condición:

$$\sin \theta = n\lambda / (2d) \quad \text{Ec. A4}$$

En todos los demás ángulos se producen interferencias destructivas que es lo que no deseamos al momento de sintetizar un nuevo material cristalino [63].

A.1.2.– ANÁLISIS TERMO–GRAVIMÉTRICO

Las técnicas de análisis térmico se basan en medir una propiedad física de una sustancia en función de la temperatura. Generalmente la sustancia se somete a un programa de temperatura. Hay más de una docena de métodos térmicos, pero nos basaremos en el más común *i.e.*, el análisis termogravimétrico.

En un análisis termo–gravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada (generalmente oxígeno, aire o nitrógeno) en función de la temperatura o del tiempo en que aumenta su temperatura (por lo general, en forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina: termograma o curva de descomposición térmica.

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termo–gravimetría constan de: 1) una microbalanza sensible, también llamada termo–balanza; 2) un horno, 3) un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (argón, nitrógeno, *etc.*) o, algunas veces, reactiva (oxígeno, metano, *etc.*) y 4) un sistema computarizado para el control del instrumento y la adquisición y el proceso de los datos (un programa). Además, existe la opción común de añadir un sistema para sustituir el gas de purga en aquellos casos en los que este gas se tiene que cambiar durante el experimento.

Con el análisis termo-gravimétrico se puede obtener información como la composición química del material, la estabilidad e inestabilidad térmica del mismo, además, se pueden deducir posibles mecanismos de reacción para sustancias poliméricas, etc. [64].

A.1.3.– ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE TRANSFORMADA DE FOURIER

La espectrometría infrarroja se basa en el principio de la absorción de luz infrarroja (la cual se divide en 3 regiones infrarrojo lejano, medio y cercano) por especies moleculares que tienen su frecuencia de excitación vibracional correspondiente a la longitud de onda del infrarrojo, absorbiendo parte de esta longitud y transmitiendo solo una parte de la luz total incidente al inicio. Sin embargo, existe una región del infrarrojo que es de suma importancia para determinar grupos funcionales y moléculas que presentan actividad en el infrarrojo, las cuales tienen su frecuencia de excitación vibracional en un intervalo relativamente corto (comparado con el intervalo total de las 3 regiones del infrarrojo, ver Tabla A1). Esta luz es de la misma naturaleza de los rayos X, y la luz visible descritas anteriormente sólo que su longitud de onda es aún más grande (es de menor energía) la cual incita o puede producir sólo cambios vibracionales y no transiciones electrónicas o rupturas de enlaces (ver Tabla A2).

Tabla A1.– Regiones del Infrarrojo. Regiones del Infrarrojo y sus parámetros energéticos asociados.

Región	Longitud de onda (μm)	Numero de onda (cm^{-1})	Frecuencia (Hz)
Cercano	0.78–2.5	12800–4000	3×10^{14} – 1.2×10^{14}
Medio	2.5–50	4000–200	1.2×10^{14} – 6.0×10^{12}
Lejano	50–1000	200–10	6.0×10^{12} – 3.0×10^{11}
Más utilizada	2.5–15	4000–670	1.2×10^{14} – 2.0×10^{13}

El número de modos vibracionales de una molécula formada por N átomos es $3N-6$ (o $3N-5$ cuando es lineal). Para que una molécula tenga actividad en el infrarrojo debe tener un cambio en el vector del momento dipolar asociado a esa vibración.

Considérese las moléculas más sencillas “X₂” sólo hay una vibración de elongación y no habrá variación del momento dipolar (porque no hay momento dipolar antes o durante la vibración, siempre y cuando los dos átomos sean iguales) y por tanto la vibración no tendrá actividad en el infrarrojo. Así las moléculas H₂, F₂, Cl₂ y N₂ no presentan actividad en el infrarrojo. Sin embargo, el CO que es isoelectrónico con el N₂ si presenta actividad ya que posee un pequeño momento dipolar el cual al elongarse cambia su magnitud lo que resulta en una frecuencia de vibración

característica en el infrarrojo (2143 cm^{-1}). De esta manera es posible obtener información acerca de los grupos funcionales constituyentes en una muestra a analizar. Los números de onda son expresados como cm^{-1} y son fácilmente calculados tomando el recíproco de la longitud de onda en cm. Convertir el número de onda a frecuencia es fácil, se obtienen multiplicando por la velocidad de la luz (expresada en cm/s).

Tabla A2.– Tipos de transiciones en cada región del espectro electromagnético. Comparación entre su frecuencia, longitud de onda y números de onda.

Región del espectro electromagnético	Longitudes de onda para espectroscopias	Intervalo usual de número de onda (cm^{-1})	Tipo de transición cuántica
Rayos X	0.1–100 Å	–	Electrones internos
Ultravioleta/Visible	180–780 nm	5×10^4 – 1.3×10^4	Electrones de enlace
Infrarrojo	0.78–300 μm	1.3×10^4 – 3.3×10^4	Rotación/Vibración moleculares
Microondas	0.75–375 mm	1.3–0.3	Rotaciones moleculares
Radiofrecuencias	0.6–10 m	1.7×10^{-2} – 1×10^{-3}	Espín electrónico y nuclear

La principal razón de elegir números de onda en lugar de longitud de onda es que los primeros son directamente proporcionales a la energía (un mayor número de onda corresponde a una energía más alta). Así de esta manera el infrarrojo vibracional se extiende desde alrededor de 4000 a 670 cm^{-1} . Rango correspondiente a las longitudes de onda de 2.5 a $15\text{ }\mu\text{m}$.

En un experimento infrarrojo los fotones que tienen energías correspondientes a la excitación de ciertas vibraciones moleculares son absorbidos y se reduce la transmitancia para ser comparada con una referencia (ver Figura A3)[56].

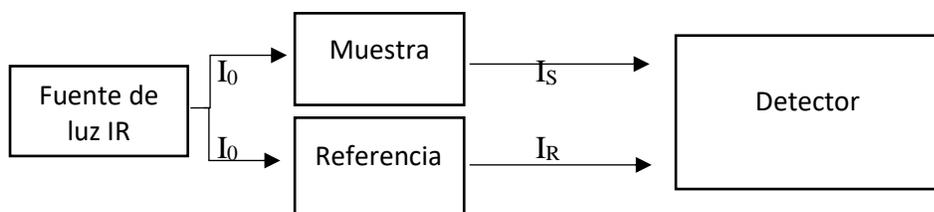


Figura A3.– Experimento infrarrojo. Se compara la luz transmitida por una referencia y la de la muestra. La luz que se absorbe es luz infrarroja característica de cada vibración de las moléculas dentro de la muestra.

A.1.4.– MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN Y DE BARRIDO

La microscopía electrónica es la ciencia y tecnología de utilizar un haz de electrones para formar imágenes de especímenes. La principal ventaja de usar electrones en vez de luz para formar

imágenes, es que los electrones proporcionan un incremento de varios órdenes de magnitud en lo que respecta al poder de resolución (es decir, la capacidad de distinguir un fino detalle). El poder de resolución de un microscopio óptico moderno es, a lo mucho 200 nm, mientras que el de un microscopio electrónico de transmisión es de aproximadamente 0.2 nm, y el de un microscopio electrónico de barrido es de aproximadamente 3 nm para instrumentos especialmente diseñados (ver Tabla A3). El deseo de resolver cada vez un detalle más fino de la estructura de la materia, los llevo a desarrollar la microscopia electrónica entre 1930–1940. La microscopia electrónica tiene una amplia gama de aplicaciones, incluyendo biología, medicina y ciencia de materiales. Ejemplos de aplicación en ciencias de materiales incluyen la identificación de estructura y determinación del arreglo cristalino de la estructura de materiales como catalizadores y arcillas aniónicas, determinación de estructura de materiales compuestos, películas delgadas y cerámicos.

Existen dos microscopios electrónicos básicos y fundamentales, el SEM y el TEM, los cuales producen unas imágenes únicas en comparación con el microscopio óptico. La Tabla A3 proporciona y compara información como uso general, fuente de iluminación, mejor resolución, rango de magnificación, profundidad de campo, tipo de lentes y lugar de formación de la imagen. El poder de resolución de un microscopio óptico se limita a la formula

$$PR=0.5\lambda$$

Ec. A5

Y como la longitud de onda (λ) de la luz visible oscila entre 400 y 760 nm se espera que el máximo poder de resolución de un microscopio de óptico sea 200 nm. Por otra parte, el poder de resolución de un microscopio electrónico viene dado por la ecuación de Abbe la cual establece:

$$PR=0.61\lambda N.A.$$

Ec. A6

donde “N.A.” es el número de apertura y es igual a $n \sin \alpha$ donde “n” es el índice de refracción del medio (generalmente 1 para el vacío de un microscopio electrónico) y “ α ” es el ángulo medio de aceptación de los lentes (se forma en el eje del lente por el haz de electrones incidente y la apertura utilizada para filtrar el haz). De estas ecuaciones se puede ver que los electrones tienen asociados una longitud de onda más corta que es directamente proporcional a su velocidad (voltaje de aceleración). Esto es, a mayor voltaje de aceleración, menor longitud de onda y por tanto mayor poder de resolución.

Tabla A3.– Comparación de características seleccionadas en un microscopio óptico y los electrónicos (TEM y SEM).

Característica	Microscopio Óptico	TEM	SEM
Uso general	Superficie morfológica y secciones (1–40 μm)	Secciones de (40–150 nm) o pequeñas partículas en membranas delgadas	Superficie morfológica
Fuente de iluminación	Luz visible	Electrones de alta velocidad	Electrones de alta velocidad
Mejor resolución	200 nm	0.2 nm	3–6 nm
Rango de magnificación	10–1000 veces	500–500000 veces	20–150000 veces
Profundidad de campo	0.002–0.05 nm (N.A. 1.5)	0.004–0.006 mm (N.A. 10^{-3})	0.003–1 mm
Tipo de lentes	Vidrio	Electromagnético	Electromagnético
Lugar de formación de la imagen	En el ojo por lentes	En una placa fosforescente por los lentes	En un tubo de rayos catódicos por un dispositivo de barrido

La producción del haz de electrones de un SEM o TEM tiene lugar en una cámara denominada la cámara del cañón. Existen 3 tipos de fuentes de electrones que son: a) filamento de tungsteno, cristal de hexaboruro de lantano (LaB_6), y cristales (de tungsteno) de emisión de campo. Los primeros dos funcionan mediante un mecanismo denominado “emisión termoiónica” la cual consiste en calentar el filamento o el cristal lentamente (hasta llegar a un punto denominado punto de saturación en el cual la corriente del haz es máxima y al seguir aumentando la temperatura del filamento o el cristal no se obtiene más corriente eléctrica en el haz, ya que el calentarlo súbitamente puede quemar el filamento o el cristal. Se produce una nube de electrones en la punta del mismo y mediante una apertura y corza (capa Wehnelt) con un voltaje positivo relativo al haz (ánodo) los electrones se aceleran en dirección del vector formado entre el origen del haz y la apertura en la capa Wehnelt. El tercer tipo (emisión de campo) se basa en un principio físico denominado emisión de campo, en el cual, en un alto vacío los electrones son vaciados físicamente en una muy fina y curvada punta de tungsteno con un voltaje de campo aplicado. La diferencia

entre ellas es la calidad del haz de electrones, el tiempo de vida del cañón, y el costo de cada una de ellas, siendo mucho mejor y más cara la de emisión de campo.

Lentes de electrones: después de que los electrones se generan en la cámara del cañón y que pasan por el ánodo, el haz es controlado mediante lentes electro-magnéticas ya que sus propiedades dependen de la corriente que pase a través de ellos. Un lente electromagnético puede ser hecho enrollando alrededor de un núcleo abierto un alambre encapsulado y protegido por una cobertura llamada *shroud*. El haz de electrones pasa a través del centro abierto y es enfocado y deflectado por las líneas de fuerza magnética. Este tipo de lente es primitivo y relativamente débil, para construir un lente más fuerte es necesario enrollar el *shroud* alrededor y dibujándolo en el centro dejando una brecha muy estrecha. Este diseño concentra todas las líneas de fuerza en una brecha, creando un lente muy poderoso. Tales lentes son llamados piezas polares. Este electroimán es controlado o enfocado por la variación de la corriente que pasa a través de él, usualmente lo controla un dispositivo en el microscopio mismo.

Las aperturas son usadas en conjunción con los lentes electromagnéticos en los microscopios electrónicos. Una apertura es una pieza de metal con un pequeño agujero, típicamente de 30 a 1000 μm de diámetro (dependiendo de su localización y su función específica). Su principal uso es mermar el diámetro del haz de electrones o para eliminar electrones extraviados o ampliamente dispersados. Las aperturas tienen muchos efectos secundarios de suma importancia (una de las más importantes es la mejora de la calidad de la imagen en las imágenes de campo oscuro).

Los lentes electromagnéticos también tienen defectos. Estos defectos limitan la resolución de los microscopios electrónicos. Un defecto de los lentes es el astigmatismo, el cual es definido como un defecto de la simetría del lente que resulta en fuerzas diferentes de los lentes en dos direcciones en ángulos rectos. Es decir, el campo de empuje de los lentes no es uniforme. Afortunadamente el astigmatismo puede corregirse (con el uso de los dedos de Fresnel o añadiendo de fábrica una bobina estigmadora llamado estigmatadores octapolos, los cuales están asociados a uno o más lentes), y no es la mayor limitante de la resolución de un microscopio electrónico.

Otro tipo de defecto es la aberración esférica, siendo esta última una de las mayores limitantes del poder de resolución de un microscopio electrónico. Con este defecto los electrones periféricos son deflectados más que los electrones cercanos al centro (debido a la cercanía con el lente

deflector y por eso la importancia de un haz uniforme en la cámara del cañón de electrones y el tipo de cañón). La aberración esférica puede ser descrita por la ecuación:

$$d_s = 0.5C_s\alpha^3 \quad \text{Ec. A7}$$

donde d_s es la aberración esférica, C_s es el coeficiente de aberración esférica que está directamente relacionado con el voltaje de aceleración y la longitud focal de los lentes y α el ángulo de apertura. El último tipo de defecto que poseen estos lentes es la aberración cromática. Esta se debe a la diferencia de energía (velocidad y longitud de onda) de los electrones que resultan luego de ser sometidos a los lentes electromagnéticos. Las diferentes velocidades de los electrones tienden a enfocar de manera no uniforme. La aberración cromática está definida por la ecuación:

$$d_c = (\Delta E/E)C_c\alpha \quad \text{Ec. A8}$$

donde d_c es la aberración cromática, $\Delta E/E$ es la variación fraccional en el voltaje del haz de electrones, C_c es el coeficiente de aberración cromática, el cual está directamente relacionado con la longitud focal de los lentes.

TEM

El microscopio electrónico de transmisión produce imágenes transmitidas de un espécimen delgado, magnificada desde 100 a aproximadamente 500000 veces, y con un poder de resolución de aproximadamente 2 nm. Para producir una imagen estándar de campo brillante de un TEM, el haz de electrones debe ser capaz de penetrar la muestra, con muchos electrones siendo transmitidos a través de él. La calidad de la imagen en un TEM depende no solo de la experiencia del operador, sino también en la calidad de la preparación del espécimen.

Los principios fundamentales de óptica se aplican al proceso de formación de imagen de un TEM. En la primera mitad del siglo XX, De Broglie demostró la naturaleza ondulatoria de la materia (dualidad onda-partícula) según su ecuación, la cual establece que:

$$\lambda = h/mv \quad \text{Ec. A9}$$

donde h es la constante de Planck, m la masa de una partícula, v es la velocidad de la misma. De esta ecuación es fácil ver que la longitud de onda de una partícula o un haz de partículas puede disminuir al incrementar la velocidad de las mismas. De la ecuación de Abbe mencionada

anteriormente $PR=0.61\lambda N.A.$, y de la ecuación de De Broglie, se puede observar que el poder de resolución además de ser limitado por las aberraciones, es limitado por la longitud de onda de la fuente de energía usada para construir imágenes magnificadas y que su longitud de onda está relacionada con la masa y velocidad de la fuente.

En la Tabla A4 se muestra una comparación del voltaje de aceleración (velocidad) de los electrones su longitud de onda asociada a ese voltaje de aceleración y el poder de resolución de un TEM. En la actualidad debido a la aberración de los lentes, específicamente a la aberración esférica, el microscopio electrónico da unas 1000 veces la mejora en poder de resolución sobre el microscopio óptico, no la diferencia teórica de 100000. Específicamente la aberración esférica varía con el cubo del ángulo de apertura (Ec. A7) y la aberración cromática linealmente con el ángulo de apertura (Ec. A8). Así ambas aberraciones limitan el poder de resolución de un TEM. La aberración cromática depende fuertemente del espesor del espécimen, el cual depende directamente del procedimiento de preparación del mismo. En un espécimen grueso, muchas colisiones inelásticas resultan en electrones de muchos diferentes niveles de energía perdida, que contribuyen a la pérdida de resolución (debido a la aberración cromática).

Los lentes magnifican las imágenes de los especímenes doblando las ondas a medida que pasan a través del lente. El TEM usa dos tipos de imágenes, reales y virtuales. Cada tipo puede ser utilizada en la construcción de la imagen final.

Tabla A4.– Comparación entre el voltaje de aceleración, la longitud de onda y el poder de resolución de un microscopio electrónico de transmisión.

Voltaje de aceleración (V)	Longitud de onda (nm)	Resolución (nm)
20,000	0.0087	0.44
40,000	0.0061	0.31
60,000	0.0050	0.25
80,000	0.0043	0.21
100,000	0.0039	0.19
1,000,000	0.00087	0.10

Las imágenes reales tienen dos características básicas: son magnificadas e invertidas. La magnitud de la magnificación es calculada mediante un cociente entre dos vectores de posición v y u (v/u) que se forman en el eje del plano. El primero es la distancia del lente a donde converge el haz de electrones y la segunda es la distancia que existe entre el objeto (especimen) y el lente.

En contraste con las imágenes reales, en las imágenes virtuales, los rayos de las imágenes divergen y estas imágenes forman una imagen magnificada y no invertida.

Un microscopio electrónico de transmisión consta del cañón de electrones un par de lentes condensadores, el diafragma condensador, un lente objetivo, un diafragma de contraste, un portaobjetos, un lente de difracción, un lente intermedio y uno o un par de lentes proyectores, el diafragma de difracción, el binocular y la pantalla fluorescente (ver Figura A5).

Como el haz de electrones interactúa con el espécimen un número de señales útiles en la formación de la imagen del TEM son generadas. Varias interacciones importantes que contribuyen a la formación de la imagen del TEM ocurren: absorción, difracción, dispersión elástica e inelástica. Los electrones son absorbidos dentro de porciones del espécimen gruesas o en áreas que tengan elementos con un alto número atómico. En general, la absorción por el espécimen no contribuye significativamente al contraste de la imagen en el TEM, opuesto al microscopio de luz, en el cual, a mayor absorción, mayor es la contribución al contraste de la imagen.

Los electrones dispersados elásticamente (ver Figura A4) se producen cuando los electrones del haz interactúan con los núcleos de átomos del espécimen. Los electrones se someten a una gran desviación de su trayectoria, pero sin o con poca pérdida de energía.

Los electrones dispersados inelásticamente (ver Figura A4) se producen cuando los electrones del haz interactúan con electrones de átomos del espécimen. Estos electrones se caracterizan por la gran pérdida de energía y sólo una ligera desviación. Estos electrones son particularmente importantes para imágenes de muestras con átomos de bajo número atómico. Ellos pueden contribuir a la aberración cromática por que pierden energía y contraste de fase. Junto con la imagen típica de un espécimen en un TEM, un patrón de difracción es formado en el punto focal del plano focal trasero (que se localiza entre el lente y el punto donde convergen los rayos en una imagen real) de cada lente de imagen.

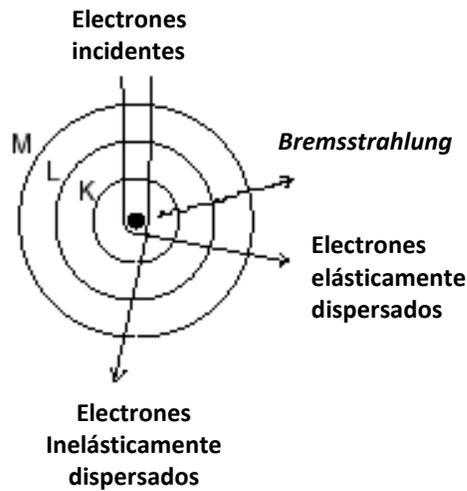


Figura A4.– Interacciones haz–especimen. En la parte superior se puede apreciar los electrones incidentes, del lado derecho los electrones dispersados elásticamente y abajo los electrones dispersados inelásticamente además de la energía perdida.

Alterando la corriente en el lente de difracción uno puede ver su imagen en el plano focal trasero del lente objetivo, ejemplo de la imagen típica de campo brillante. Este patrón de difracción es formado por el corrimiento elástico del haz de electrones por los átomos en el espécimen. Tal patrón está acorde con la relación de William Brag y su ecuación (Ec. A3) y se puede determinar la estructura cristalina. Si un área del espécimen es de naturaleza cristalina la dispersión aparecerá de manera regular, dando un patrón de puntos finos. Si el área seleccionada es policristalina los puntos serán distribuidos para producir líneas finas. Si un área es amorfa, el patrón será uno de muchos anillos difusos. El patrón de puntos o anillos finos contiene información sobre las distancias entre los átomos así puede usarse para determinar el arreglo de los átomos. A esta técnica se le llama difracción de electrones de área seleccionada (SAED por sus siglas en inglés).

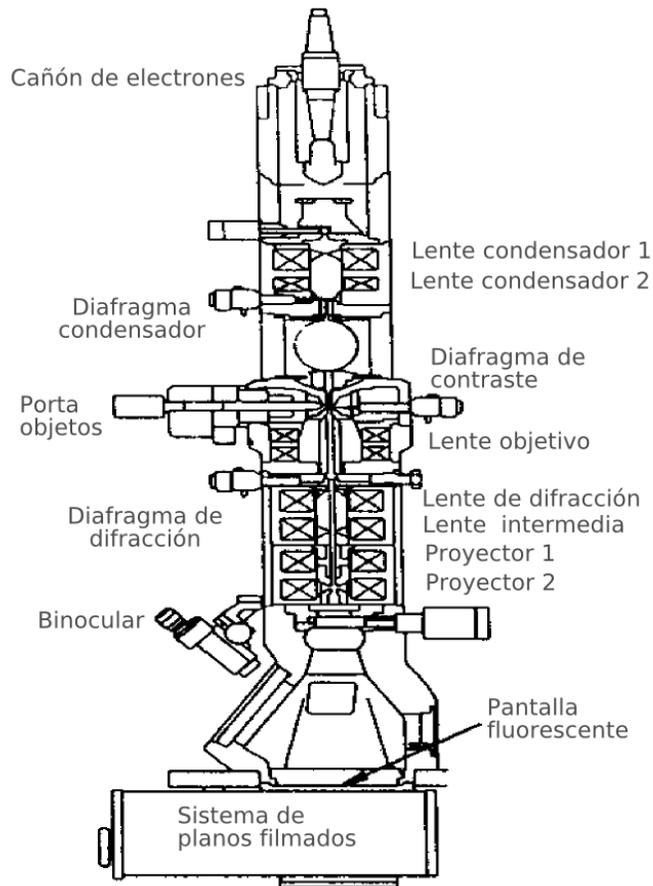


Figura A5.– Anatomía de un TEM. Se muestran el cañón de electrones, los lentes condensadores, el diafragma condensador, diafragma de contraste, el portaobjetos, el lente objetivo, el de difracción, el intermedio, y los dos proyectores. Además del diafragma de difracción, el binocular y la pantalla fluorescente.

SEM

El microscopio electrónico de barrido tiene una gran profundidad de campo (es decir la cantidad de una muestra fina que puede ser enfocada en una vez), la cual puede ser unas cuatrocientas veces mayor que un microscopio de luz. La información total contenida en una imagen de un SEM, puede ser mucho mayor por su gran profundidad de campo. El SEM también tiene un poder de resolución mucho mayor que un microscopio de luz; así, muestras pueden ser examinadas en una magnificación mucho más grande que en un microscopio de luz con alta calidad. Su rango de magnificación regularmente oscila entre 10X y 100,000X. Además, muchas técnicas de preparación de un SEM son mucho más fáciles que para un TEM porque la superficie de toda la muestra es examinada y no se requiere seccionarla como en el TEM. Todas esas ventajas han hecho al SEM un instrumento de elección para una amplia variedad de aplicaciones.

Un diagrama básico de un SEM se muestra en la Figura A6. En la parte superior, se puede apreciar el cañón de electrones que produce un haz de electrones con cierto voltaje de aceleración determinado por el operador que es atraído a través del ánodo y condensado por los lentes condensadores y entonces es enfocado en un punto muy fino en el espécimen. Un conjunto de pequeñas bobinas de alambre denominadas bobinas de exploración (o bobinas de escaneo), son localizadas dentro o ligeramente arriba del lente objetivo. Las bobinas son energizadas por un voltaje variable producido por el generador de barrido y crea un campo magnético que defleca el haz de electrones hacia atrás y delante de manera controlada en un patrón denominado *raster*. Este *raster* es muy similar al *raster* del receptor de televisión.

El voltaje variable del generador de barrido también es aplicado a un conjunto de bobinas de deflección alrededor del cuello del tubo de rayos catódicos (CRT, por sus siglas en inglés, mostrado en la parte inferior derecha de la imagen). El campo magnético de estas bobinas causa la deflección de un punto de luz hacia atrás y adelante del CRT. El patrón de deflección del haz de electrones en la muestra es exactamente el mismo patrón de deflección del punto de luz mostrado en el CRT.

Cuando el haz de electrones golpea la muestra, una serie de interacciones complejas tienen lugar, resultando en la producción de electrones secundarios de la muestra, los cuales son colectados por el detector, convirtiéndolos en voltaje para posterior amplificación. El voltaje de amplificación es entonces aplicado a la red del CRT y modula o cambia la intensidad del punto de luz en la superficie. Por ejemplo, si en un instante dado el haz está proyectándose en la superficie de una muestra, un gran número de electrones secundarios serán detectados, causando un gran voltaje en el detector que resulta un punto brillante en la superficie del CRT. Ahora, si el haz de electrones se mueve a una depresión de la muestra, menos electrones secundarios serán detectados y un voltaje menor llegará al detector, resultando en un punto más oscuro en la superficie del CRT. La imagen de un SEM consiste así en miles de puntos de intensidad variable en la superficie de un CRT que corresponde a la topografía de la muestra [65].

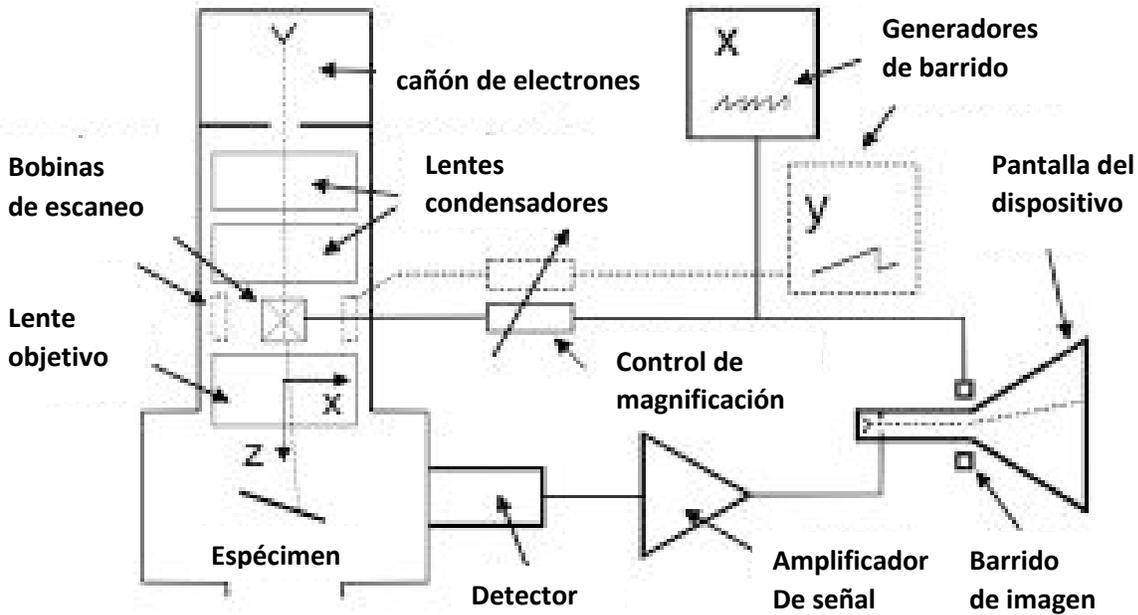


Figura A6.– Esquema de los componentes de un microscopio electrónico de barrido. Se muestran sus partes, cañón de electrones, lentes condensadoras, las bobinas de escaneo y el generador de barrido, el lente objetivo, el control de la magnificación, el detector, el amplificador y el tubo de rayos catódicos donde se muestra la imagen escaneada.

A.1.5.– ESPECTROSCOPIA DE RAYOS-X POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA

Los rayos X son producidos en todos los microscopios electrónicos (SEM, TEM y STEM) debido a las interacciones haz-espécimen. La detección y el análisis de rayos X permiten la determinación de la cantidad y distribución de los elementos en la muestra. Los rayos X son producidos en toda el área de interacción haz-espécimen, además de producirse electrones secundarios, electrones retrodispersados y electrones Auger. Sin embargo, los rayos X son fotones, más bien que electrones y tienen mucho menos probabilidad de perder su energía debido a la dispersión inelástica. La profundidad de escape de los rayos X es esencialmente la misma que la del área entera de interacción haz-espécimen. El límite de detección del análisis de rayos X es de partes por mil, contrario a otras técnicas analíticas como absorción atómica la cual tiene los límites de detección de partes por millón o mejor. Un valor típico de concentración de un elemento dado que puede ser detectado en un SEM es de 0.08% en peso y para una sección delgada de un TEM es de 0.004% en peso. El incremento en la sensibilidad con una sección delgada es debido a la menor absorción de rayos X y el decremento de la producción de rayos X de fondo (secundarios).

Rayos-X característicos

Rayos X son resultado de la dispersión inelástica. Un sitio vacante en un orbital en una capa interior es llenada por un electrón de una capa de mayor energía. La diferencia de energía entre las capas puede ser emitida en forma de un rayo X. La energía y longitud de onda del rayo X están correlacionados por la ecuación:

$$\lambda = 1239.8/E \quad \text{Ec. A10}$$

donde “ λ ” y “E” tienen unidades de nm y eV, respectivamente.

Cada rayo X producido tiene es nombrado de acuerdo a la capa (K, L, M, N...) en la cual el sitio vacante fue creada y en el número del orbital que el electrón salta para ocupar el sitio vacante es denotado por α , β , γ , *etc.* Así si un electrón llena un sitio vacante en la capa K saltando de L a K un rayo X “ K_α ” es producido. Si un electrón llena un sitio vacante en la misma capa saltando de una capa M a la K entonces se produce un rayo X “ K_β ”. Elementos más pesados contienen más número de transiciones, sin embargo, en la práctica solo unas cuantas son comúnmente utilizadas en el análisis elemental.

A.1.6.– ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS-X

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS, por sus siglas en inglés) es una técnica espectroscópica que mide la energía cinética de los electrones que son fotoemitidos desde un orbital de un átomo dentro de un material dado cuando este último es irradiado con un haz de rayos-X. Es una técnica de caracterización superficial de sólidos, ya que su poder de penetración, típicamente entre 1 y 3 nm. Esta técnica fue desarrollada en 1950 y desde entonces se utiliza en el estudio y caracterización de muchos sistemas catalíticos, electrónicos, electroquímicos, entre otros (Moulder et al., 1992) [66]. Su principio de operación se basa en el hecho de que cuando una muestra sólida es irradiada con un haz monocromático de rayos-X se puede dar lugar al proceso de emisión de fotoelectrones (Figura A7). La forma más sencilla de este proceso es a través de la remoción un e^- de la capa de valencia o de una capa interna de un átomo y sólo una fracción de esos electrones excitados abandona la muestra (ya que estos pueden ser absorbidos de nuevo por el mismo material) y pasa al vacío generado en el interior del equipo (Moulder et al., 1992) [66]. La energía cinética de los electrones fotoemitidos elásticamente viene dada por la ecuación del efecto fotoeléctrico:

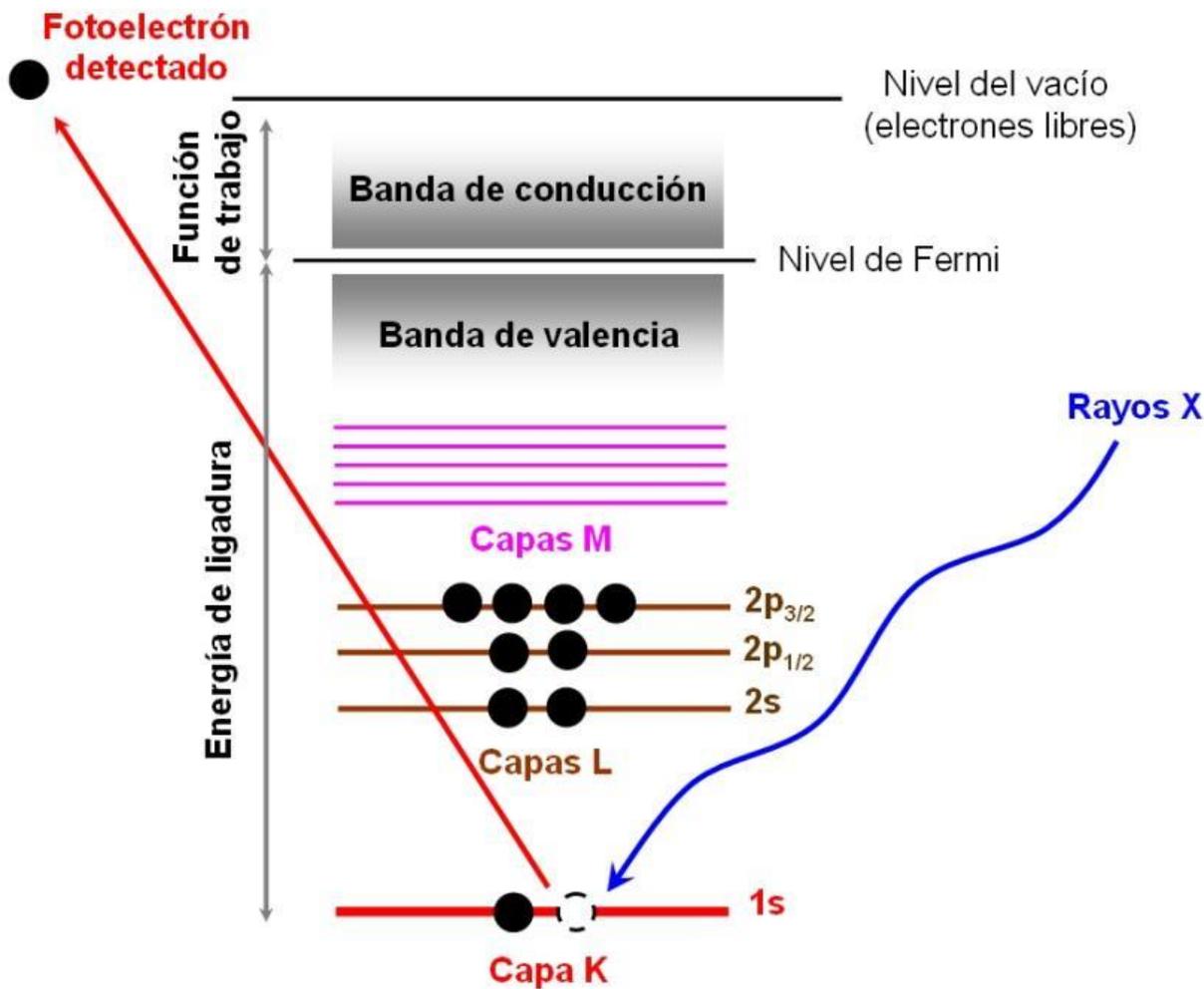


Figura A7.– Esquema representativo del proceso de fotoemisión.

$$E_k = h\nu - E_B - \phi \quad \text{Ec. A11}$$

donde “ E_k ” es la energía cinética del electrón emitido, “ $h\nu$ ” es la energía de la fuente de rayos-X, E_B es la energía del enlace del electrón excitado relativo al nivel de Fermi y ϕ es la función de trabajo la cual depende fundamentalmente del espectrómetro y del material analizado. Para un determinado elemento con un estado de oxidación definido, se encuentran electrones que están enlazados con distinta fuerza (E_B , también llamada energía de enlace) que depende del tipo de orbital en cuestión y del nivel energético en el que se encuentre. Por lo que mediante esta técnica podemos obtener información tanto de la composición elemental, como del estado químico de los átomos en la superficie.

El ancho de energía del pico obtenido en el espectro XPS (ΔE) está definido por el nivel interno del cual se expulsó el electrón (ΔE_n), la fuente de rayos X (ΔE_p) y la resolución del analizador (ΔE_a) ecuación A12. La forma del pico generalmente es una combinación Gaussiana–Lorentziana debido al efecto del instrumento y al comportamiento de la emisión de fotoelectrones, sin embargo, se pueden obtener picos con algunos componentes asimétricos debido a la pérdida de energía en colisiones no elásticas que tengan lugar en el proceso (Moulder et al., 1992).

$$\Delta E = (\Delta E_n^2 + \Delta E_p^2 + \Delta E_a^2)^{0.5} \quad \text{Ec. A12}$$

El detector de energía de los electrones mide la distribución de los electrones emitidos desde la muestra. El equipo posee un detector tipo CMA, el cual consta de dos cilindros concéntricos, cada uno de ellos con un potencial negativo diferente, con una superficie equipotencial media entre ellos. De forma que según la energía de los electrones, estos sufren una mayor o menor deflexión a lo largo de la trayectoria entre los hemisferios. Los electrones de alta energía moviéndose a velocidades relativamente altas chocan con el hemisferio externo, mientras que los electrones de baja energía son desviados y chocan con el hemisferio interno. Esto permite la cuantificación de los electrones de una determinada energía mediante los detectores de electrones situados a tal efecto en la zona de impacto (Moulder et al., 1992).

A.1.7.– ULTRAVIOLETA–VISIBLE

La espectroscopia ultravioleta–visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS), es una técnica de caracterización espectroscópica que proporciona información sobre el entorno electrónico de las especies químicas, siempre que éstas presenten transiciones electrónicas entre niveles moleculares separados por energías dentro de la región UV y/o visible de la radiación electromagnética.

La espectroscopia UV–visible tiene su fundamento físico en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando esta interacciona con la materia en el rango de longitudes de onda entre ~200–800 nm. Estos análisis pueden ser llevados a cabo en muestras líquidas mediante cubetas de algún material transparente a la radiación UV–Vis, o en muestras sólidas en el cual se utiliza la técnica de reflectancia difusa. La reflectancia difusa es la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra. El espectro resultante se suele obtener como un porcentaje de reflectancia frente a la longitud de onda, fijando como 100 % de reflectancia

la obtenida para una muestra de referencia (generalmente algún polvo inorgánico blanco como sulfato de bario) que no absorba luz en el rango de longitudes de onda utilizado. El espectro obtenido tiene una serie de bandas cuya intensidad no tiene una relación directa con la concentración, como sucede en los espectros de absorción en muestras líquidas que obedecen la ley de Lambert–Beer. Estas bandas son resultado de que al barrer un rango de longitudes de onda (la energía de excitación va cambiando) y al tener una transición electrónica a una energía definida, la banda se centrará en un máximo que es resultado del promedio de energías donde suceden estas transiciones.

La importancia del uso de esta técnica, para este caso concreto es que a partir de la obtención de los espectros UV–visible se puede estimar el valor del band–gap de un sólido semiconductor usando la función de Kubelka–Munk:

$$F(R) = ((1-R)^2)/2R = \alpha/s \quad \text{Ec. A13}$$

Como la función de Kubelka–Munk es proporcional al coeficiente de absorción “ α ” y sabiendo que:

$$\alpha = (k(h\nu - E_g)^\eta)/h\nu \quad \text{Ec. A14}$$

Donde “ α ” es el coeficiente de absorción del material, “ k ” es la constante de absorción, “ $h\nu$ ” es la energía del fotón incidente, “ E_g ” es la energía del ancho de banda prohibida (*band gap*) y “ η ” es una constante que depende de la naturaleza de la transición electrónica del material que toma valores de 0.5, 1.5, 2 y 3 dependiendo si la transición es Directa–Permitida, Directa–Prohibida, Indirecta–Permitida o Indirecta–Prohibida (J. Huheey, *et al.*, 1997). Con transición directa queremos decir que para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción se necesita únicamente de un fotón y no de vibraciones o fonones que pudieran proporcionar energía adicional para que las transiciones se lleven a cabo, mientras que con permitida nos referimos a las reglas de selección del espín y Laporte. Podemos despejar y calcular el valor del *band gap* a través de una gráfica de la función de Kubelka–Munk multiplicando por la energía y graficar esto vs. la energía y trazando una línea que intercepte al eje de las abscisas (cuando la función $F(R)=0$) y leyendo este valor es el correspondiente al valor del *band gap* del material (J. Huheey, *et al.*, 1997).

A.1.8.– VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA Y DE BARRIDO LINEAL

De todos los métodos disponibles para el estudio de procesos de electrodo, los métodos de barrido de potencial son probablemente los más ampliamente utilizados, particularmente por los no electroquímicos. Ellos consisten en la aplicación de un continuo potencial variante en el tiempo al electrodo de trabajo. Esto resulta en la ocurrencia de reacciones de oxidación o reducción de especies electroactivas en solución (reacciones farádicas), posiblemente la adsorción de especies de acuerdo al potencial y una corriente capacitiva debido a la carga de la doble capa eléctrica. La corriente observada es por lo tanto diferente de la que hay en el estado estable. La técnica de potencial de barrido es normalmente usada en electrodos estacionarios, pero también puede ser utilizada en electrodos dinámicos. Su principal uso ha sido para diagnosticar mecanismos de reacciones electroquímicas, para la identificación de especies presentes en solución y para el análisis semi-cuantitativo de las velocidades de reacción.

En voltamperometría de barrido lineal el potencial de barrido es hecho solo en una dirección, iniciando en un valor “ E_i ” llegando a un valor “ E_{max} ” y parando en este valor. La dirección del barrido puede ser tanto positiva como negativa, parando en un valor seleccionado “ E_f ” y la velocidad de barrido puede tomar cualquier valor.

En voltamperometría cíclica el potencial comienza en un valor dado E_i y finaliza en un valor dado E_f , pasando por un máximo y un mínimo. Cada vez que el experimento recorre el mismo valor de E_i en la misma dirección de barrido se dice que se ha realizado un ciclo. Estos experimentos pueden ser realizados con el número de ciclos que se desea según el experimento y el criterio del experimentador.

En estos experimentos de barrido de potencial (LSV y CV), además de los parámetros de potencial citados en la Figura A8, la velocidad de barrido “ v ” es un parámetro muy importante como se verá más adelante.

Una corriente faradaica “ I_f ” es debida a la reacción que ocurre en el electrodo, es registrada en la zona del potencial aplicado donde la reacción del electrodo ocurre. Ahí también hay una contribución de la corriente capacitiva “ I_c ” debido a que con el barrido de potencial la carga de la doble capa cambia, esta contribución aumenta con la velocidad de barrido. Así, la corriente total es expresada como:

$$I = I_f + I_c = I_f + C_d(dE/dt) = I_f + vC_d \quad \text{Ec. A15}$$

Así " I_c " es directamente proporcional a " v " y se sabe que " I_f " es directamente proporcional a " $v^{1/2}$ " esto significa que para muy altas velocidades de barrido la corriente capacitiva debe ser substraida con el fin de obtener valores exactos de constantes de velocidad [67].

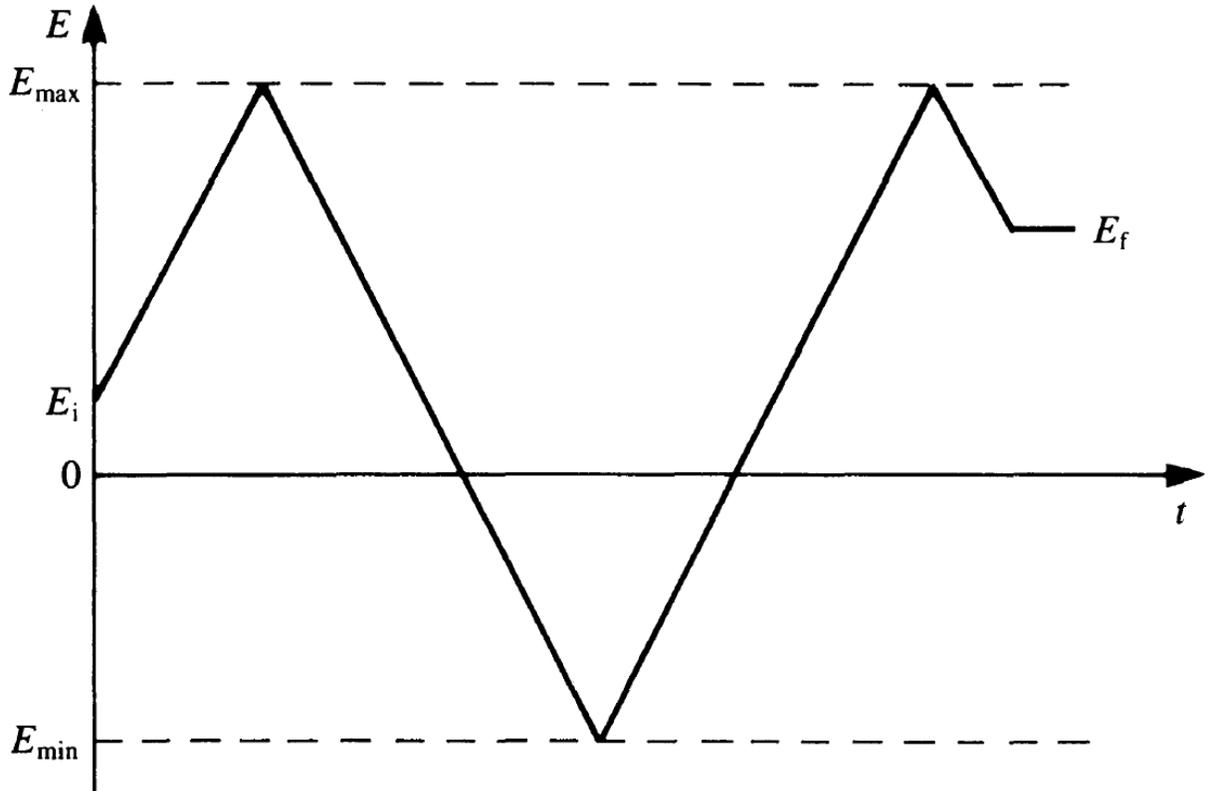


Figura A8.– Variación del potencial aplicado con el tiempo en voltamperometría cíclica. Se muestran el potencial de inicio E_i , el potencial máximo E_{\max} , el potencial mínimo E_{\min} , y el potencial final E_f . Para voltamperometría de barrido lineal solo se toma un segmento recto de esta gráfica.

A.2.– RESULTADOS ADICIONALES DE LOS HIDRÓXIDOS DE DOBLE CAPA

A.2.1.– VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA Y CÁLCULO DE LA CAPACITANCIA DE LA DOBLE CAPA

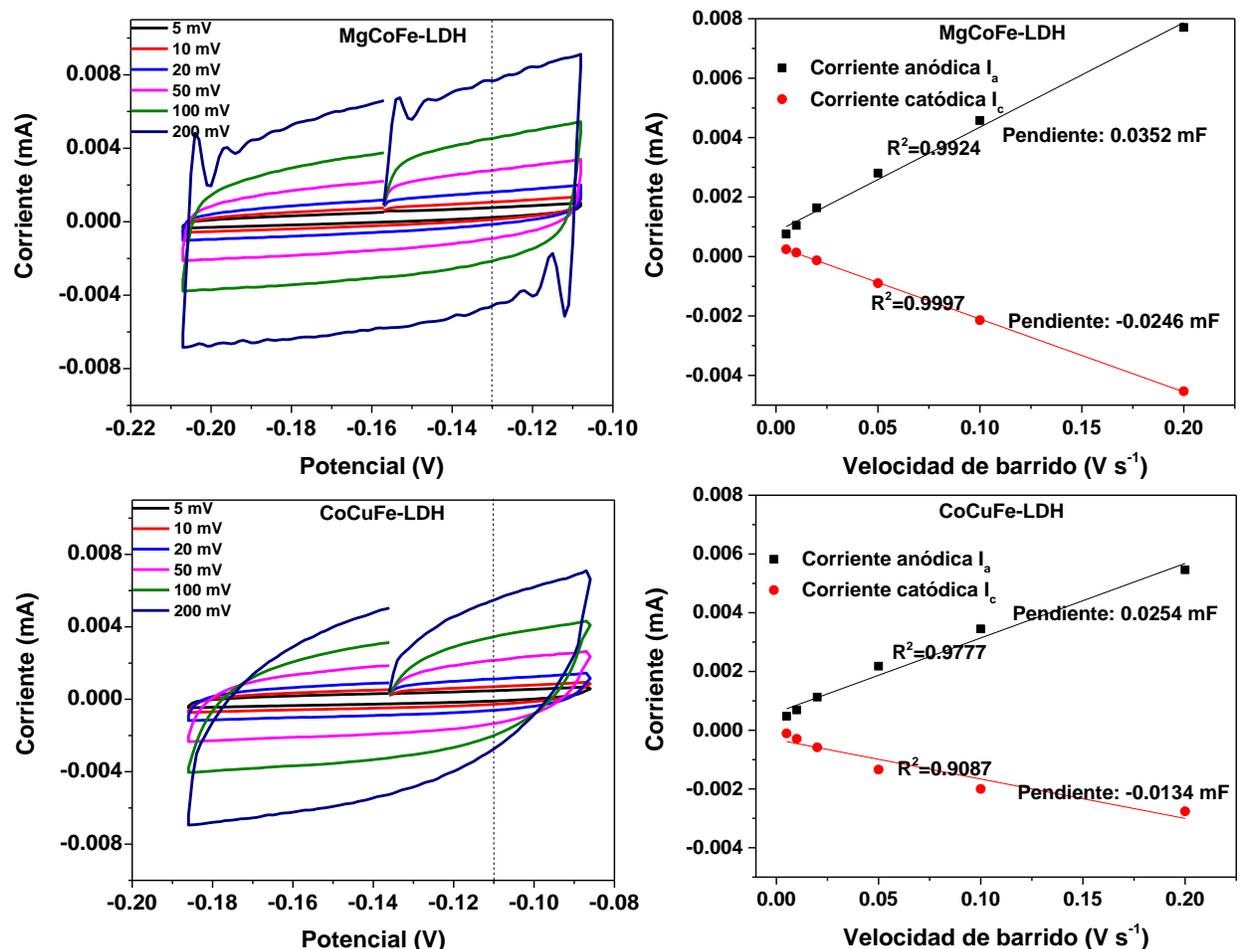


Figura A9.– Voltamperogramas cíclicos y de barrido de los LDHs que contienen MgCoGa y CoCuFe, así como su gráfica corriente vs. velocidad de barrido.

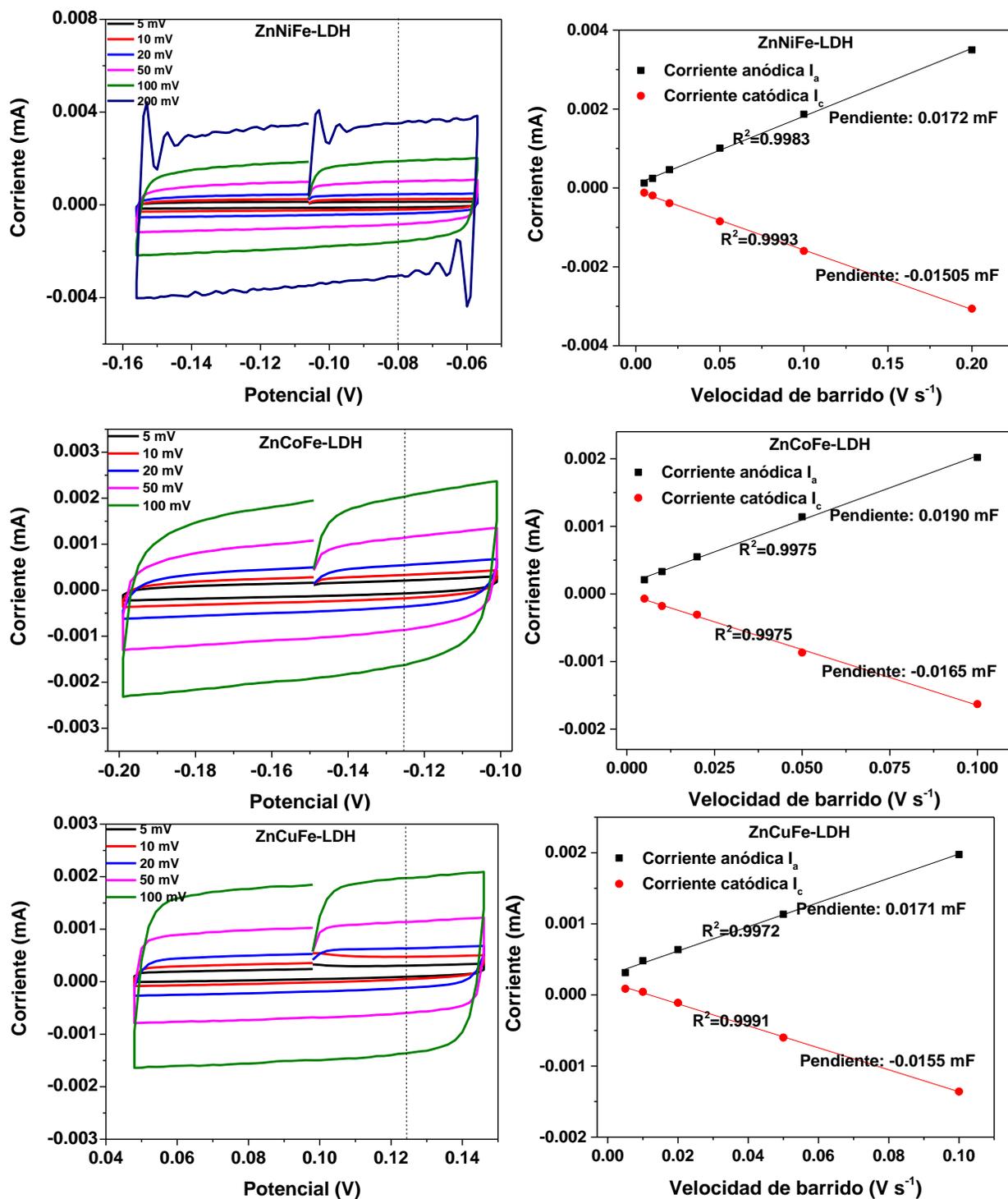


Figura A10.– Voltamperogramas cíclicos y de barrido de los LDHs que contienen ZnNiFe, ZnCoFe y ZnCuFe, así como su gráfica corriente vs. velocidad de barrido.

A.2.2.– ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

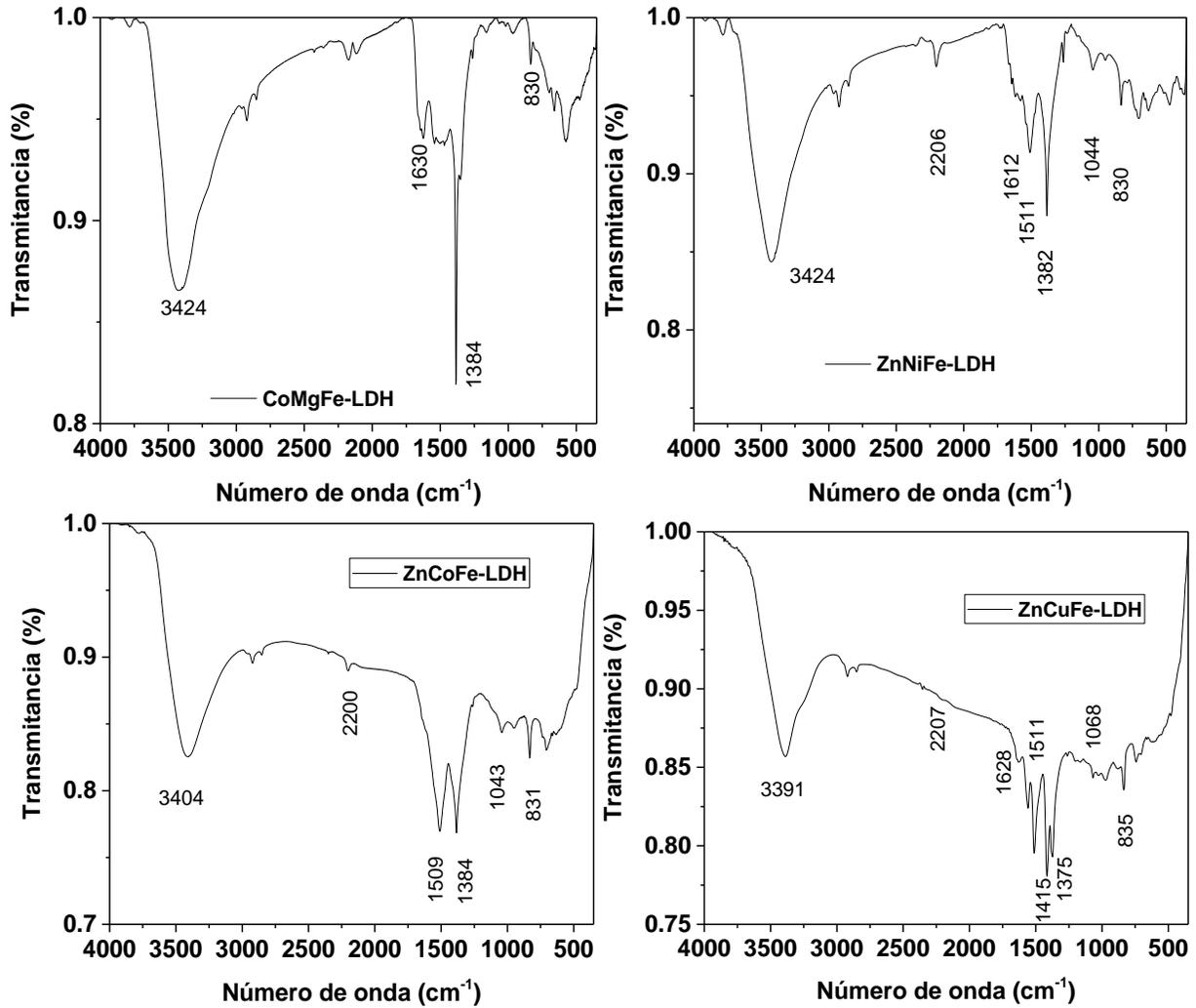


Figura A11.– Espectros de FTIR de los catalizadores a) CoMgFe-LDH y b) ZnNiFe-LDH. c) ZnCoFe-LDH y d) ZnCuFe-LDH.

A.2.3.– ESPECTROSCOPIA DE RAYOS-X POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA

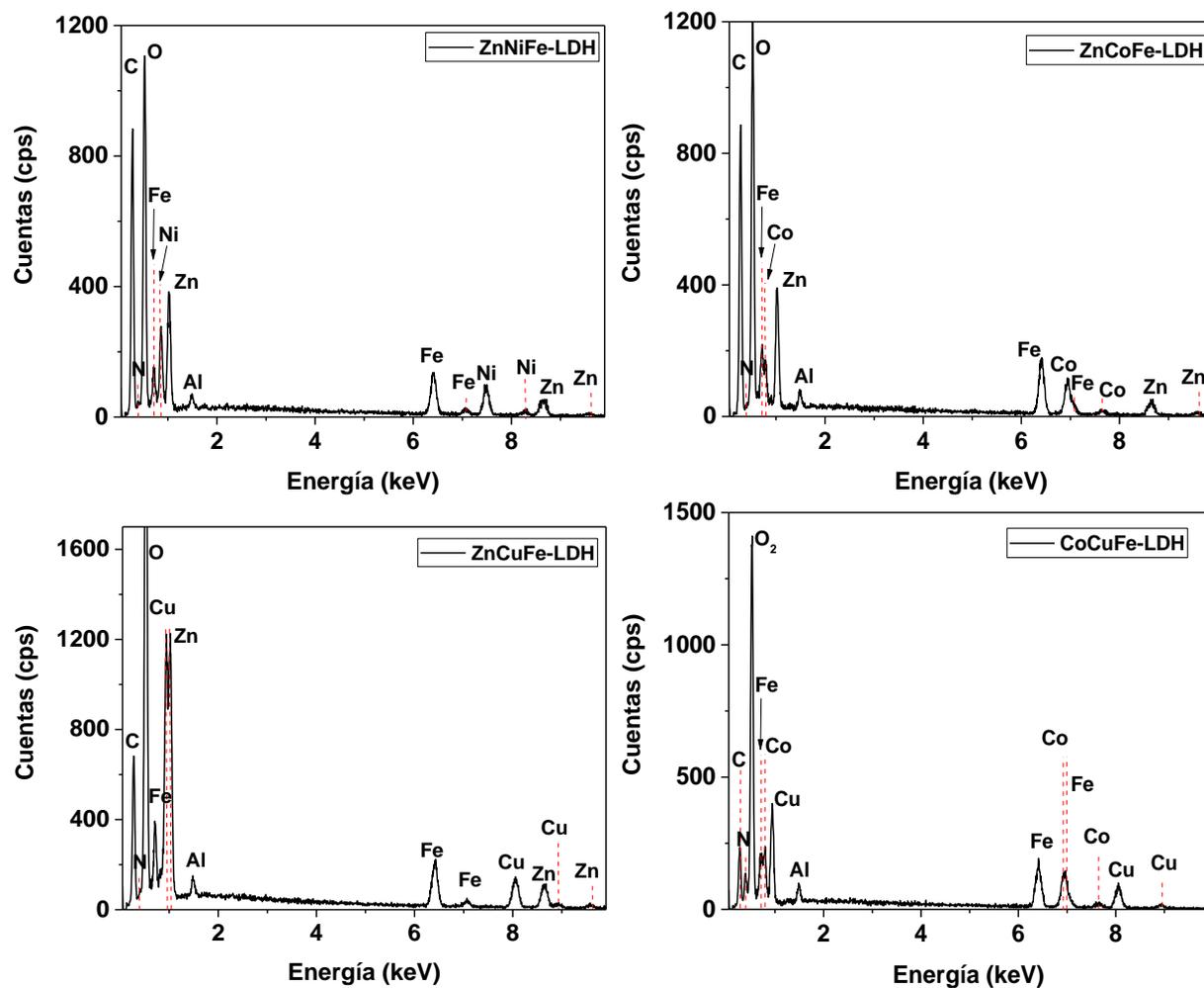


Figura A12.– Espectros de EDS de los catalizadores a) ZnNiFe-LDH. b) ZnCoFe-LDH. c) ZnCuFe-LDH y d) CoCuFe-LDH.

A.2.4.– ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA–VISIBLE

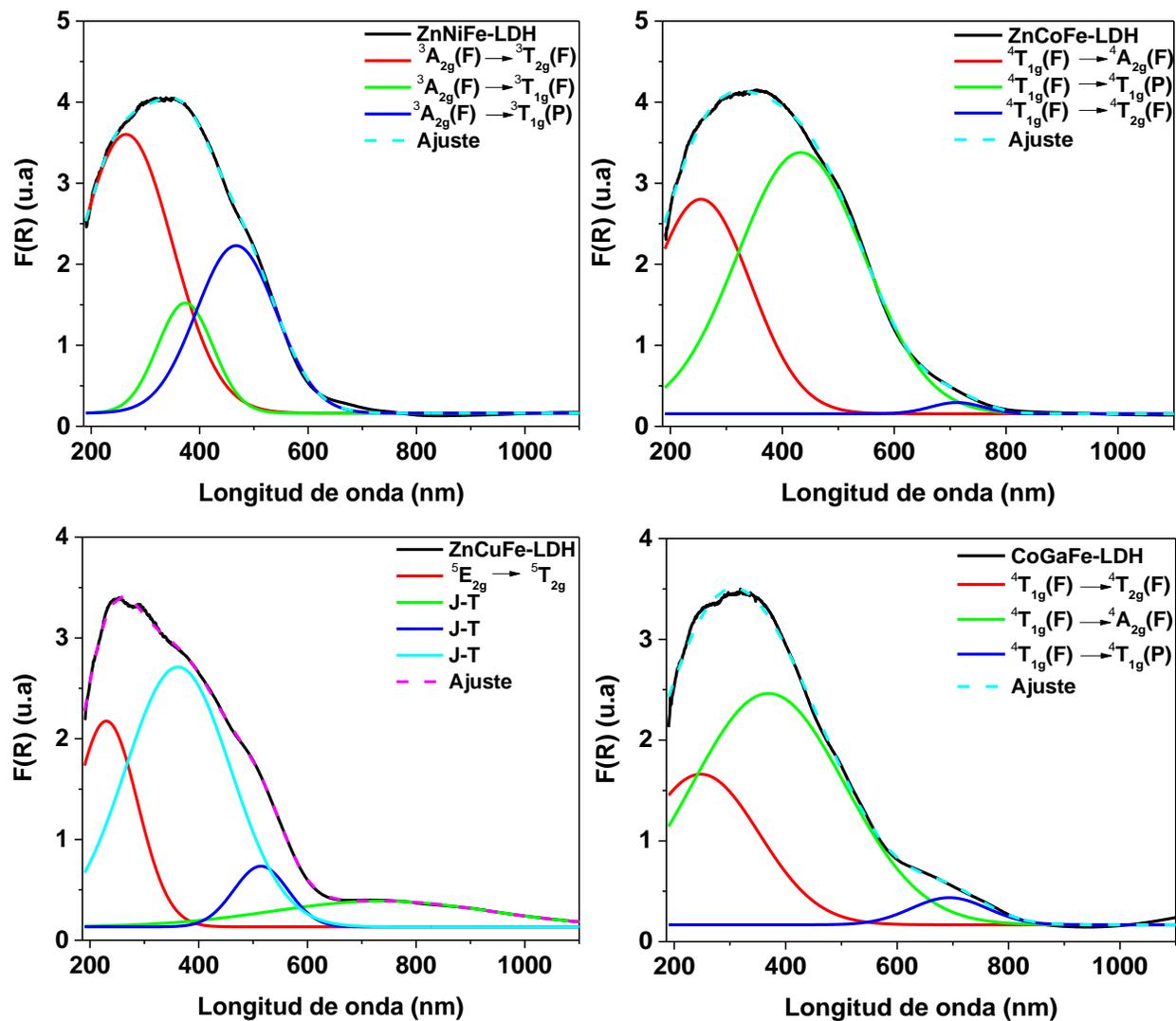


Figura A13.– Espectros de UV–VIS de los catalizadores a) ZnNiFe–LDH, b) ZnCoFe–LDH c) ZnCuFe–LDH y d) CoGaFe–LDH.

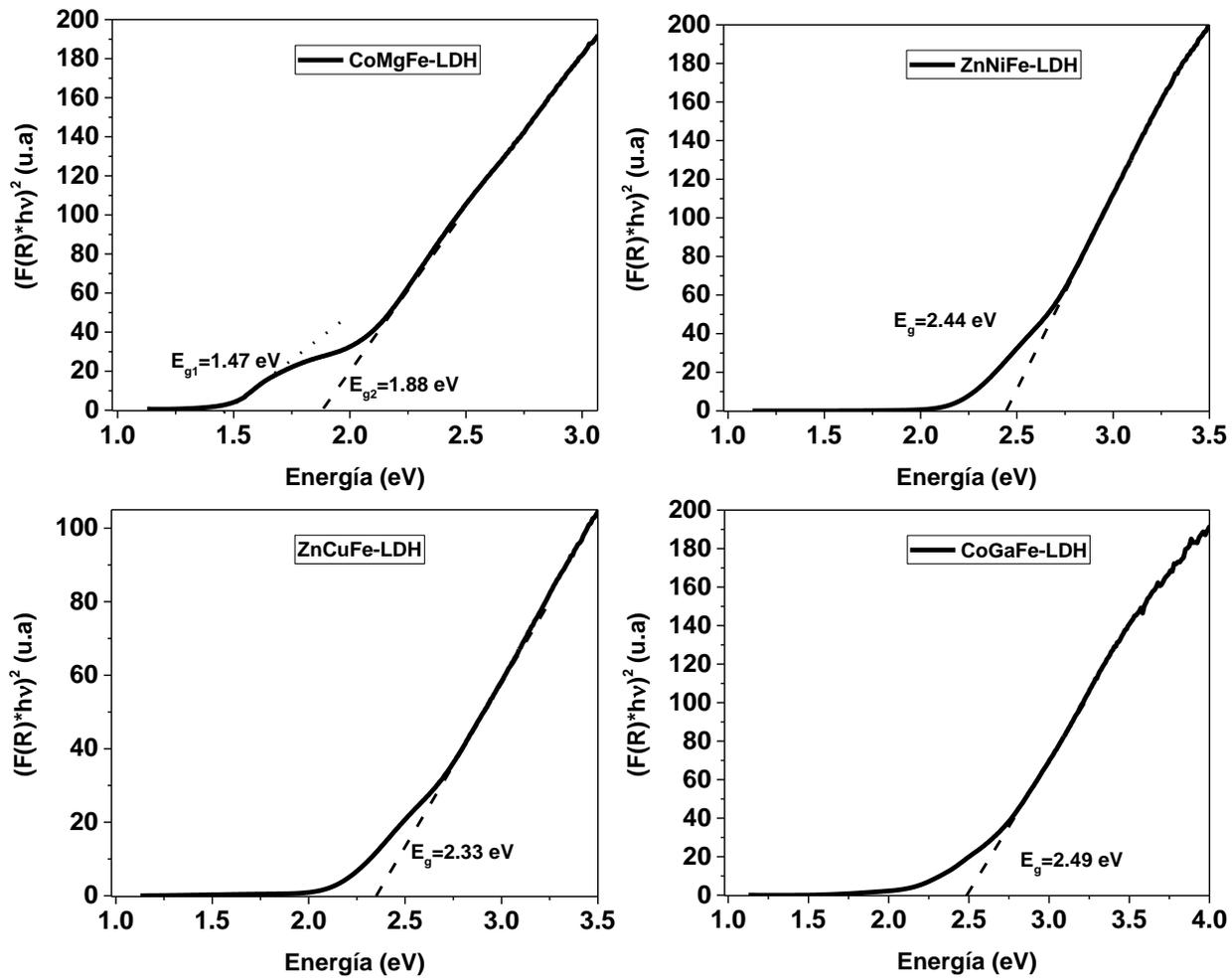


Figura A14.– Gráficas de Tauc de los catalizadores a) CoMgFe-LDH y b) ZnNiFe-LDH. c) ZnCuFe-LDH y d) CoGaFe-LDH.

A.2.5.- ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS-X

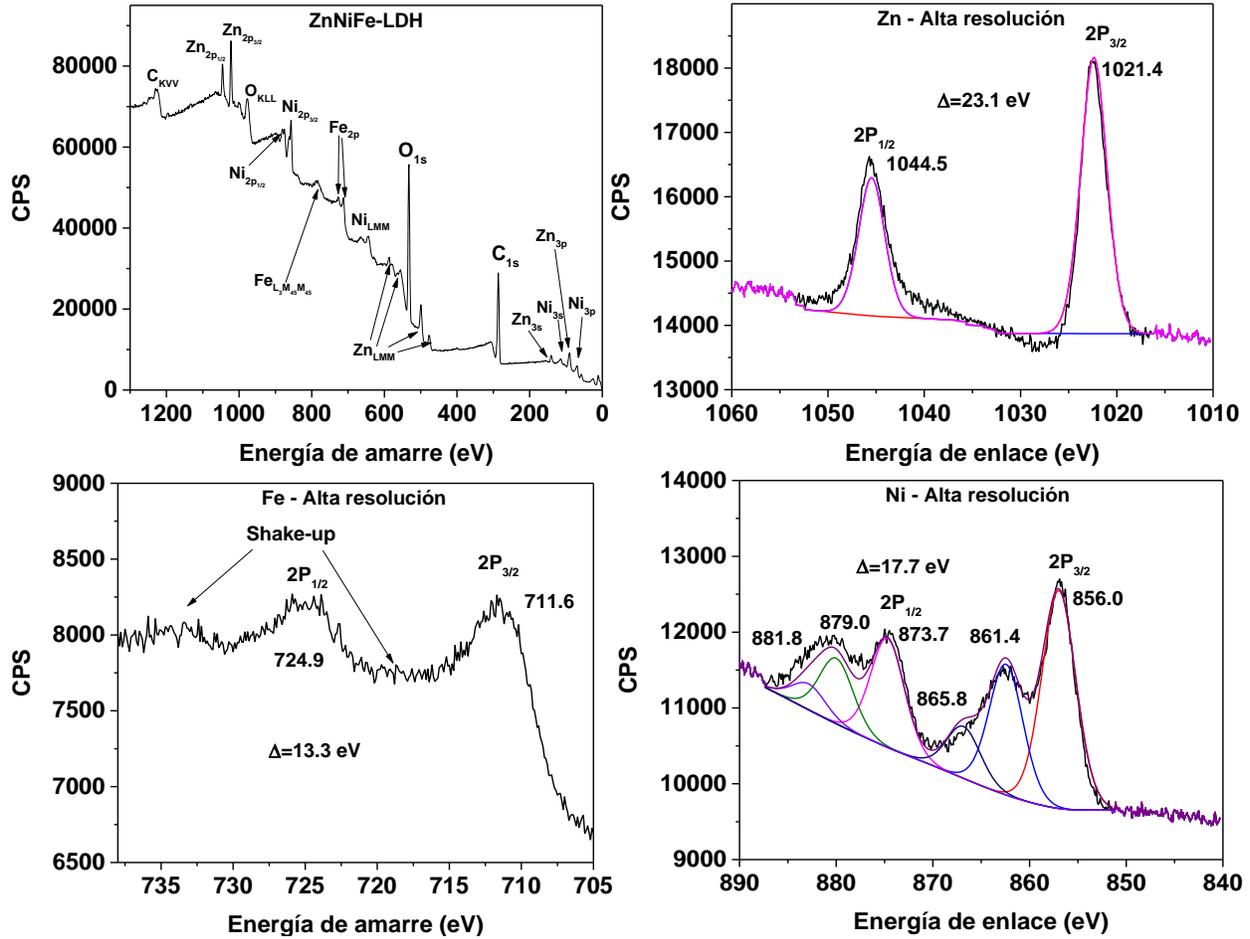


Figura A15.– Espectros de XPS del catalizador CoGaFe-LDH, a), Barrido general, b), c) y d) espectros de alta resolución del Zn, Fe y Ni respectivamente.

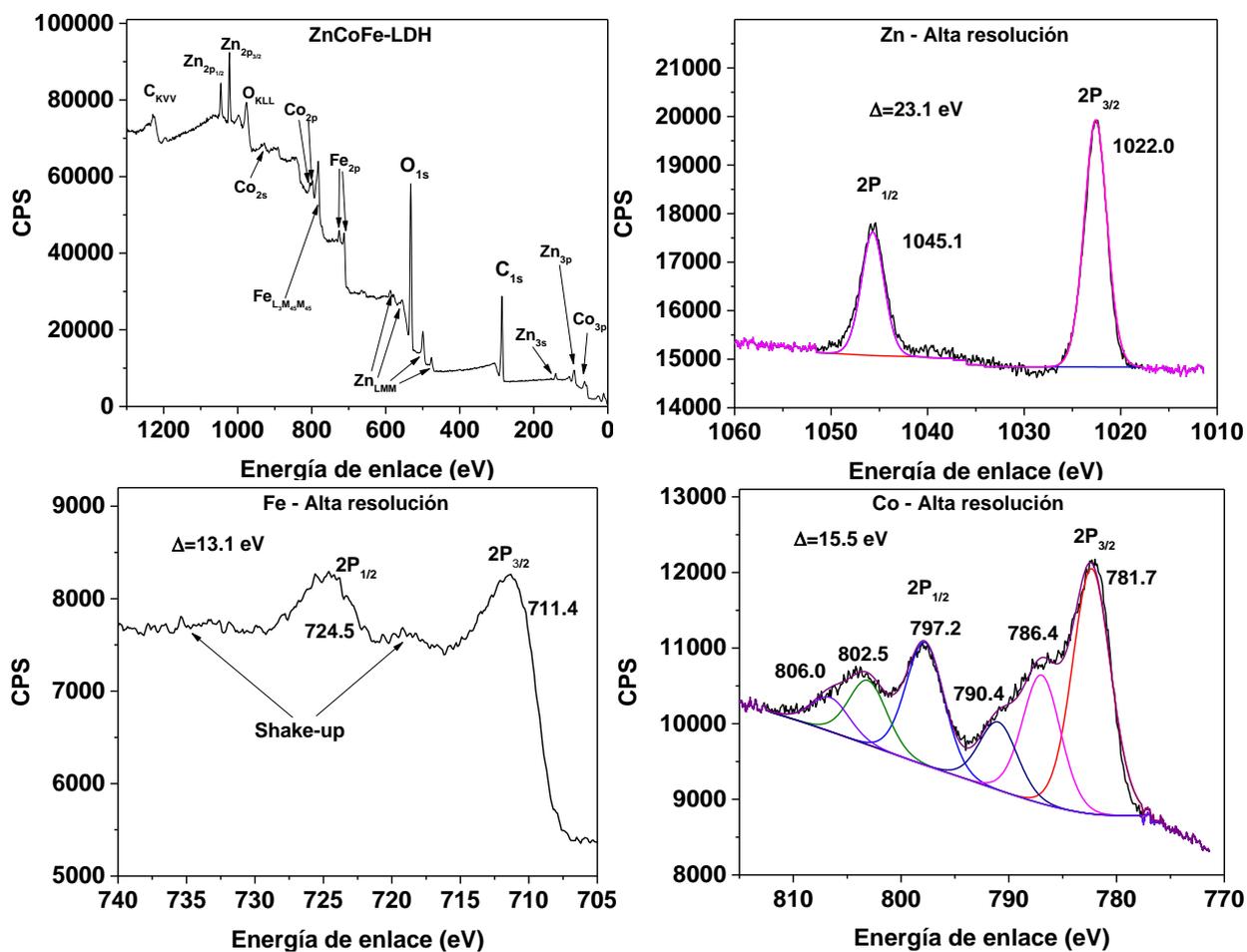
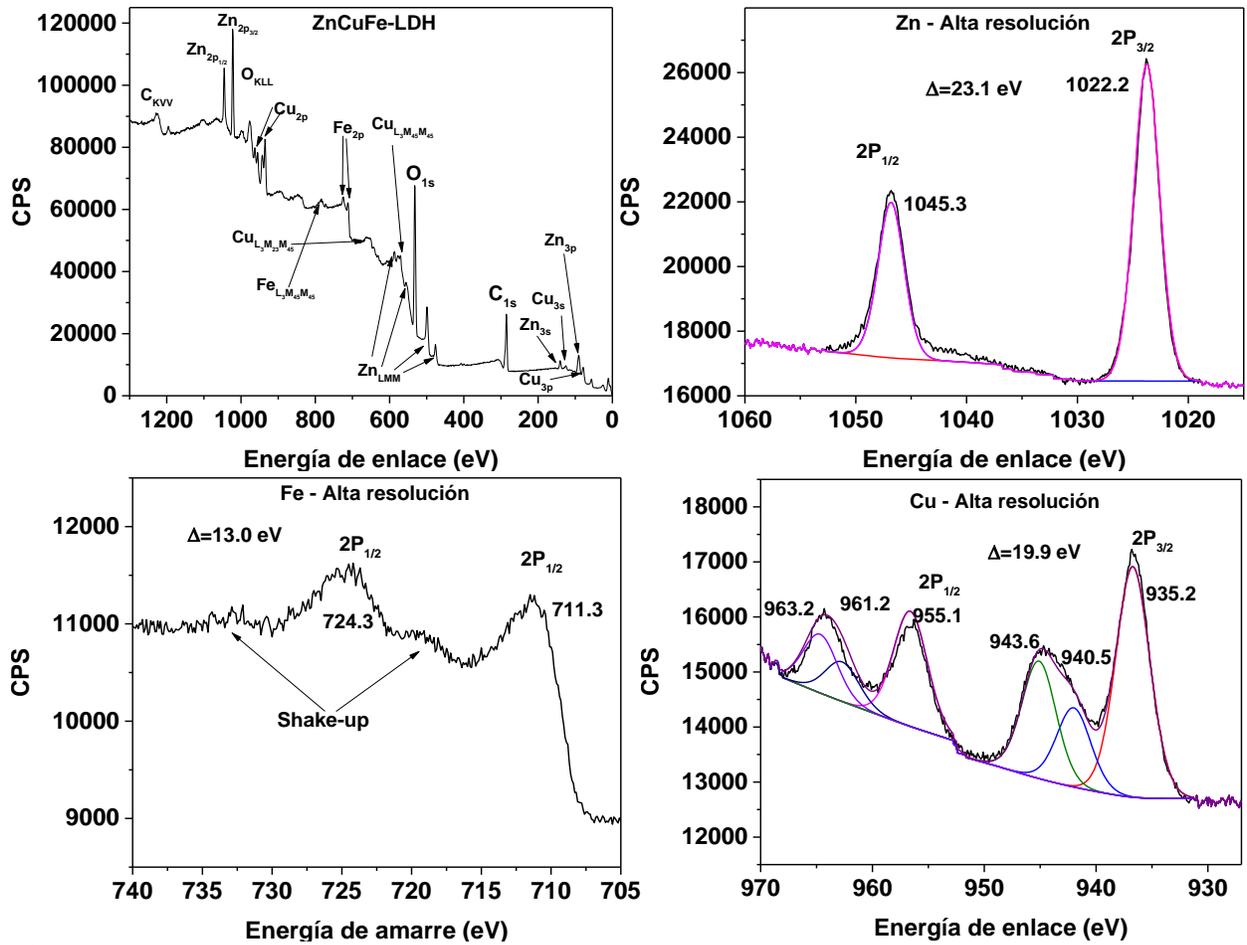


Figura A16.– Espectros de XPS del catalizador CoGaFe-LDH, a), Barrido general, b), c) y d) espectros de alta resolución del Zn, Fe y Co respectivamente.



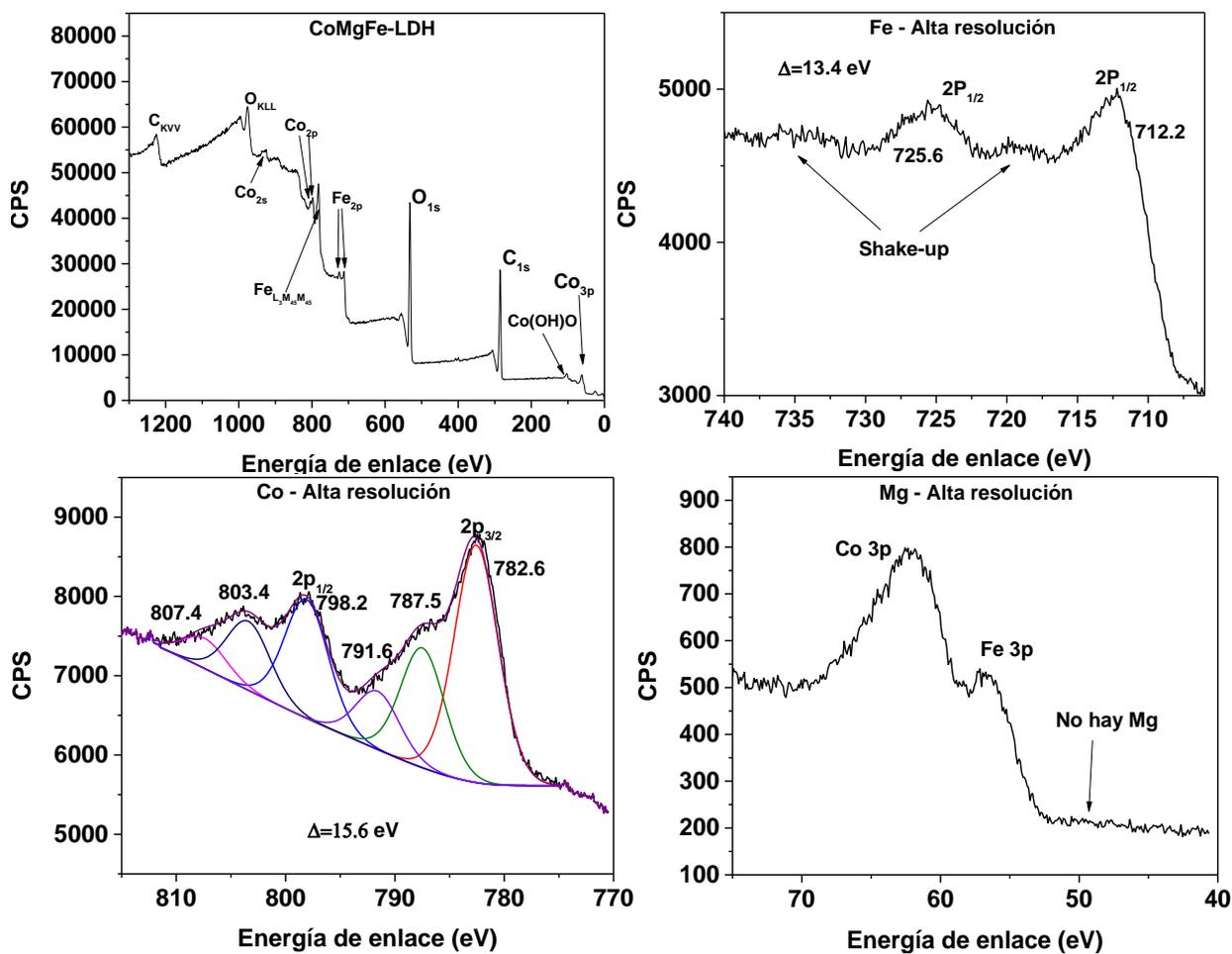


Figura A18.— Espectros de XPS del catalizador CoGaFe-LDH, a), Barrido general, b), c) y d) espectros de alta resolución del Fe, Co y Cu respectivamente.

A.2.6.– MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN Y MAPAS QUÍMICOS

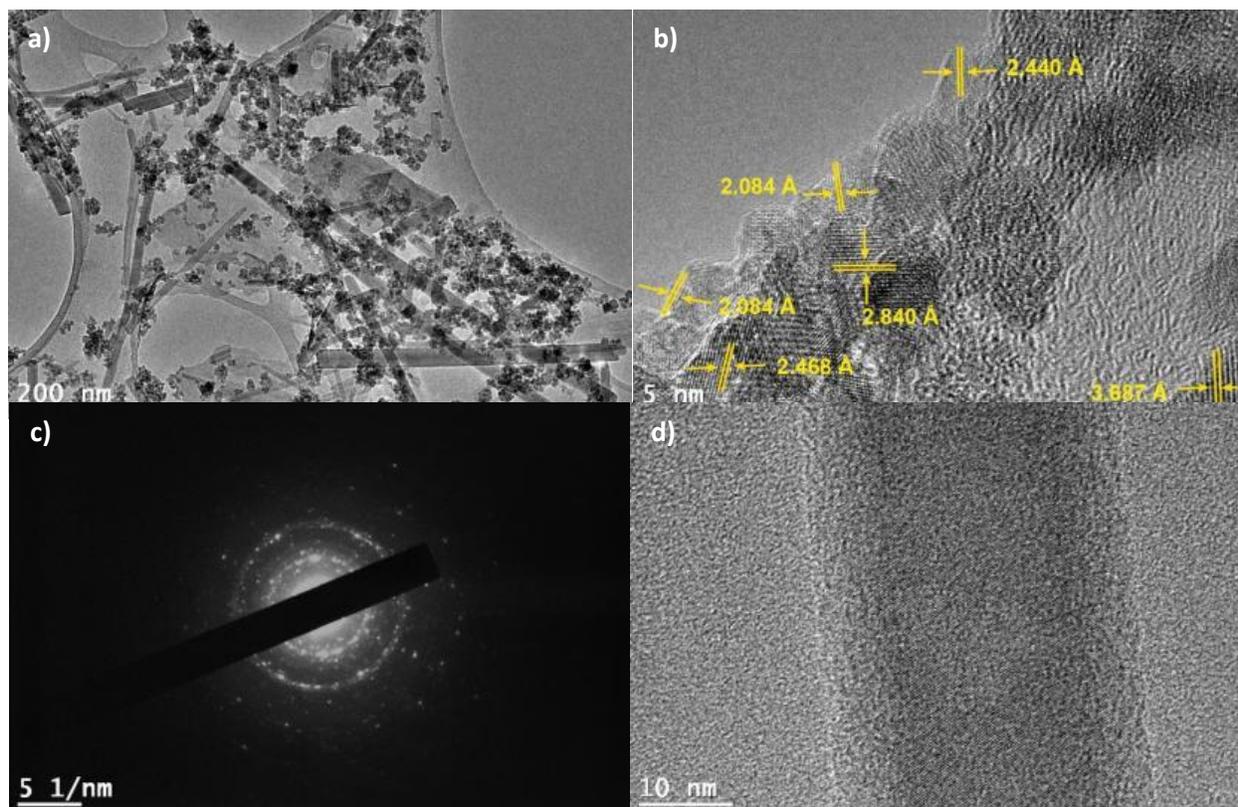


Figura A19.– Micrografías de TEM y HRTEM del material CoMgFe-LDH. a) Micrografía TEM, b) micrografía HRTEM, c) patrón de difracción de electrones (SAED) de la nanobarra en d) y d) micrografía HRTEM de dicho material.

Se aprecia claramente que la morfología de este material está dada por nanobarras, algunas nanohojas y nanopartículas. Se puede ver en el patrón de área seleccionada tomado de la micrografía TEM que para esta sección el sistema cristalino al que pertenece es hexagonal. Además de la micrografía HRTEM de la parte superior derecha de la Figura, se observa que los planos de ~ 2.45 y 2.08 Å de distancia interplanar corresponden a la contribución de $\text{Co}(\text{OH})_2$ (JCPDS: 13-0420) y la de ~ 3.7 Å corresponde a la del $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

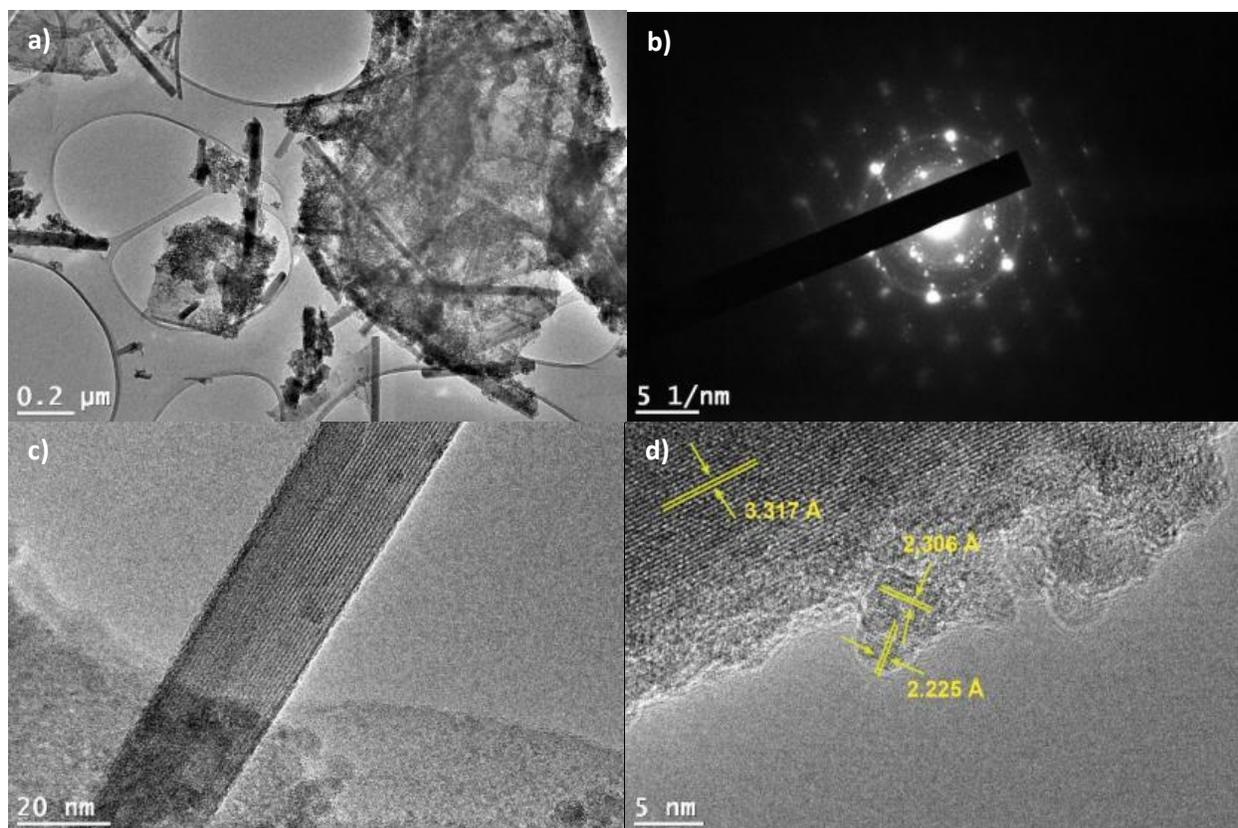


Figura A20.– Micrografías de TEM y HRTEM del material ZnNiFe–LDH. a) Micrografía TEM, b) patrón de difracción de electrones (SAED), c) micrografía HRTEM de la nanobarra, y d) micrografía HRTEM de dicho material.

Se observa de la micrografía TEM que el material está compuesto por cristales y muy poca cantidad de nanobarra (se puede apreciar una aislada en la micrografía de HRTEM, en la parte inferior izquierda de la Figura X). En este material también se observa del patrón de difracción de área seleccionada que al menos donde se tomó la micrografía el sistema cristalino del material es hexagonal. Aquí los planos marcados con distancia interplanar en la micrografía de HRTEM (parte inferior derecha) son debidos a la contribución del hidróxido de zinc (JCPDS: 20-1436).

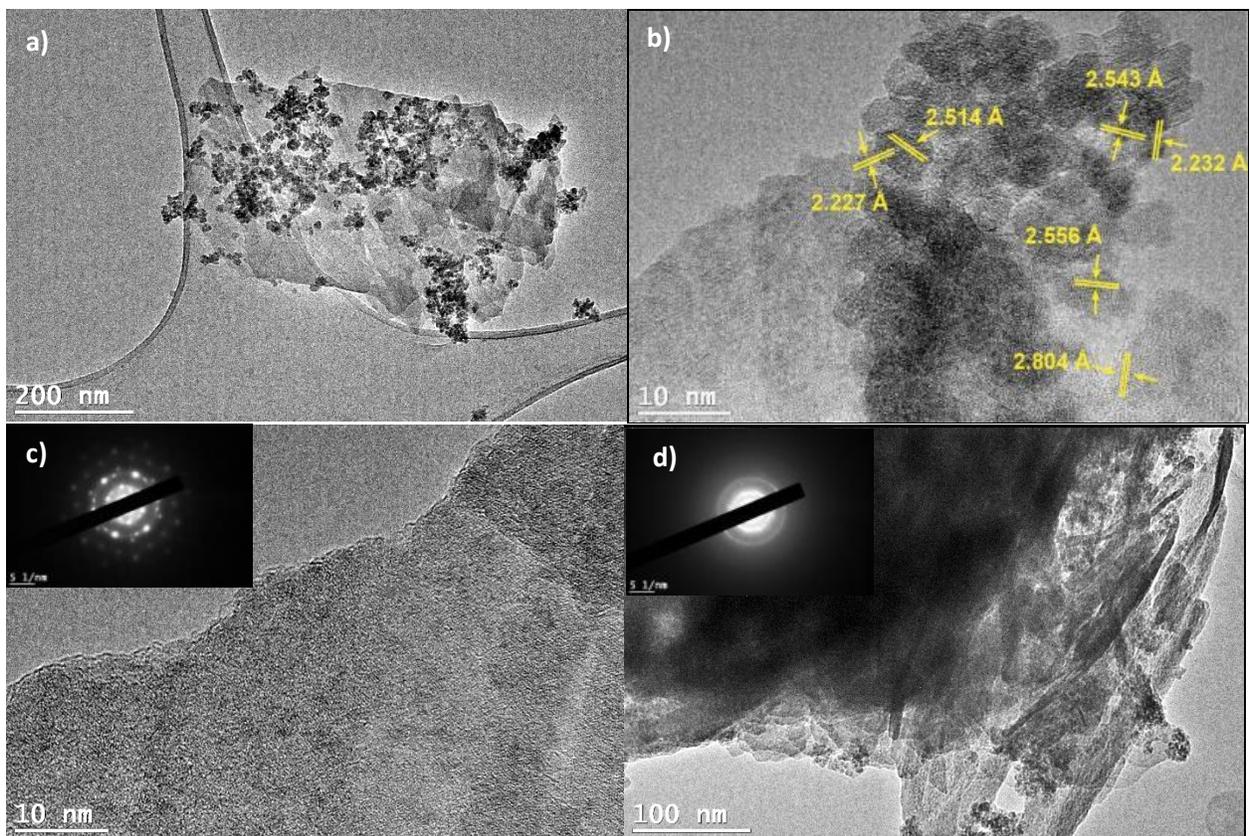


Figura A21.– Micrografías de TEM y HRTEM del material ZnCoFe-LDH. a) Micrografía TEM, b) y d) micrografía HRTEM, c) y patrones de difracción de electrones dentro de c) y d) (SAED).

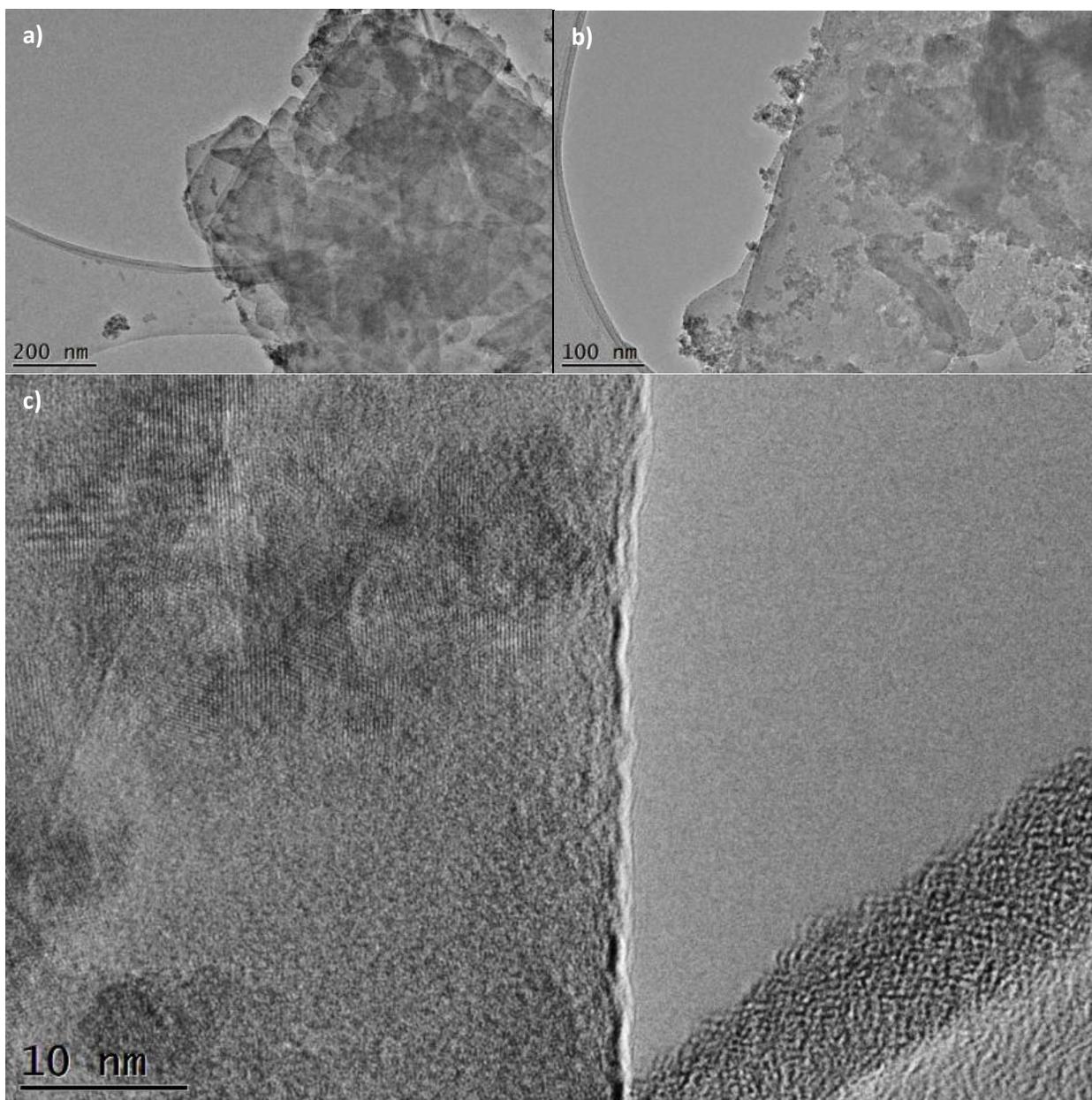


Figura A22.– Micrografías de TEM y HRTEM del material ZnCuFe-LDH, a) y b) Micrografías TEM y c) micrografía HRTEM.

En este material de las micrografías TEM, se observa claramente la falta de nanobarras en su morfología, además parece poseer muy poca cantidad de nanopartículas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. La morfología general está compuesta principalmente por cristales.

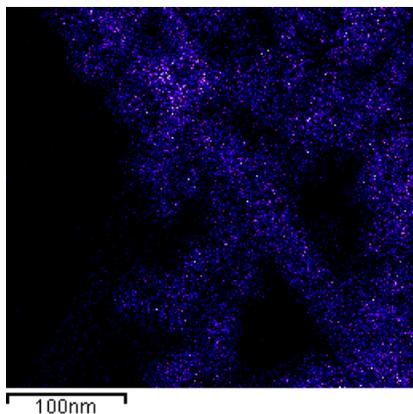


Figura A23.– Mapa químico del Oxígeno del material CoCuFe-LDH (Figura 25).

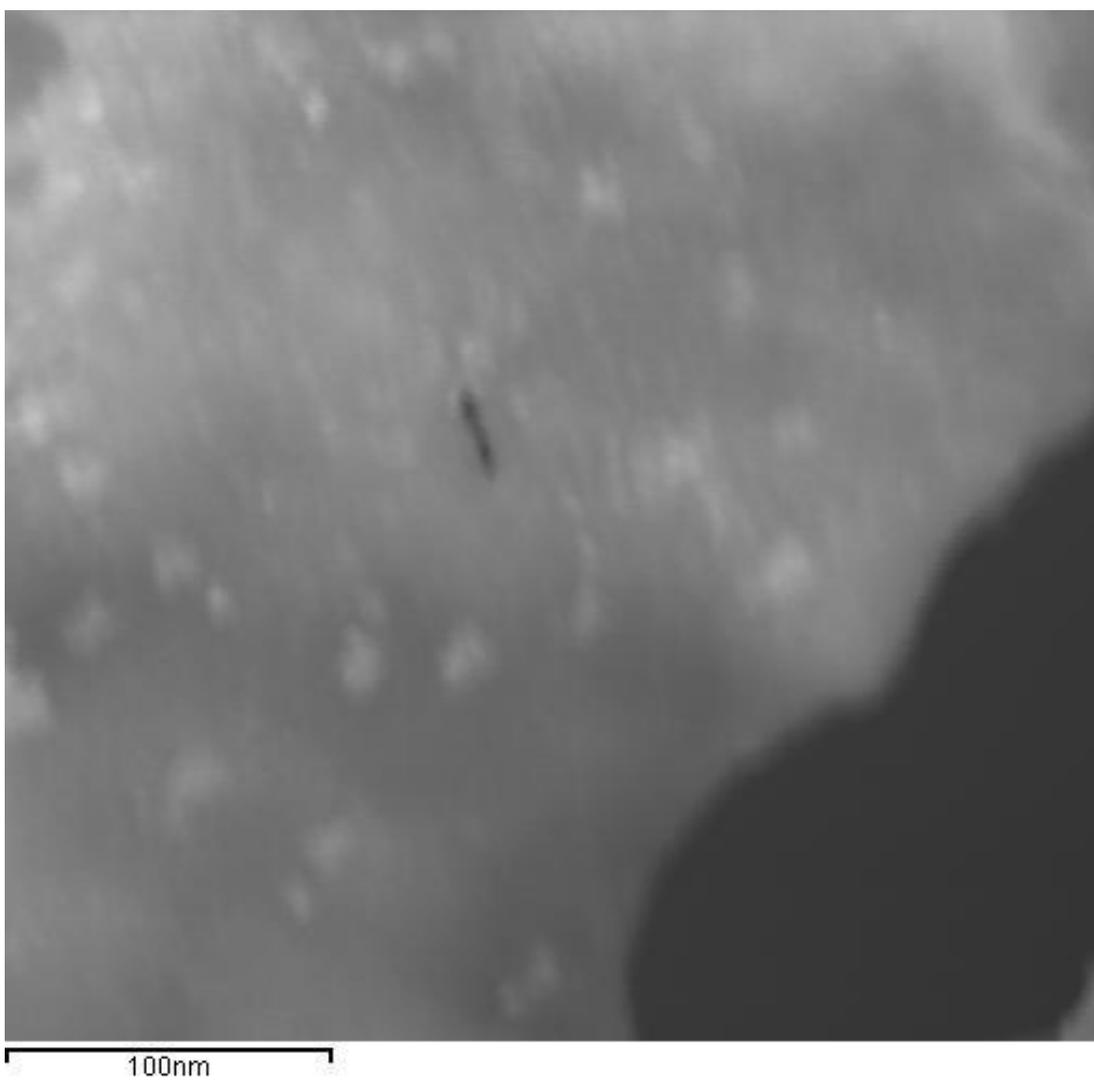


Figura A24.– Micrografía electrónica de transmisión de campo oscuro del material ZnNiFe-LDH.

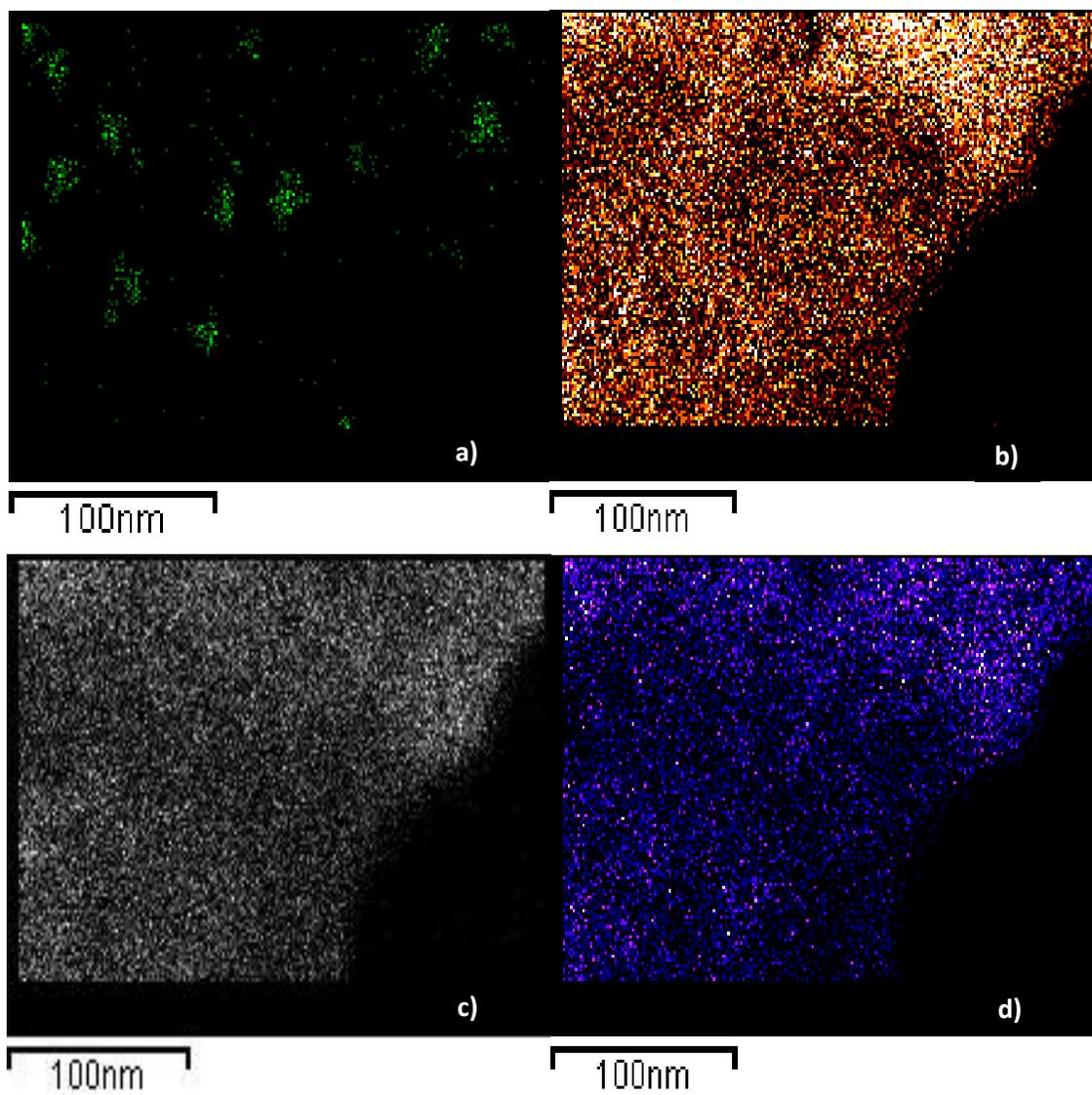
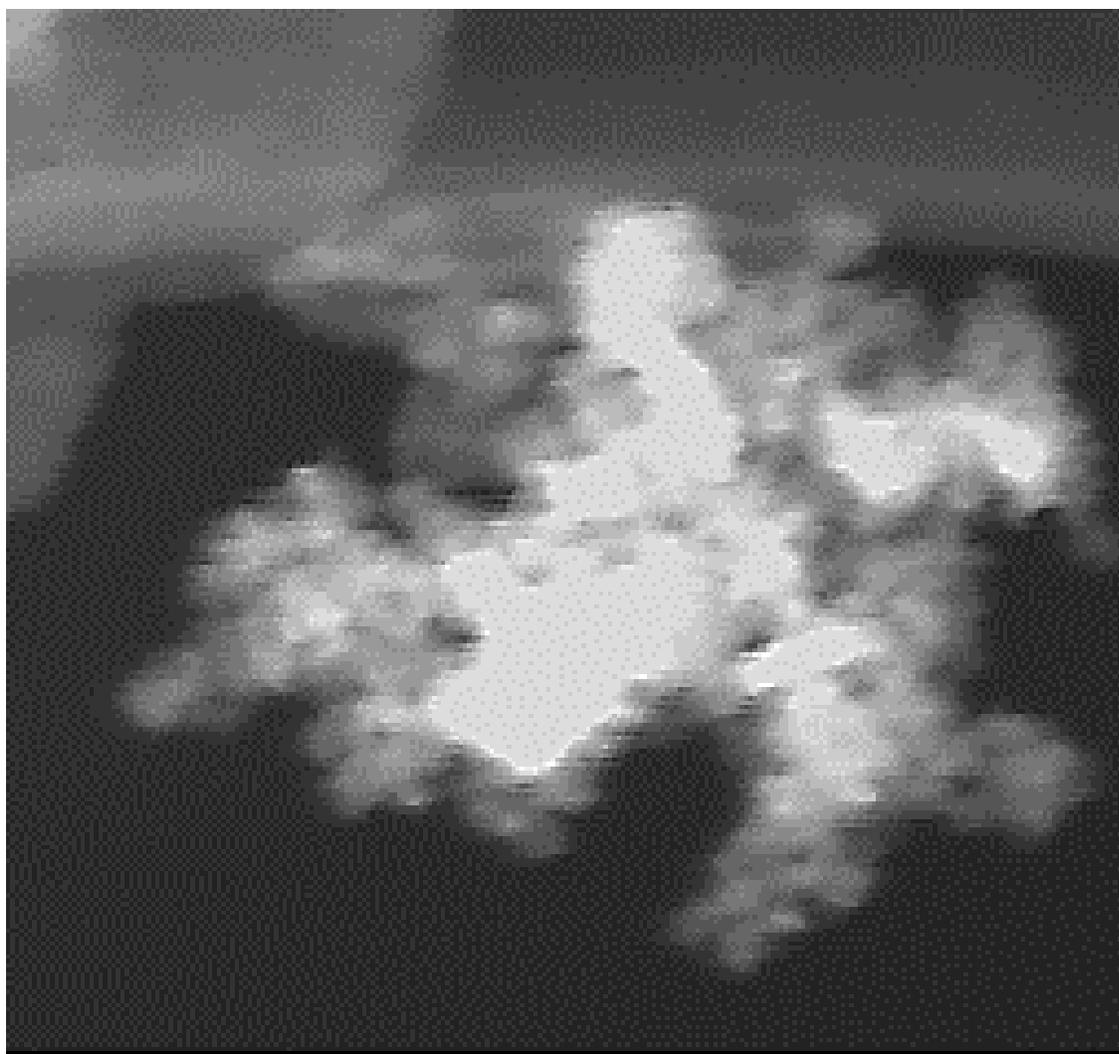


Figura A25.– Mapas químicos del material ZnNiFe-LDH (Figura 24). a) Hierro, b) Zinc, c) Níquel y d) Oxígeno.



80nm

Figura A26.– Micrografía electrónica de transmisión de campo oscuro del material ZnCoFe–LDH.

En la Figura A26 se presenta una micrografía TEM de campo oscuro del material ZnCoFe–LDH y sus correspondientes mapas químicos (Zn, Co, Fe y O). Se puede observar claramente material con dos morfologías diferentes. La primera en el centro de la micrografía en contraste blanco intenso, mientras que la segunda en la parte superior derecha de la micrografía en contraste gris. En la Figura A26 se puede observar claramente que para este material los aglomerados que se ven en la micrografía de color blanco, están compuestas de Fe, Co y Ni. Sin embargo, se observa claramente que la nanolámina (parte superior derecha) está compuesta de por todos los elementos del material excepto Fe. Como es de esperarse el mapa de oxígeno está presente en toda la muestra.

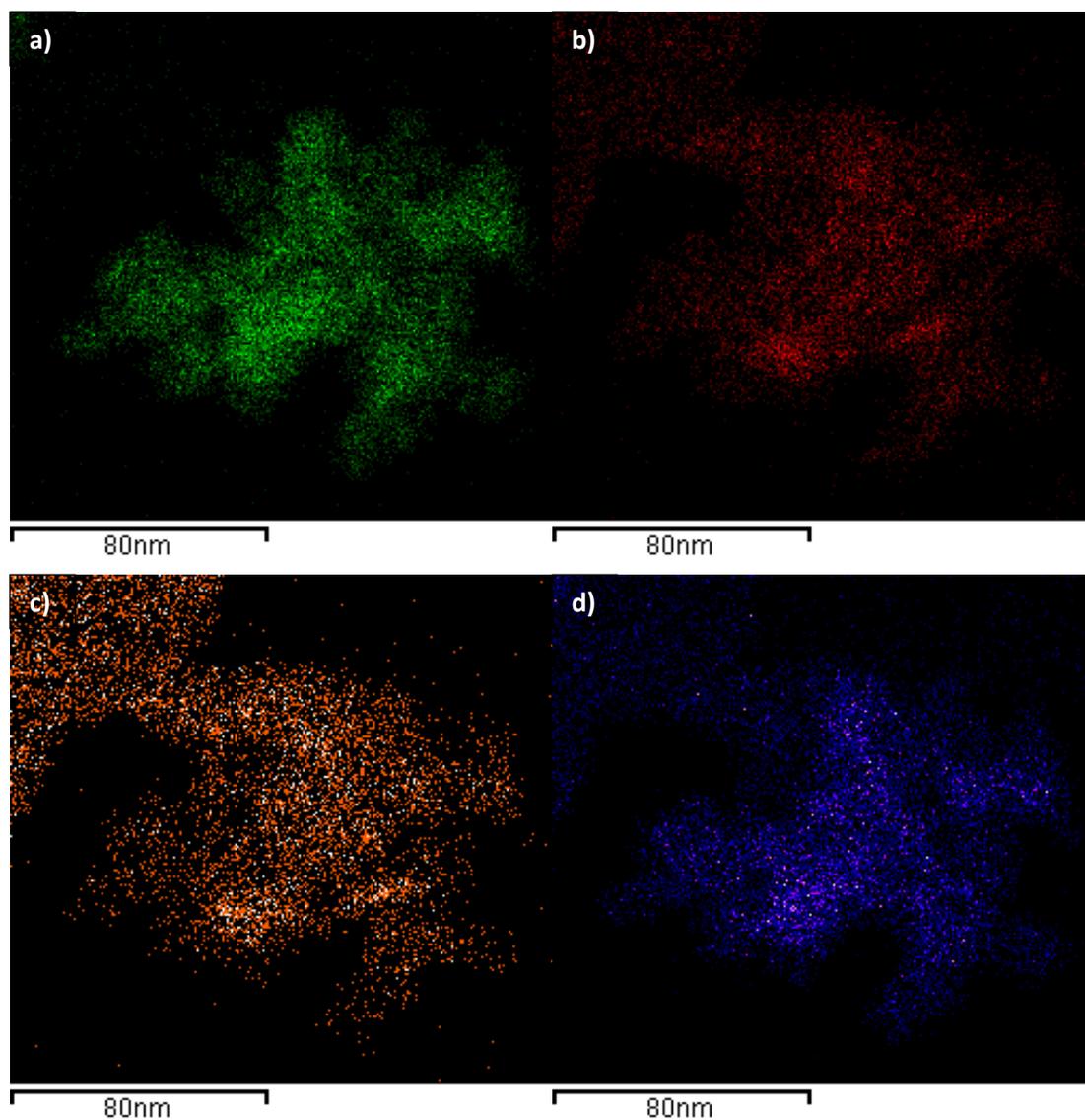


Figura A27.– Mapas químicos del material ZnCoFe (Figura A26). a) Cobalto, b) Hierro, c) Zinc y d) Oxígeno.

Es importante comentar que, en este caso, el material no presenta nanobarras de cobalto en comparación con los materiales CoCuFe–LDH y CoGaFe–LDH. Esto apoyaría la hipótesis de que las nanobarras de cobalto ayudan a mejorar la WOR.

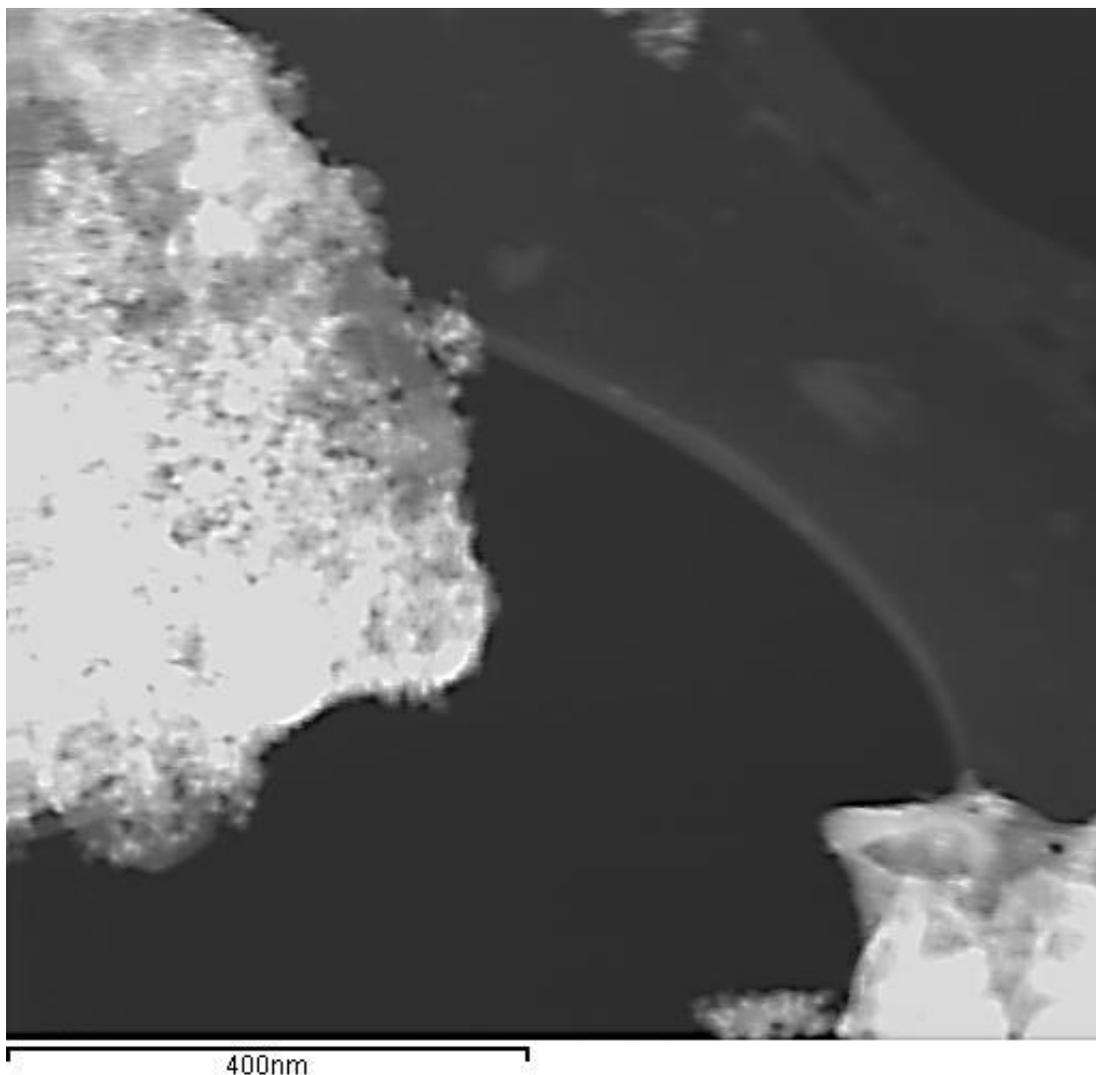


Figura A28.– Micrografía electrónica de transmisión de campo oscuro del material ZnCuFe-LDH.

En la Figura A28 se presenta una micrografía TEM de campo oscuro del material ZnCuFe-LDH y sus correspondientes mapas químicos (Zn, Cu, Fe y O). En esta micrografía se aprecian dos cúmulos de material. Al analizar los mapas químicos podemos concluir que ambos cúmulos están compuestos principalmente por Zn y Cu. Sin embargo, el cúmulo de arriba se encuentra adicionalmente enriquecido con Fe, mientras que el cúmulo de abajo se ve una muy pequeña cantidad de Fe. Como es de esperarse el mapa de oxígeno está presente en toda muestra.

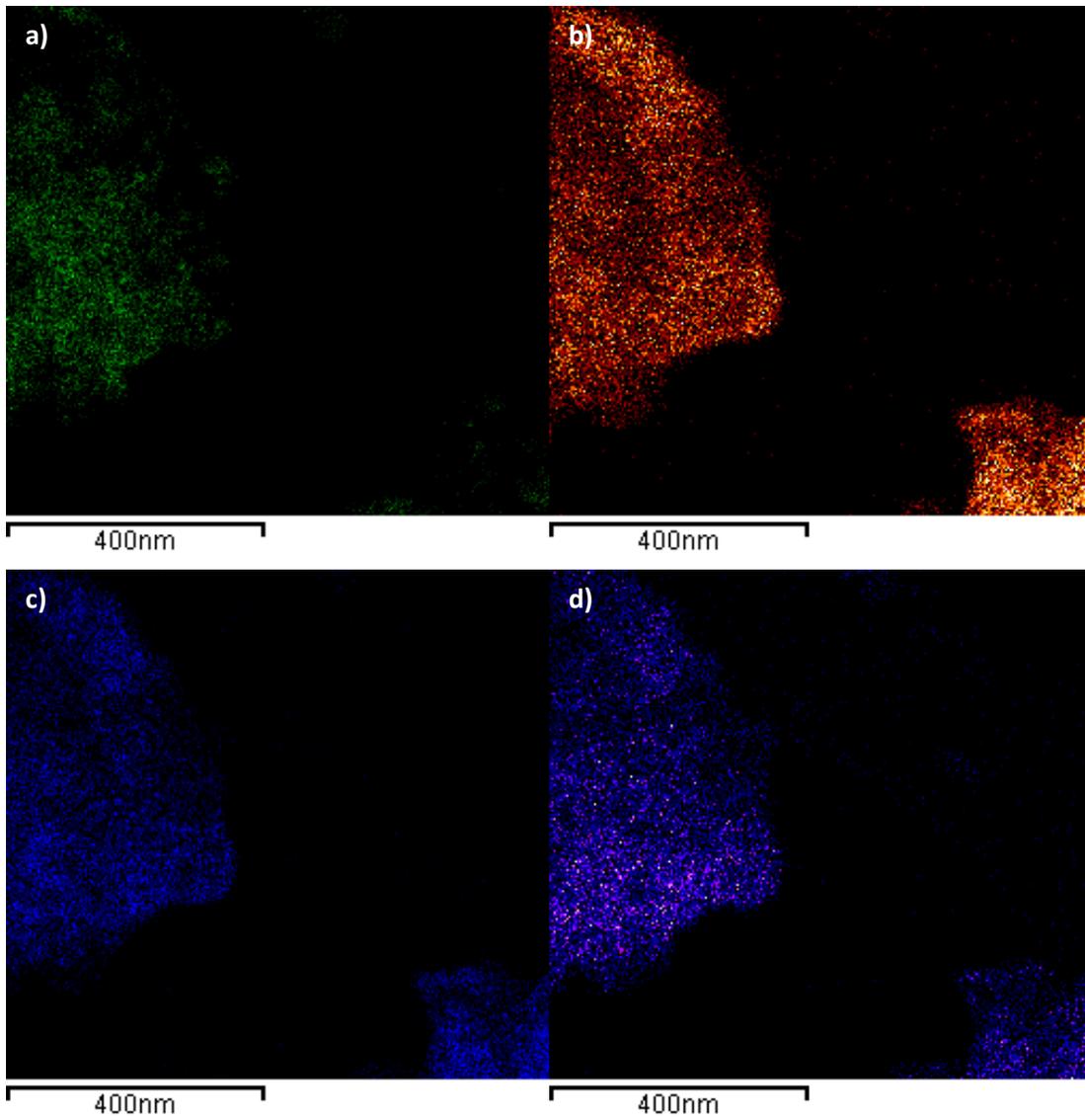


Figura A29.– Mapas químicos del material ZnCuFe (Figura A28).

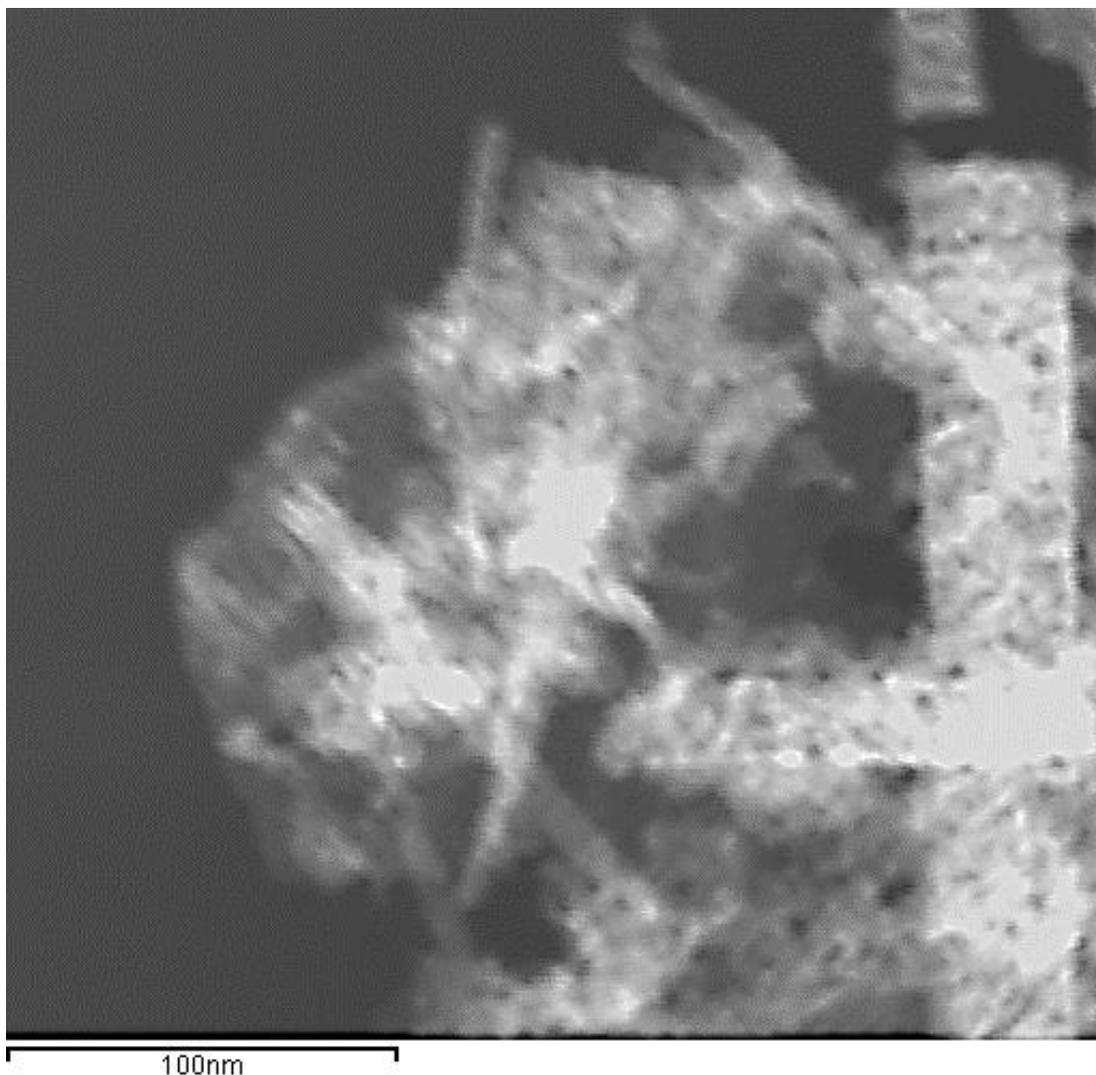


Figura A30.– Micrografía electrónica de transmisión de campo oscuro del material CoGaFe-LDH.

En la Figura A30 se presenta una micrografía TEM de campo oscuro del material CoGaFe-LDH y sus correspondientes mapas químicos (Co, Cu, Fe y O). En la Figura se observa que para este material las nanopartículas o aglomerados que aparecían en los otros materiales no se encuentran aquí. Sin embargo, al igual que en el material CoCuFe, existe material en forma de nanobarras y nanoagujas que están compuestas por $\text{Co}(\text{OH})_2$. En general, los elementos se incorporaron de manera adecuada en este material y la distribución de los mismos es homogénea.

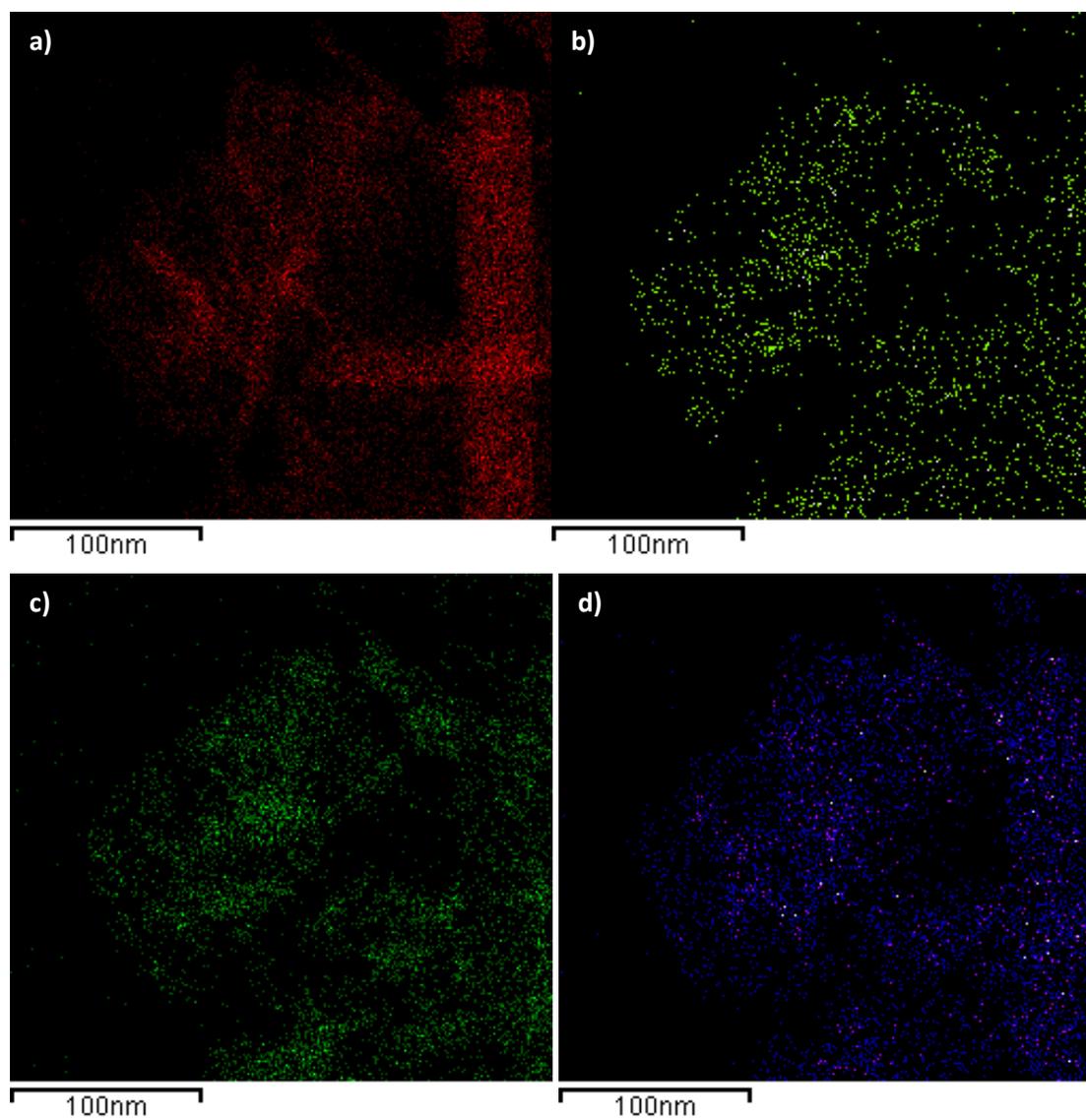


Figura A31.– Mapas químicos del material CoGaFe (Figura A30). A) Cobalto, B) Hierro, C) Ga y D) Oxígeno.

A.3.- RESULTADOS ADICIONALES DE LOS ÓXIDOS MIXTOS

A.3.1.- VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA Y CÁLCULO DE LA CAPACITANCIA DE LA DOBLE CAPA

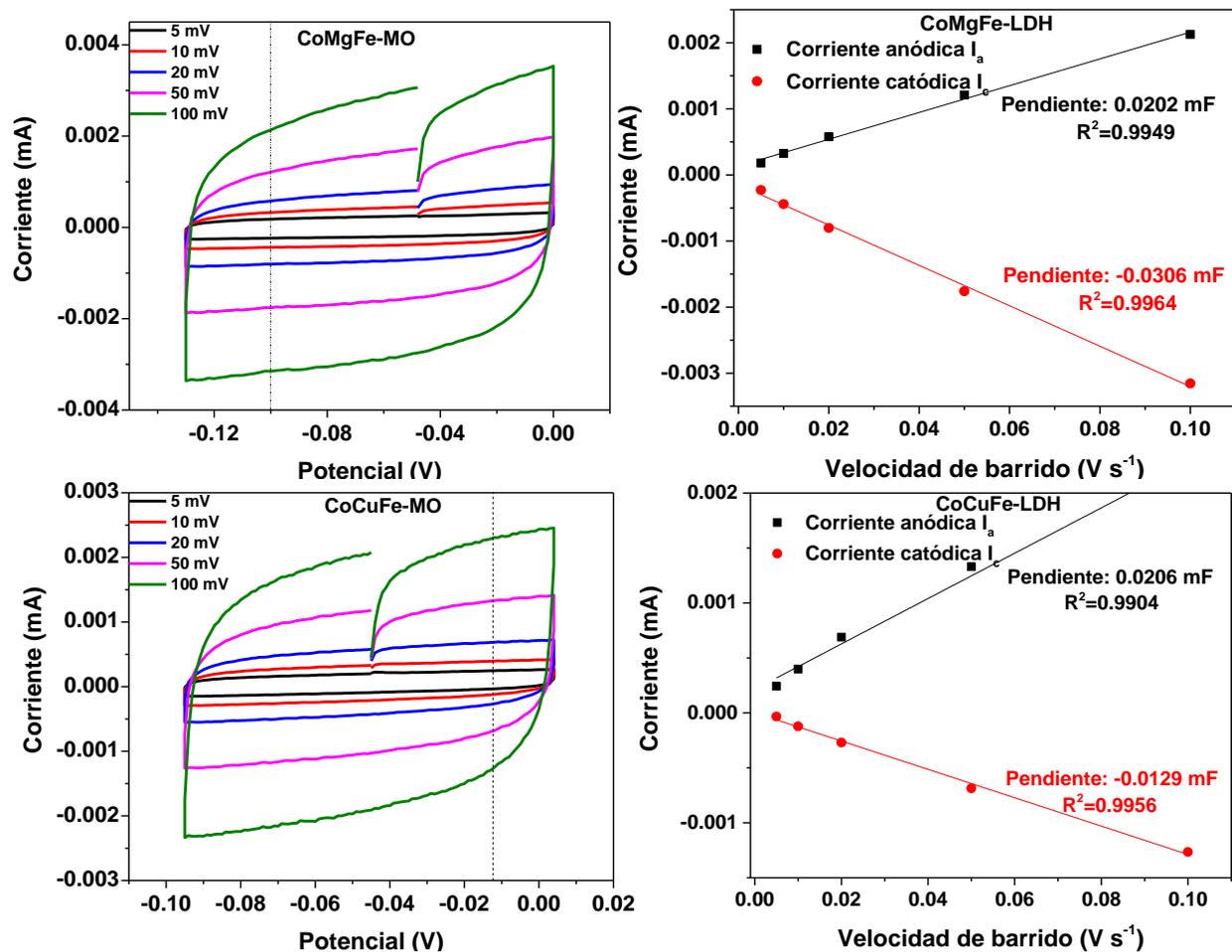


Figura A32.- Voltamperogramas cíclicos y de barrido (derecha de la figura) de los óxidos mixtos designados como CoMgFe-MO (arriba), CoCuFe-MO (medio) y ZnNiFe-MO (abajo), así como su gráfica corriente vs. velocidad de barrido (derecha).

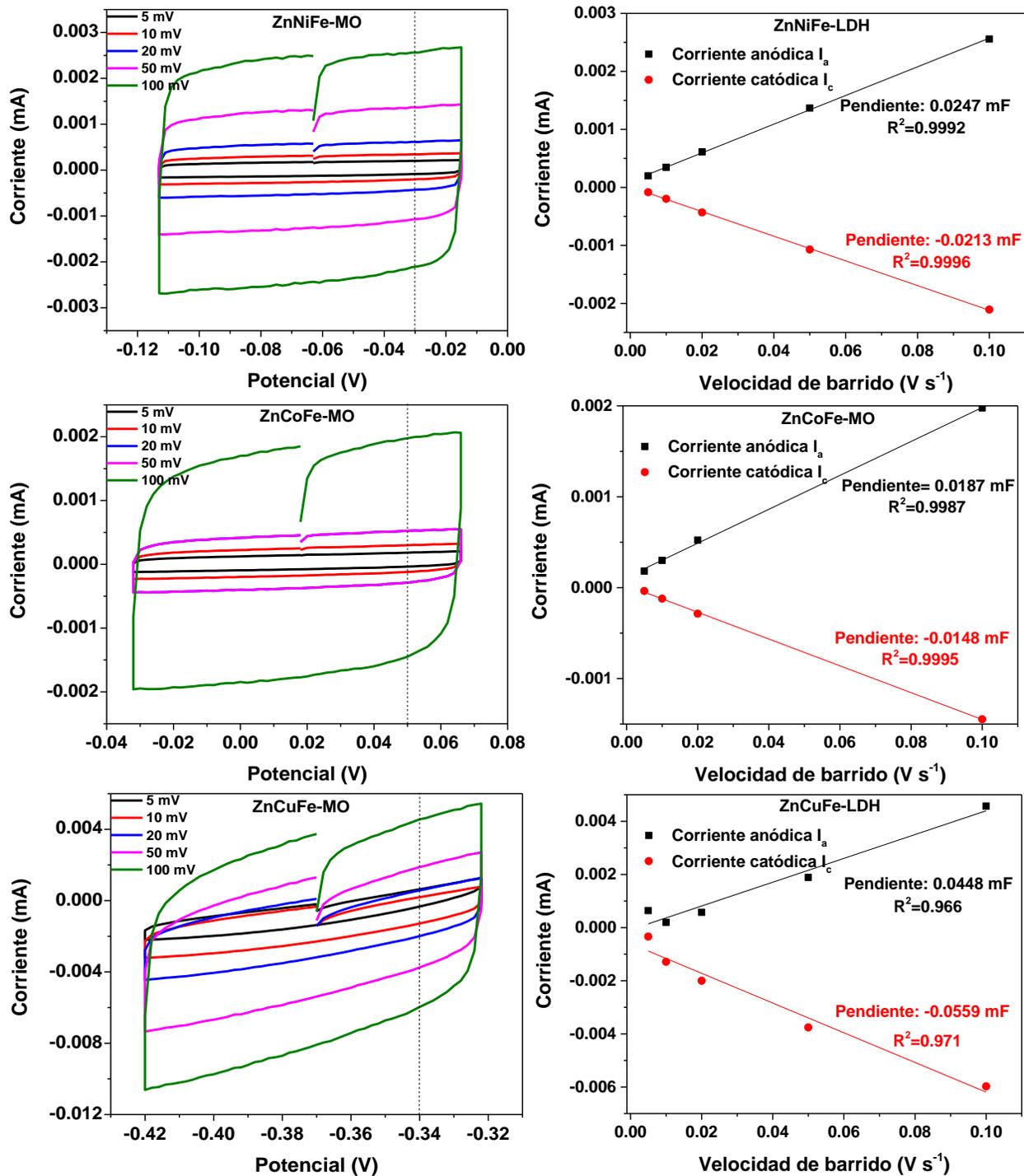


Figura A33.– Voltamperogramas cíclicos y de barrido (derecha de la figura) de los óxidos mixtos designados como ZnCoFe–MO (arriba) y ZnCuFe–MO (abajo), así como su gráfica corriente vs. velocidad de barrido (derecha).

A.3.2.- ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

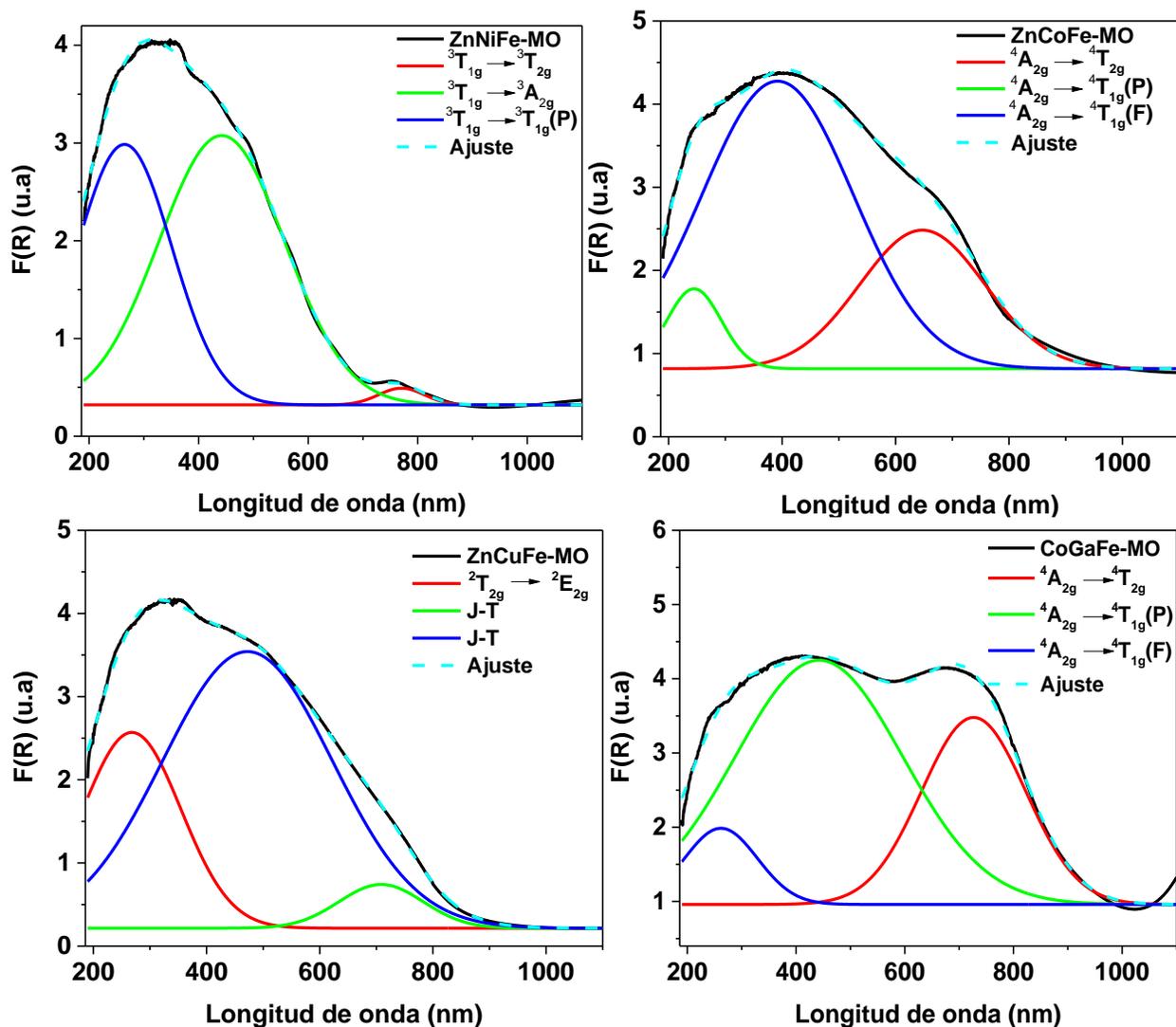


Figura A34.– Espectros de UV-VIS de los catalizadores a) ZnNiFe-MO, b) ZnCoFe-MO c) ZnCuFe-MO y d) CoGaFe-MO.

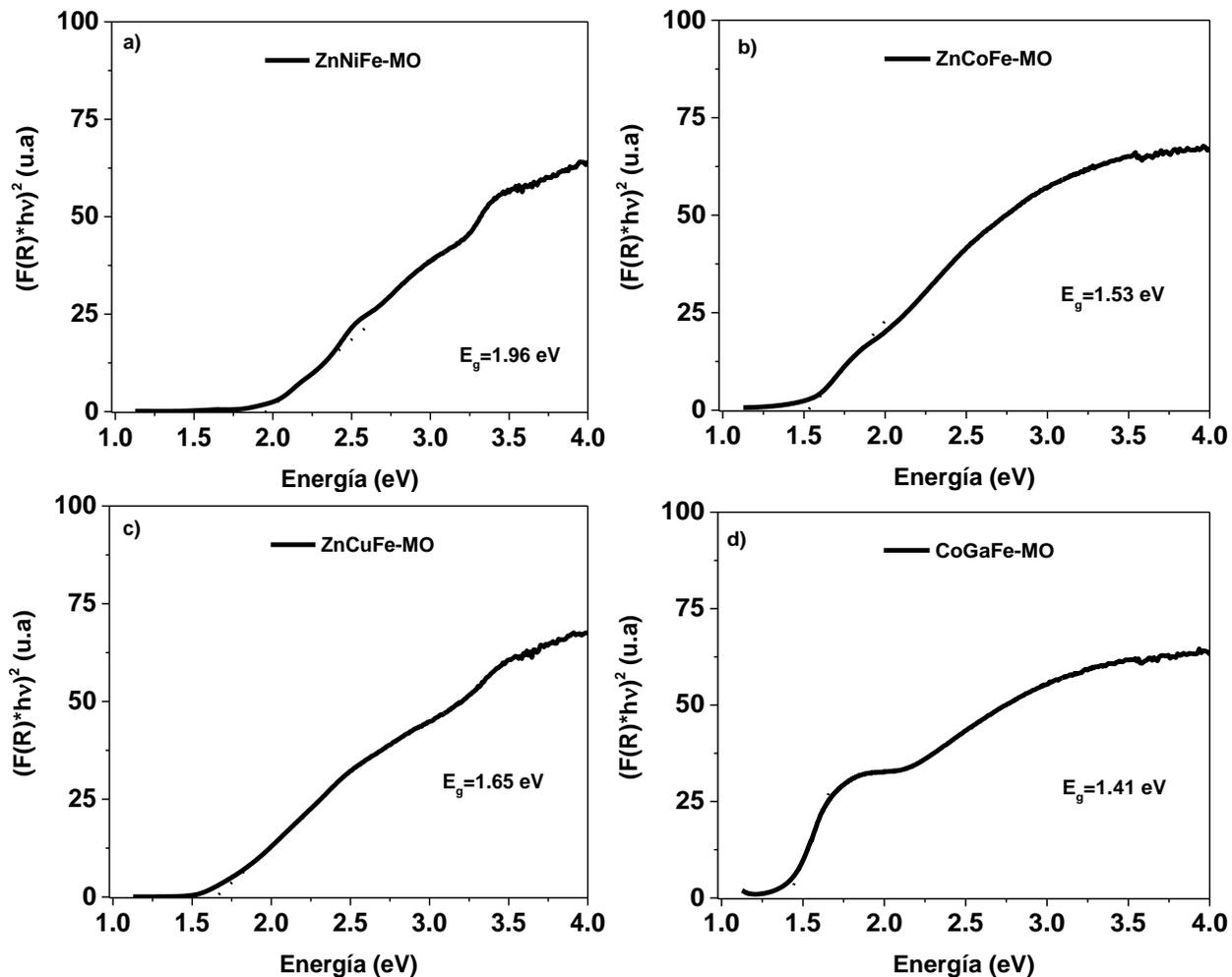


Figura A35.– Gráficas de Tauc de los catalizadores a) ZnNiFe–MO, b) ZnCoFe–MO, c) ZnCuFe–MO y d) CoGaFe–MO.

A.3.3.- ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS-X

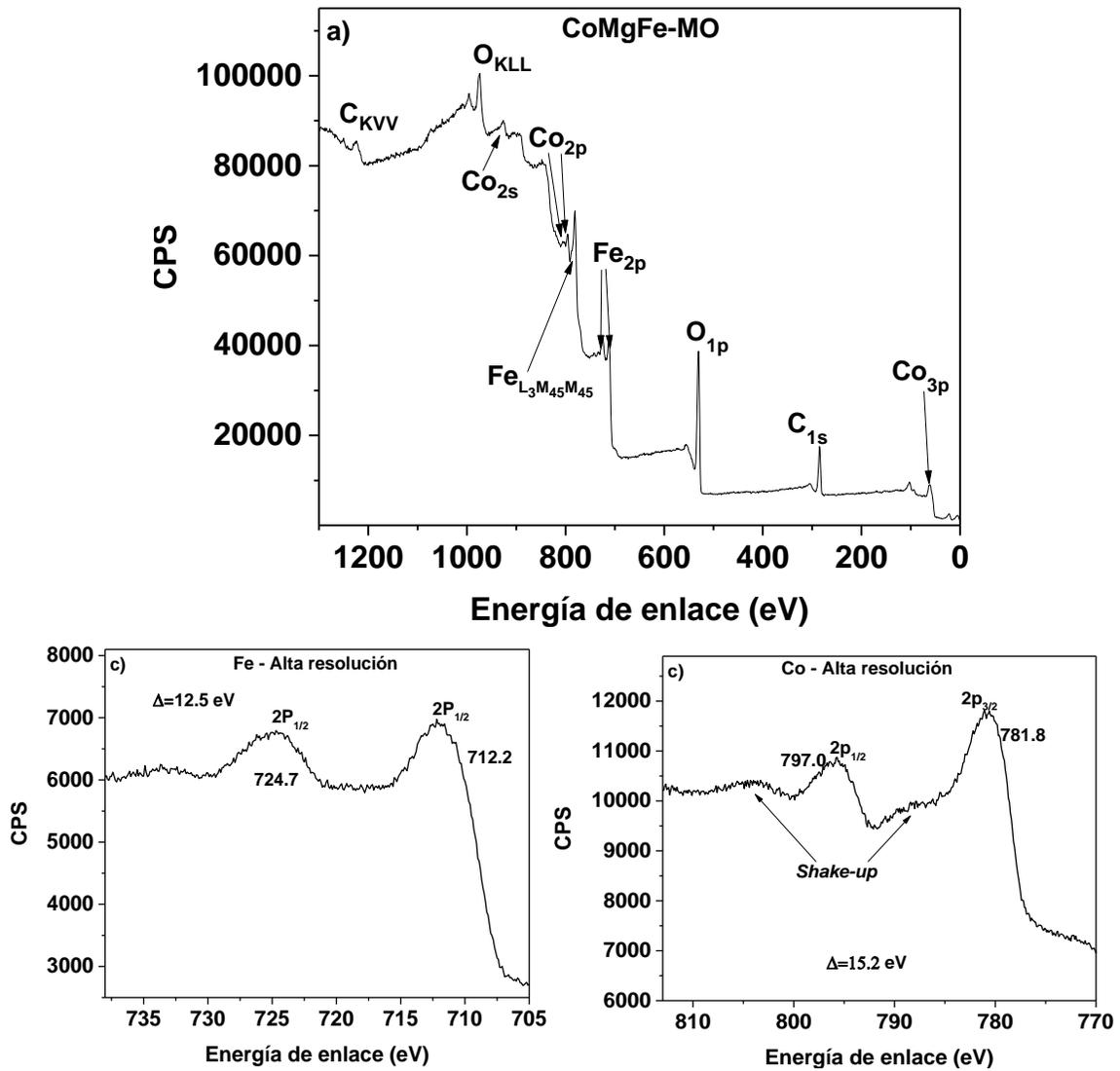


Figura A36.– Espectros de XPS del catalizador CoGaFe–MO, a), Barrido general, b), y c) espectros de alta resolución del Fe y Co respectivamente.

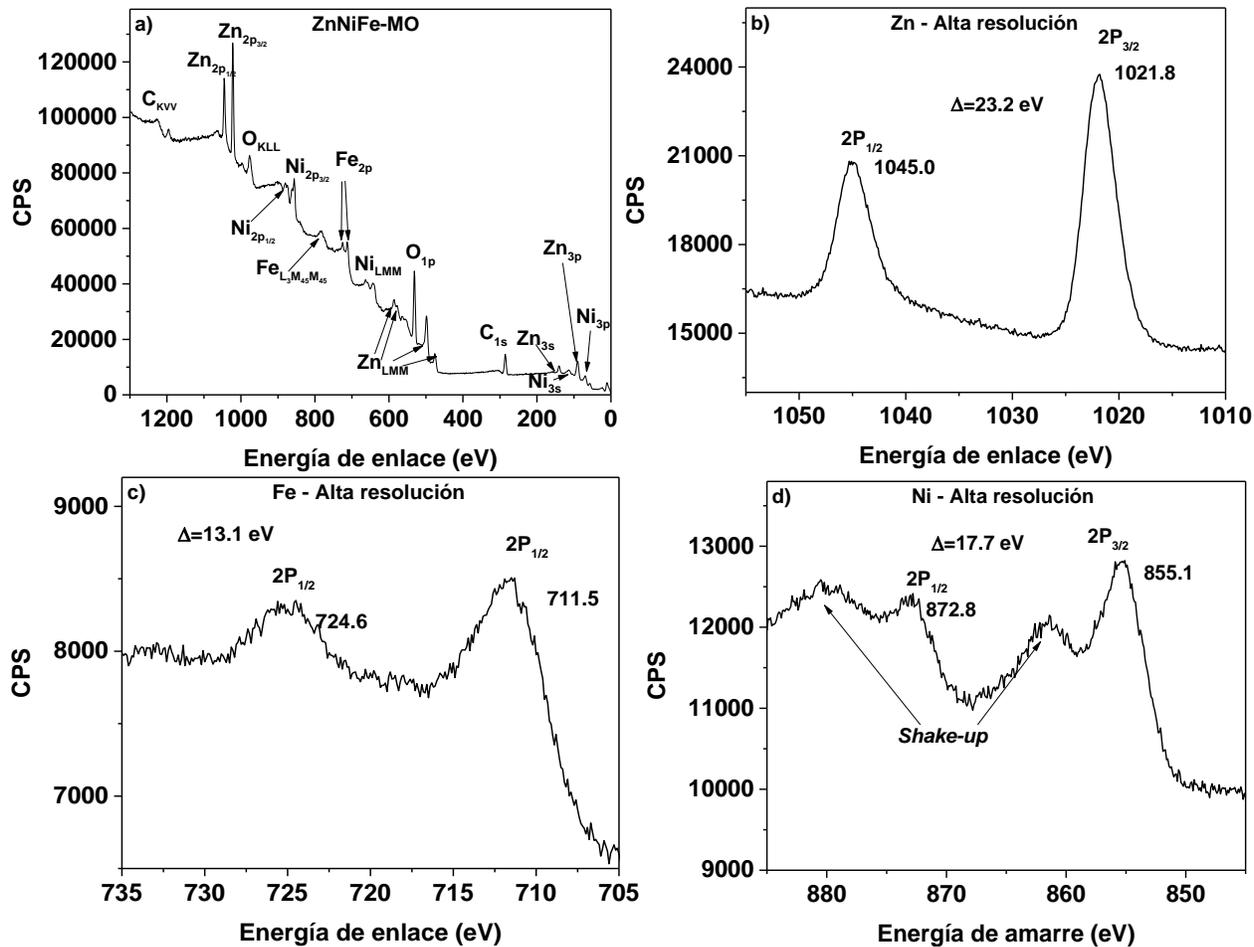


Figura A37.– Espectros de XPS del catalizador ZnNiFe–MO, a), Barrido general, b), c) y d) espectros de alta resolución del Zn, Fe y Ni respectivamente.

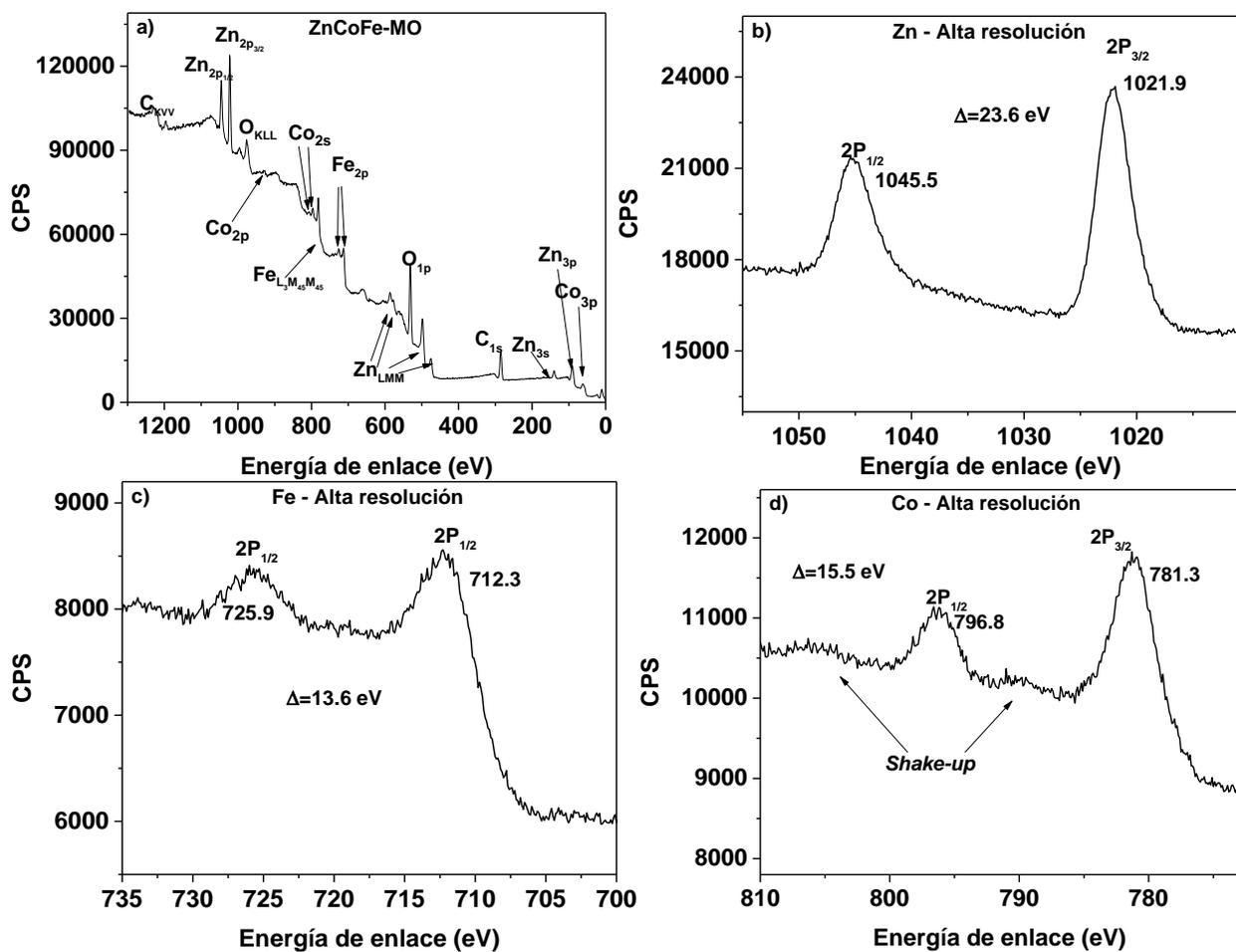


Figura A38.– Espectros de XPS del catalizador ZnCoFe–MO, a), Barrido general, b), c) y d) espectros de alta resolución del Zn, Fe y Co respectivamente.

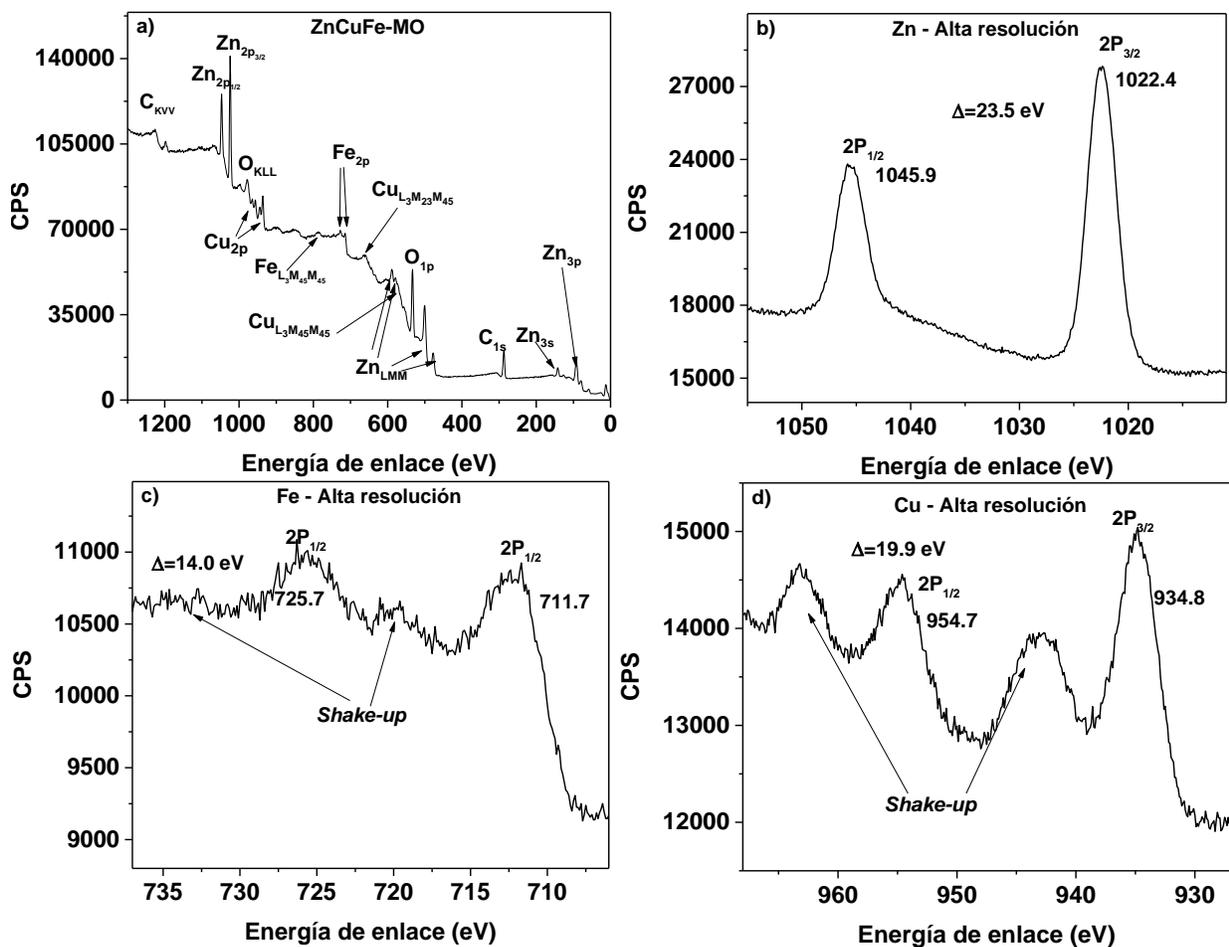


Figura A39.– Espectros de XPS del catalizador ZnCuFe–MO, a), Barrido general, b), c) y d) espectros de alta resolución del Zn, Fe y Cu respectivamente.

A.3.4.– MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN Y MAPAS QUÍMICOS

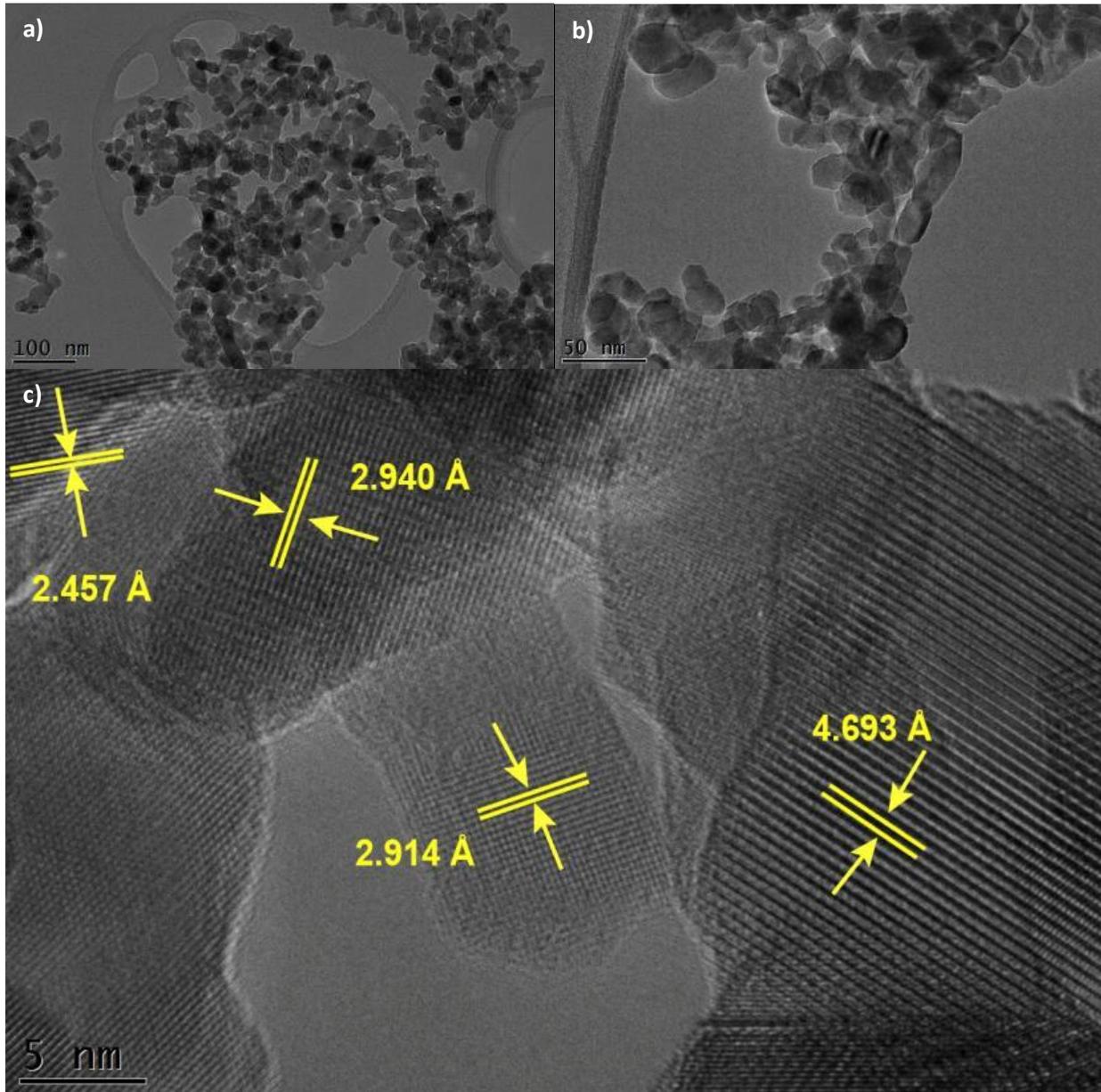


Figura A40.– Micrografías de TEM y HRTEM de los materiales CoMgFe–MO. a), b) Micrografías TEM y c) Micrografía HRTEM, del CoMgFe–MO.

En la Figura a) y b) se observa la morfología de estos materiales que corresponde a aglomerados de nanopartículas. Se puede apreciar los planos descritos en las sección de TEM de óxidos mixtos además del plano (311) correspondiente a la distancia 2.457 Å. Se observa que las distancias interplanares son ligeramente menores a las reportadas por la ficha cristalográfica JCPDS: 22-1086. Este alargamiento es uniforme, es decir, todos los planos cristalográficos aumentan su distancia en una cantidad proporcional según lo que se esperaría mediante la ley de Bragg.

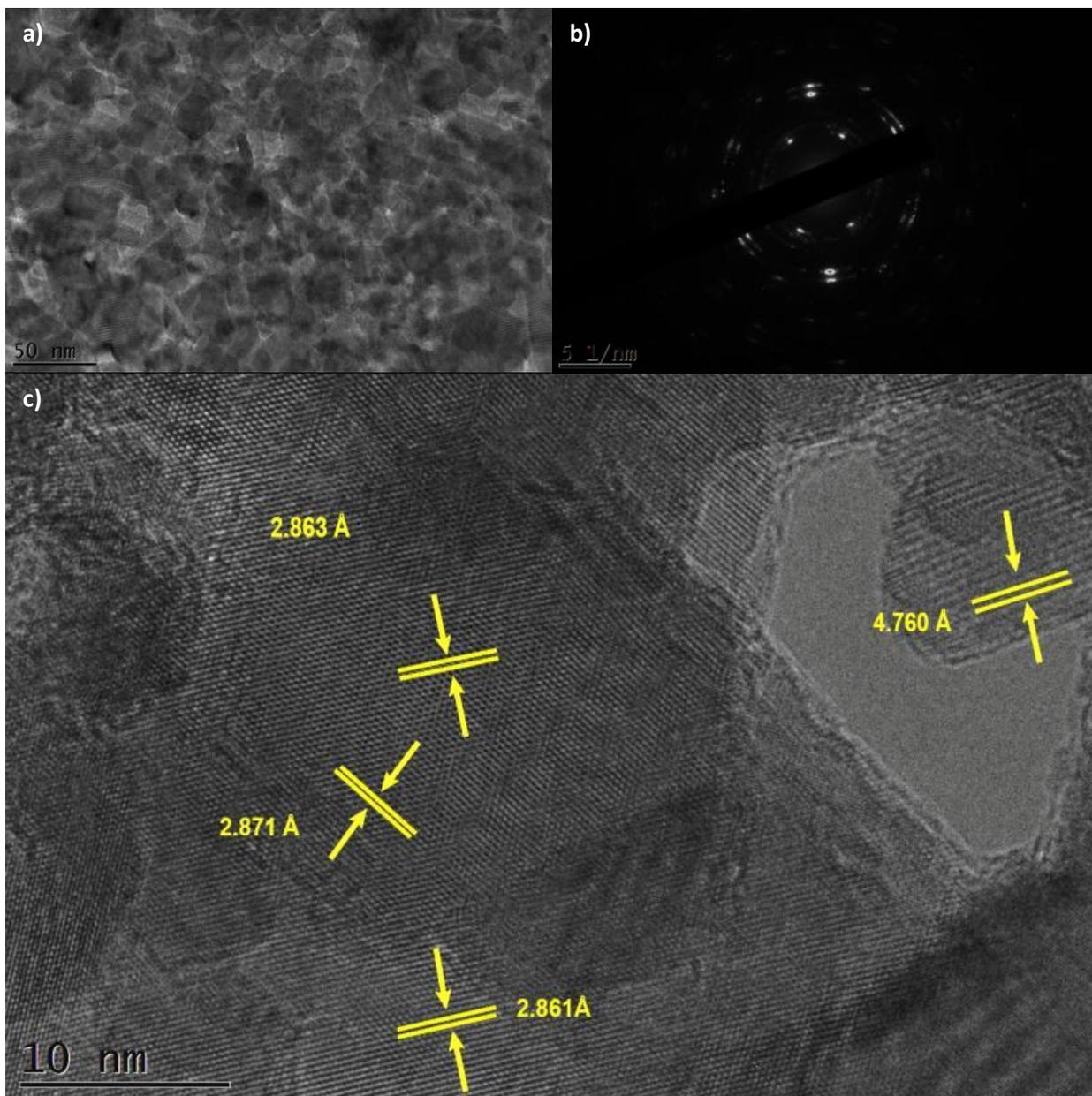


Figura A41.– Micrografías de TEM y HRTEM de los materiales ZnNiFe–MO. a) Micrografía TEM, b) Patrón de difracción de electrones y c) Micrografía HRTEM, del ZnNiFe–MO.

En la Figura a) se observa la morfología de estos materiales que corresponde a aglomerados de nanopartículas. En la Figura b) se observa el patrón de difracción de electrones, lo cual indica la policristalinidad características de estos materiales (a) de todas las figuras de TEM de estos materiales). En el material ZnNiFe–MO, se observan los mismos planos (111) y (220) correspondientes a las distancias interplanares de 2.86 y 4.76. Se pueden ver una disminución en todas las distancias interplanares y esto es normal en el alargamiento de una red cristalográfica de acuerdo a la ley de Bragg.

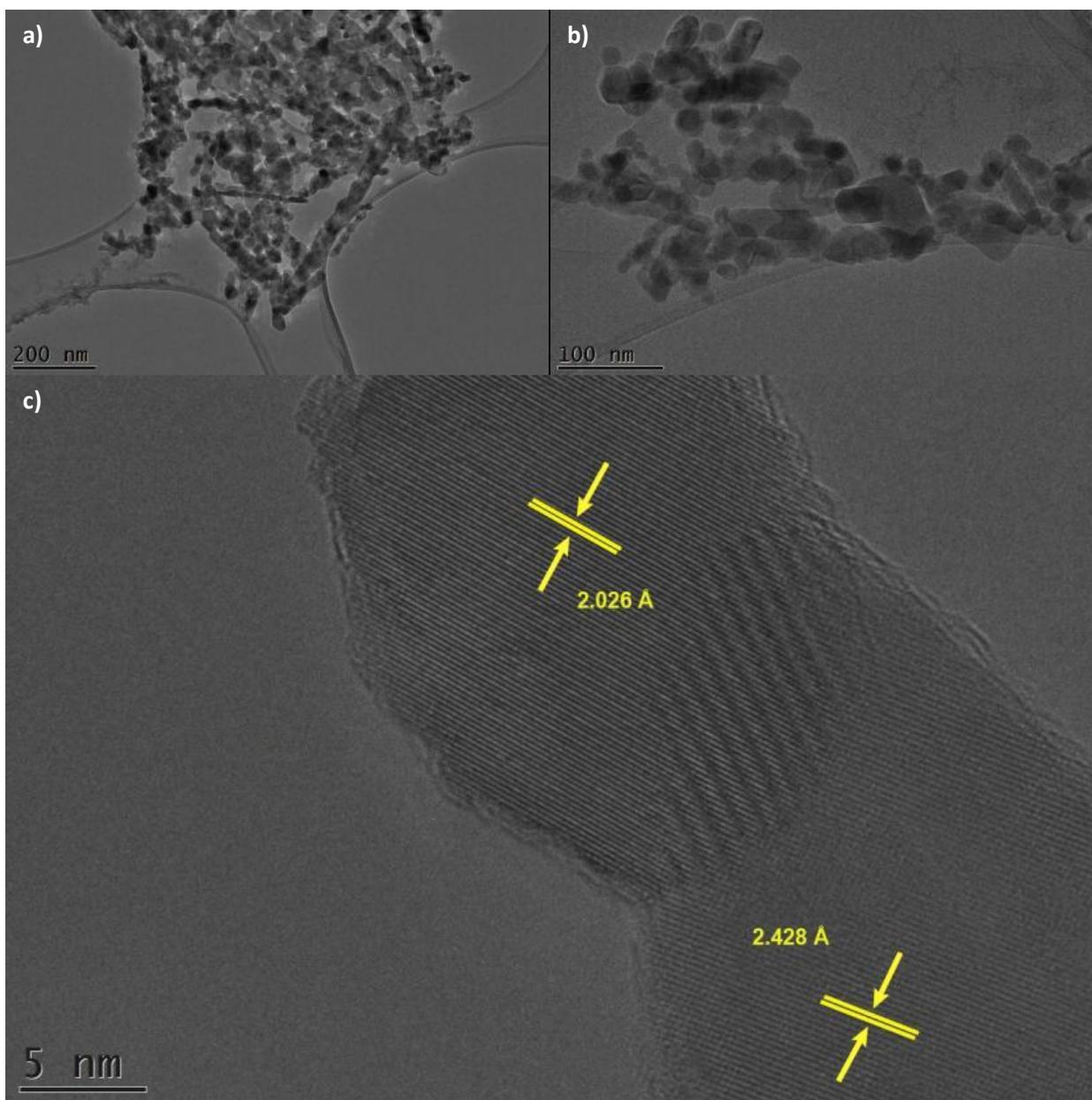


Figura A42.– Micrografías de TEM y HRTEM de los materiales CoGaFe–MO. a) y b) Micrografía TEM, dentro de b) Patrón de difracción de electrones y c) Micrografía HRTEM, del CoGaFe–MO.

En la Figura A42 se presentan las micrografías TEM y HRTEM del material ZnNiFe–MO, así como su correspondiente patrón de difracción de electrones. En la Figura A42 a) se observa la morfología de estos materiales que corresponde a aglomerados de nanopartículas. En la Figura A42 b) se observa el patrón de difracción de electrones, lo cual indica la policristalinidad características de estos materiales (a) de todas las figuras de TEM de estos materiales). En la Figura A42 c), se observan los mismos planos (111) y (400) correspondientes a las distancias interplanares de 2.428 y 2.026 (222) y (400) respectivamente.

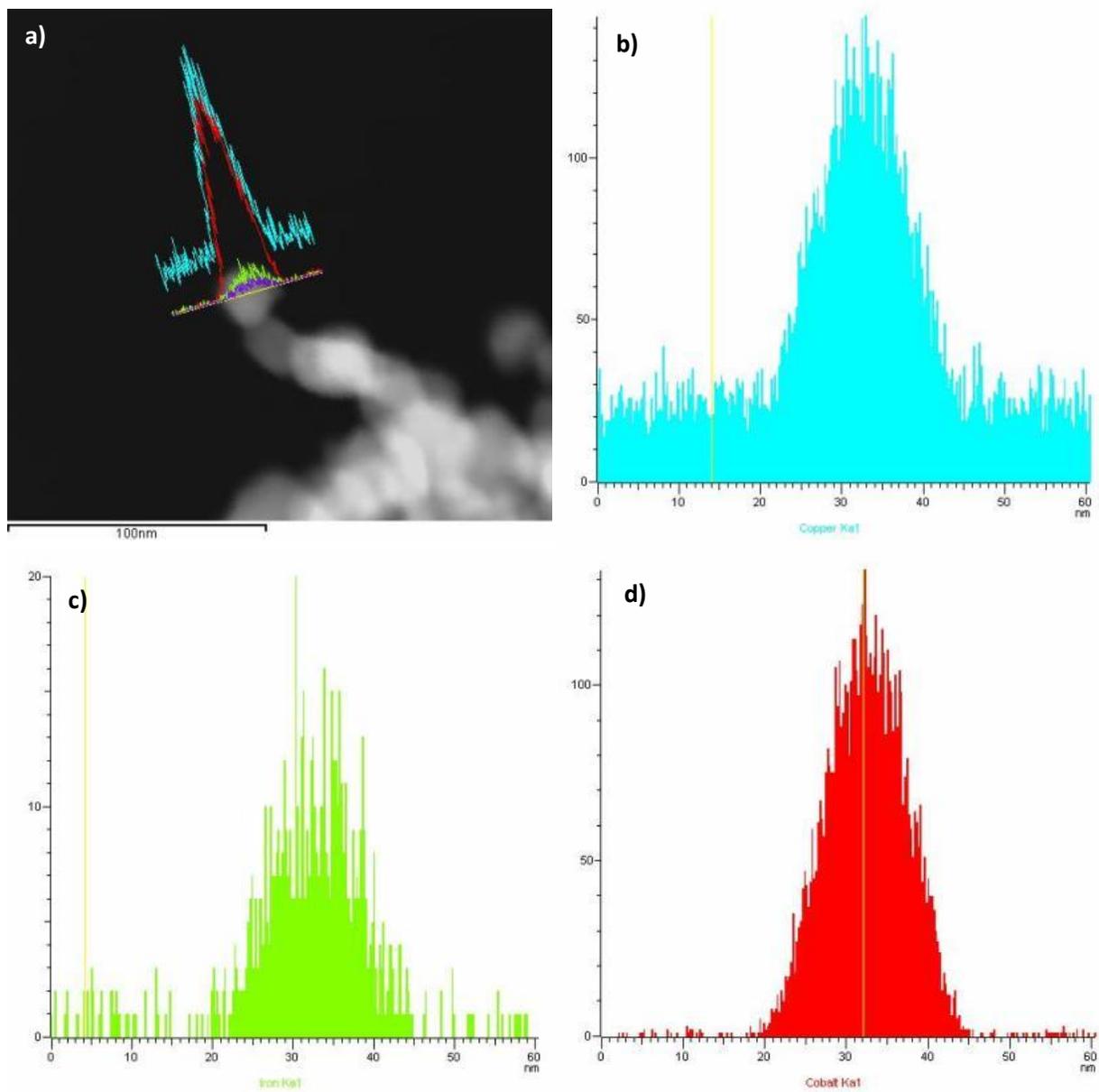


Figura A43.– Distribución lineal de los cationes del material CoCuFe–MO. a) Micrografía TEM de campo oscuro y perfiles de Cu, Fe y Co, b) Cobre, c) Hierro y d) Cobalto.

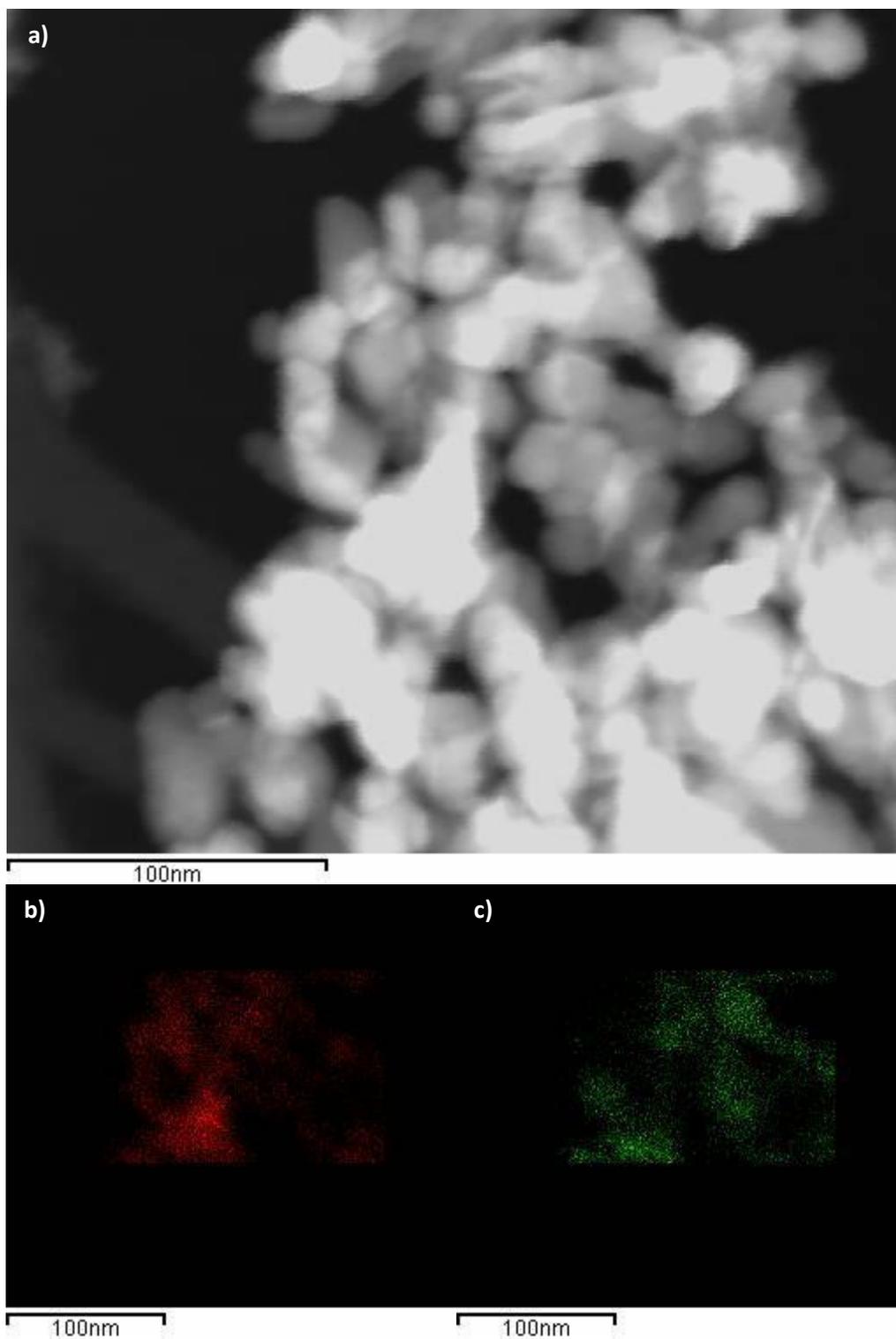


Figura A44.– Micrografía de campo oscuro y Mapas químicos del material CoMgFe–MO. a) Micrografía TEM de campo oscuro, mapas químicos del: b) Cobalto y c) Hierro.

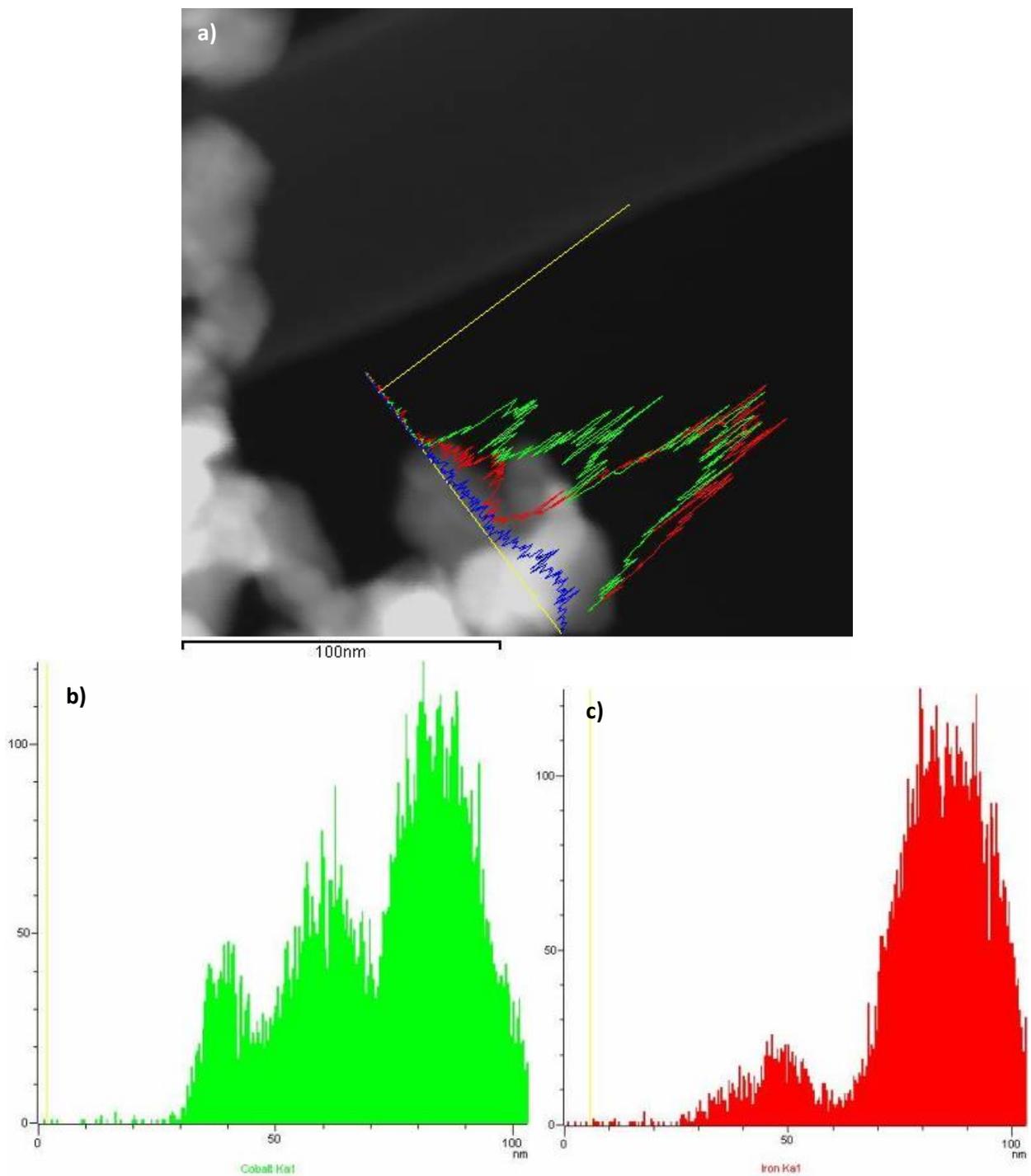


Figura A45.— Distribución lineal de los cationes del material CoMgFe-MO. a) Micrografía TEM de campo oscuro y perfiles de Co y Fe, b) Cobalto y c) Hierro.

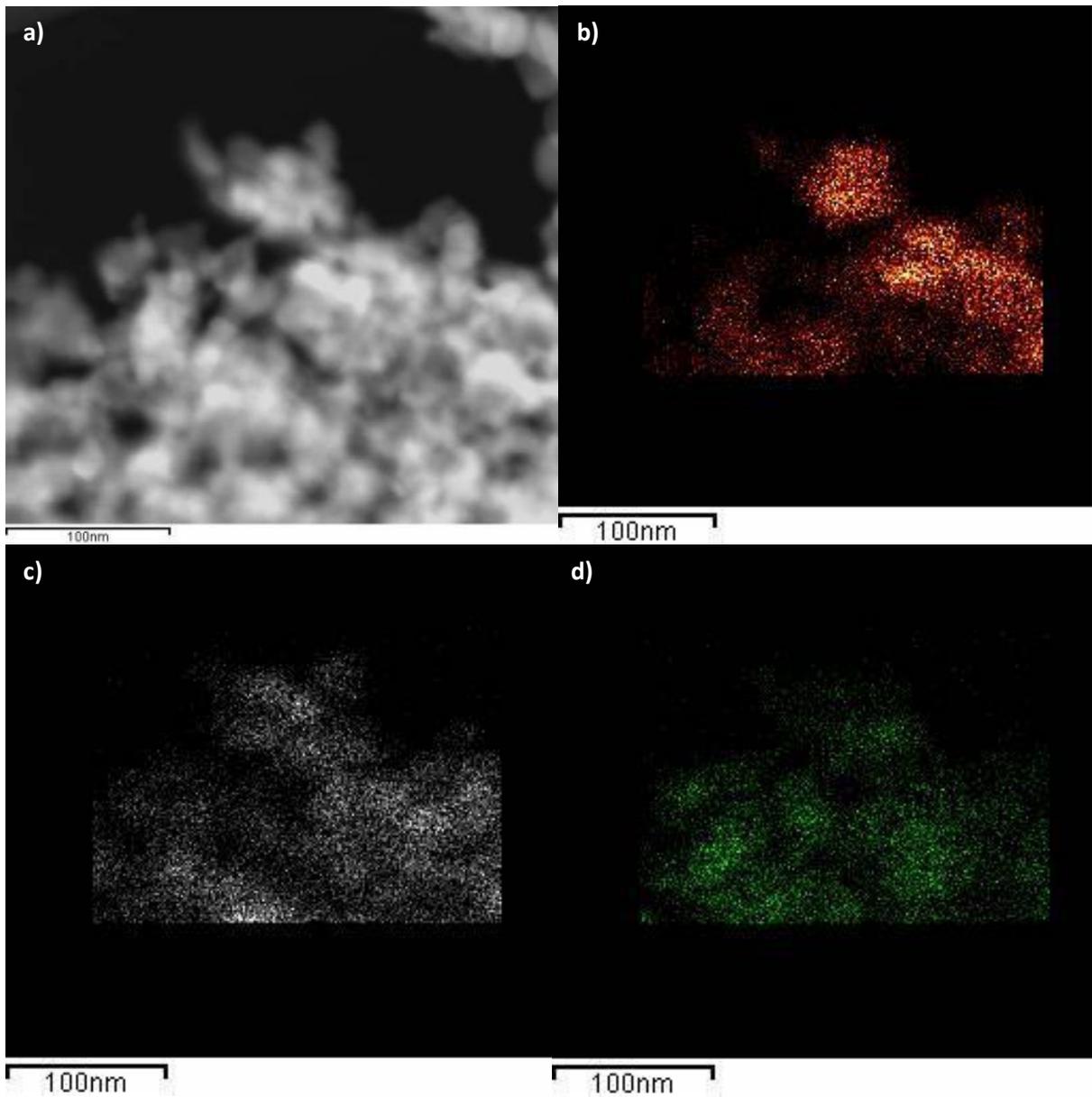


Figura A46.– Micrografía de campo oscuro y Mapas químicos del material ZnNiFe–MO. a) Micrografía TEM de campo oscuro, mapas químicos del: b) Zinc, c) Níquel y d) Hierro.

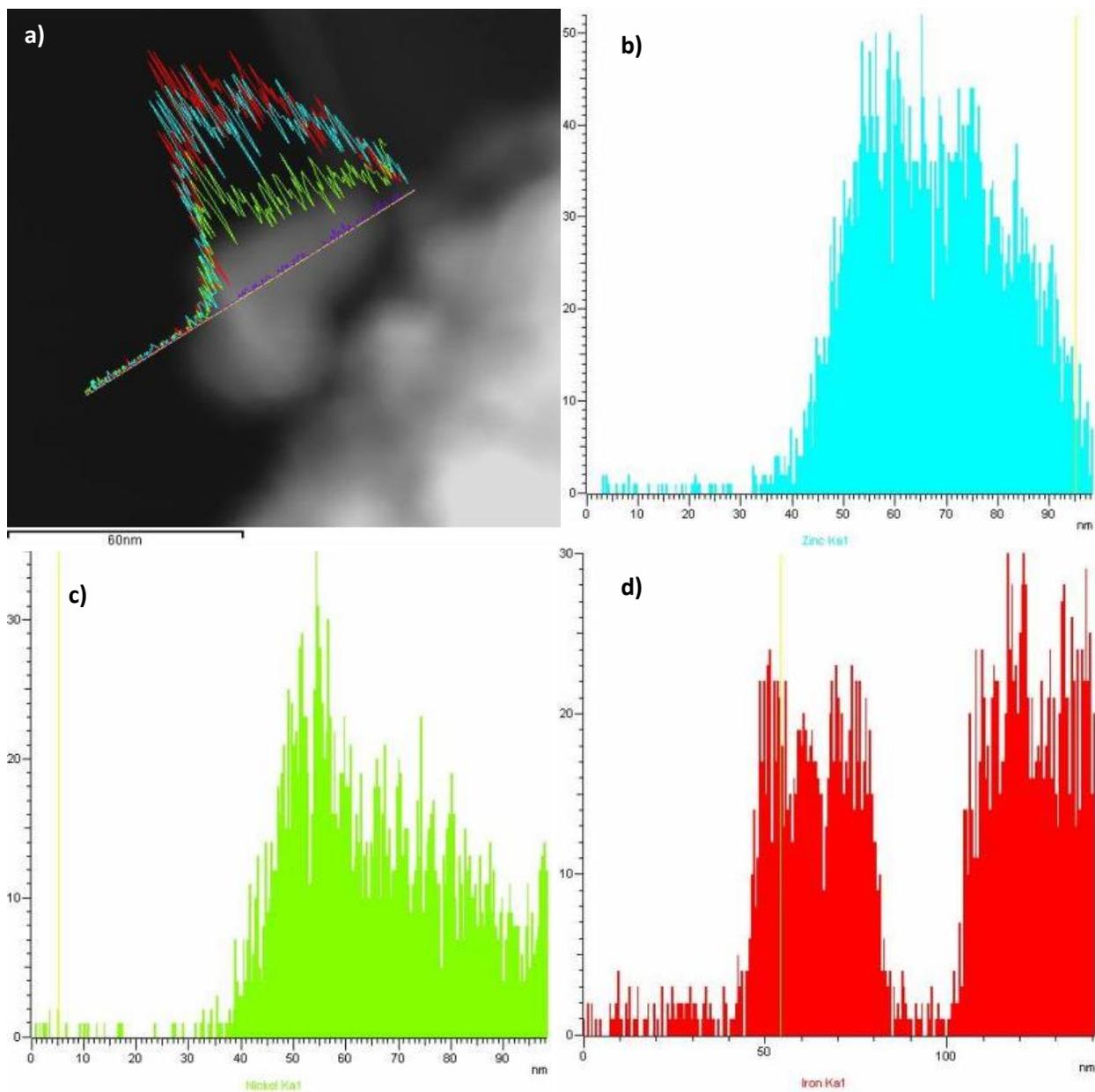


Figura A47.– Distribución lineal de los cationes del material ZnNiFe–MO. a) Micrografía TEM de campo oscuro, mapas químicos del: b) Zinc, c) Níquel y d) Hierro.

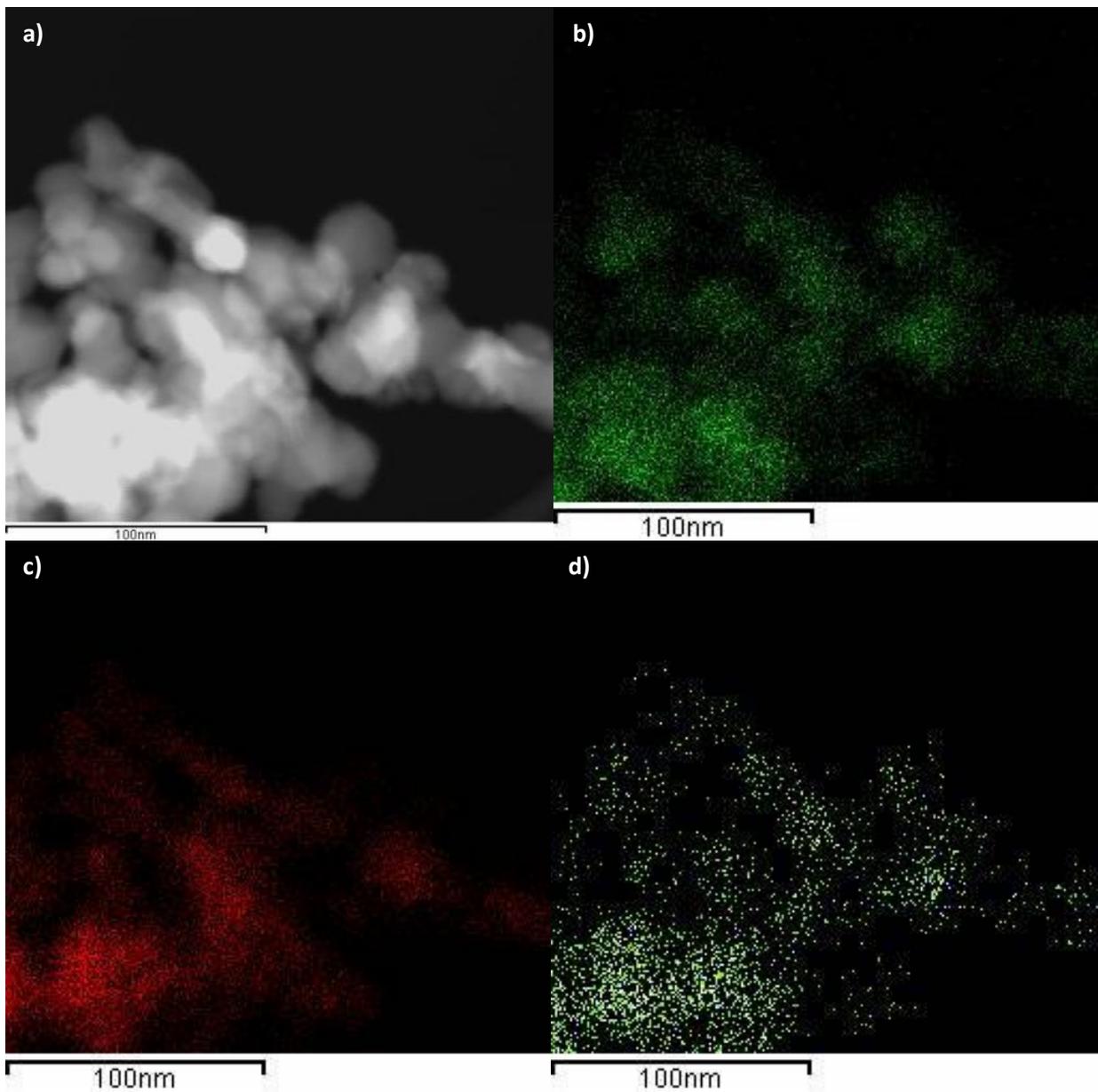


Figura A48.– Micrografía de campo oscuro y Mapas químicos del material CoGaFe–MO. a) Micrografía TEM de campo oscuro, mapas químicos del: b) Hierro, c) Cobalto y d) Galio.