

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



SÍNTESIS POR ULTRASONIDO DE NANOPARTÍCULAS DE  $\text{FeS}_2$  ASISTIDO CON LÍQUIDO  
IÓNICO Y SU EVALUACIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO LÍQUIDO

POR

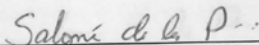
IQ. MARIO ALBERTO SOLANO ESQUER  
IQ. MARIO ALBERTO SOLANO ESQUER

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAestrÍA EN CIENCIAS  
CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE LOS MATERIALES EN CIENCIAS  
CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE LOS MATERIALES

JULIO, 2018


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Comité de aprobación de tesis:  
Síntesis por Ultrasonido de Nanopartículas de FeS<sub>2</sub> Asistido con Líquido Iónico y su  
Evaluación para la Producción de Hidrógeno



---

Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega  
Presidenta



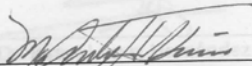
---

Dr. Tomás Constantino Hernández García  
Secretario



---

Dra. Thelma Elizabeth Serrano Quezada  
Vocal



---

Dra. María Aracely Hernández Ramírez  
Subdirectora de Posgrado en Ciencias

---

Dr. Tomás Constantino Hernández García  
Revisor

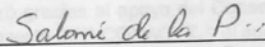
---

Dra. María Aracely Hernández Ramírez  
Subdirectora de Posgrado en Ciencias

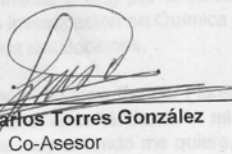
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Comité de revisión de tesis:

**Síntesis por Ultrasonido de Nanopartículas de FeS<sub>2</sub> Asistido con Líquido Iónico y su  
Evaluación para la Producción de Hidrógeno**



**Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega**  
Asesora



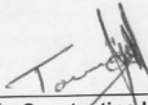
**Dr. Luis Carlos Torres González**  
Co-Asesor



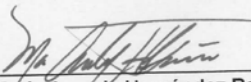
**Dra. Thelma Elizabeth Serrano Quezada**  
Revisora



**Dr. Israel López Hernández**  
Revisor



**Dr. Tomás Constantino Hernández García**  
Revisor



**Dra. María Aracely Hernández Ramírez**  
Subdirectora de Posgrado en Ciencias

**RESUMEN**

Mario Alberto Solano Esquer

Fecha de Graduación: Julio 2018

Página

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Síntesis por Ultrasonido de Nanopartículas de FeS<sub>2</sub> Asistido con Líquido Iónico y su Evaluación para la Producción de Hidrógeno

Número de Páginas:64

Candidato para el Grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

Área de Estudio: Química de los Materiales

**Propósito y Método del Estudio:** Se ha reportado que los dicalcogenuros metálicos de transición son fuertes candidatos como electrocatalizadores en la producción de hidrógeno. En este proyecto se sintetizó FeS<sub>2</sub> con fase pirita por el método de ultrasonido en asistencia de un líquido iónico para mejorar las propiedades de este material. Las propiedades químicas, estructurales y morfológicas fueron determinadas por difracción de rayos X en polvos (DRX), espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersa (EDS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las propiedades electroquímicas fueron estudiadas por medio de voltamperometría cíclica (CV), estudios de polarización y Tafel espectroscopía de impedancia (EIS).

**Contribuciones y Conclusiones:** Se logró sintetizar FeS<sub>2</sub> cristalino con fase de pirita pura por el método de ultrasonido a una potencia menor a la reportada (550 W) y en condiciones ambientales obteniendo tamaños de partícula de 480 nm al usar el 60% (78 W) de potencia del sonotrodo y 460 nm al usar el 80% (104 W), también se encontró una ruta de síntesis en apoyo del líquido iónico Cloruro de 1-Butil-3-metil de imidazolio (BMIMCl). El material sintetizado fue utilizado para pruebas electroquímicas para probar su capacidad como electrocatalizador, los estudios de polarización y Tafel mostraron que el material da sobrepotenciales de -245 mV y -267 mV para los materiales sintetizados sin líquido iónico y -227 mV para el material sintetizado con BMIMCl como cosolvente. Y por medio de EIS se obtuvieron circuitos equivalentes para los diagramas de Nyquist y sus parámetros. Los resultados obtenidos fueron numerosos sin embargo aun no lo suficientemente buenos como para poder darle aplicación a gran escala a la producción de hidrógeno, pero esto abre paso a más oportunidades de investigación.

FIRMA DEL ASESOR

*Salomé de la P.*  
Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega

5.7	Estudios de Polarización Potenciodinámica y Tafel	51
5.8	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	54
<b>INDICE</b>		
Capítulo		Página
<b>CONCLUSIONES</b>		
1.	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1	Ultrasonido.....	3
1.2	Líquido iónico.....	4
2.	ANTECEDENTES.....	7
2.1	Síntesis de nanopartículas de FeS <sub>2</sub> .....	7
2.2	Síntesis de FeS <sub>2</sub> por ultrasonido.....	11
2.3	Síntesis de FeS <sub>2</sub> por ultrasonido y líquido iónico.....	12
2.4	Síntesis por el método de ultrasonido asistido por un líquido iónico.....	12
2.5	Uso de FeS <sub>2</sub> como electrocatalizador en experimentos de HER.....	13
2.6	Uso de dicalcogenuros en experimentos sobre HER.....	14
2.7	Uso de líquido iónico en experimentos sobre HER.....	15
3.	HIPOTESIS Y OBJETIVOS.....	17
3.1	Hipótesis.....	17
3.2	Objetivos Generales.....	17
3.2.1	Objetivos Específicos.....	17
4.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	19
4.1	Síntesis de FeS <sub>2</sub> .....	19
4.2	Caracterización.....	21
4.2.1	Análisis por difracción de rayos X en polvos (DRX).....	21
4.2.2	Espectroscopía Raman.....	22
4.2.3	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	23
4.2.4	Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS).....	24
4.2.5	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	25
4.2.6	Análisis Brunauer, Emmett y Teller (BET).....	26
4.3	Evaluación de la propiedad electroquímica.....	28
4.3.1	Pruebas Electroquímicas.....	28
4.3.3	Estudios de Polarización Potenciodinámica y Tafel.....	29
4.3.4	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).....	30
4.3.5	Disposición de Residuos.....	32
5.	RESULTADOS.....	33
5.1	Síntesis de FeS <sub>2</sub> .....	33
5.2	Caracterización por Difracción de Rayos X.....	36
5.3	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	40
5.4	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	42
5.5	Espectroscopía Raman.....	47
5.6	Análisis Brunauer, Stephen; Emmett (BET).....	48

5.7	Estudios de Polarización Potenciodinámica y Tafel.....	51
5.8	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).....	54
6.	CONCLUSIONES.....	56
7.	REFERENCIAS.....	58
8.	APENDICES.....	61
	Apéndice A.....	62
	Apéndice B.....	63
	Resumen Autobiográfico.....	64

## CAPÍTULO 1

### 1. INTRODUCCIÓN

La energía es un elemento clave en la sociedad humana. Las fuentes tradicionales de energía, como los combustibles fósiles y el carbón cada vez se van agotando, y producen efectos negativos en el ambiente y con ello se daña la salud de los seres humanos.

El hidrógeno es considerado como un candidato importante de energía debido a su abundancia y su naturaleza renovable. Tiene una alta densidad de energía por unidad de masa 2.5 veces mayor a la de la gasolina, y no produce productos dañinos debido a que es extraído de recursos naturales como agua o biomasa<sup>[1]</sup>. La electrólisis del agua es un principio bien conocido para producir oxígeno e hidrógeno gas de una forma sustentable<sup>[2]</sup>. El componente clave para la producción de hidrógeno es el catalizador para la reacción de desprendimiento de hidrógeno (*Hydrogen Evolution Reaction*, HER por sus siglas en inglés). Para que la electrólisis del agua sea un proceso económico y eficiente, la reducción del potencial de la celda electrolítica es vital. El voltaje requerido en la celda depende principalmente del sobrepotencial del hidrógeno y oxígeno, y de la resistencia electrolítica del electrolito usado<sup>[3]</sup>. El sobrepotencial es el potencial requerido para inducir que una reacción ocurra a una tasa práctica<sup>[4]</sup>.

El catalizador más conocido para la electrólisis del agua es el platino, ya que tiene buenas propiedades catalíticas llegando a un sobrepotencial de -60 mV<sup>[5]</sup>. Sin embargo, su uso es muy limitado para la producción de hidrógeno debido a su alto costo y baja abundancia lo cual lo hace inadecuado para la producción a gran escala de hidrógeno. Pero se han hecho esfuerzos para encontrar más catalizadores de bajo costo y abundantes<sup>[1]</sup>.

Los dicalcogenuros metálicos de transición (DMT), han atraído la atención por su aplicación en la electrólisis de agua <sup>[1]</sup>. Por ejemplo, se han realizado estudios de HER con el NiS<sub>2</sub>, CoS<sub>2</sub> y el FeS<sub>2</sub>, debido a que son abundantes, no son costosos, y son minerales bien estudiados, haciéndolos particularmente interesantes para la conversión de energía <sup>[6]</sup>. Existen varios tipos de disulfuros de hierro en la naturaleza, como FeS<sub>2</sub> en forma de pirita y marcasita (Figura 1), Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub> llamada greigita y Fe<sub>1-x</sub>S llamada pirrotita. El FeS<sub>2</sub> en forma de pirita es un semiconductor no magnético con una banda óptica prohibida de 0.9 eV, debido a que es de bajo costo, ha sido usado para la reacción de HER en forma de película delgada con morfología nanocristalina de granos <sup>[6]</sup>.

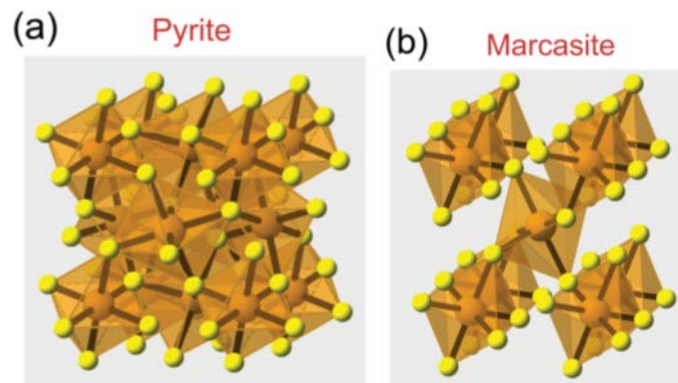


Figura 1. Fases Pirita y Marcasita de los Dicalcogenuros Metálicos (*Energy Environ. Sci.*, 2013, 6, 3553–3558).

El FeS<sub>2</sub> se ha sintetizado por un buen número de métodos, como son: molienda con esferas <sup>[7]</sup>, mecanoquímica <sup>[8]</sup>, bombardeo iónico por magnetron <sup>[9]</sup>, síntesis por microondas <sup>[10]</sup>, método solvotermal asistido por un medio tensoactivo <sup>[11,12]</sup>, método hidrotermal <sup>[13]</sup>, por irradiación de ultrasonido <sup>[14]</sup>, entre otros; obteniendo tamaños nano y micro de FeS<sub>2</sub>.

En las síntesis de ultrasonido se han implementado los líquidos iónicos como solventes o cosolventes, un líquido iónico es una sal formada por iones muy asimétricos y de gran



tamaño que presentan fuerzas atractivas más débiles que las que se presentan en sales convencionales, es líquido en un amplio rango de temperatura. Estos son clasificados como disolventes de diseño debido a la posibilidad de combinar cationes y aniones generalmente inorgánicos, para formar compuestos con las propiedades fisicoquímicas que se deseen para su uso<sup>[15]</sup>.

En este proyecto se busca satisfacer la necesidad de un electrocatalizador para la producción de hidrógeno a través de una ruta de síntesis en condiciones ambientales y a menor potencia a la reportada para el FeS<sub>2</sub> asistido con líquido iónico.

## **1.1 Ultrasonido**

Durante el paso del tiempo se han desarrollado un sin número de métodos para sintetizar materiales. Sin embargo, muchos de estos métodos requieren de temperaturas muy altas y de tiempos largos; la técnica por ultrasonido es una técnica que fue creada para la síntesis de materiales a condiciones más suaves y rápidas. El efecto del que depende la técnica del ultrasonido es la cavitación acústica (Figura 2).

La cavitación acústica es la formación, crecimiento y la implosión de burbujas en el solvente de la reacción. Cuando los líquidos son irradiados por el ultrasonido, la expansión y compresión de ondas acústicas crean burbujas (cavidades) y provoca que las burbujas oscilen. La oscilación de burbujas puede acumular energía ultrasónica mientras crece hasta cierto tamaño. Bajo las condiciones correctas la burbuja crece a grado que colapsa liberando la energía concentrada en la burbuja en periodos muy cortos. Esa implosión cavitacional es muy localizada y transitoria con una temperatura de ~5000 K y presiones de ~1000 atm. Estas condiciones extremas creadas durante la

cavitación acústica es la que da un nuevo camino a nuevas rutas de síntesis para diferentes materiales <sup>[16]</sup>.

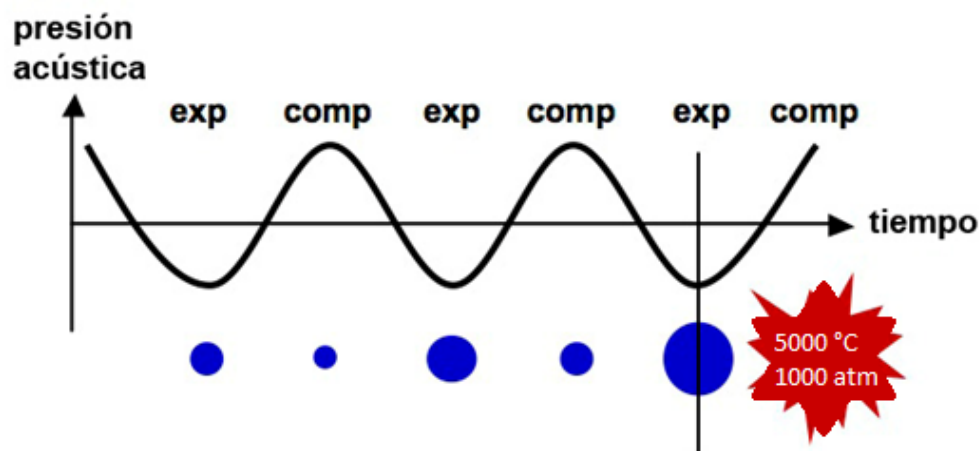


Figura 2. Cavitación Acústica (<https://es.slideshare.net/wgerber/uach-fsica-en-la-odontologia-3-2-ultrasonido>).

## 1.2 Líquido iónico

En la última década, los líquidos iónicos (LIs) han sido un gran interés tanto en el mundo de la investigación científica como entre los más diversos sectores industriales. El término de “líquido iónico” se considera sinónimo de “sal fundida” si bien en la práctica se empezó a utilizar cuando se comenzaron a hacer populares las sales fundidas a bajas temperaturas. De manera indicativa, un compuesto puede denominarse sal fundida cuando la temperatura de fusión está por encima de 100 °C mientras que un líquido iónico funde a temperaturas inferiores.

De la posibilidad de combinar el catión con diversos aniones ha surgido el término “disolventes de diseño”, puesto que la elección de iones determina las propiedades fisicoquímicas del LI como lo son el punto de fusión, viscosidad, solubilidad, etc. Los cationes habituales son imidazolios di o tri sustituidos, los piridinio sustituidos,

tetraalquilamonios y tetraalquilfosfonios y sus parejas suelen ser aniones halogenuros, sulfatos, sulfonatos, triflatos, amidas e imidas, boratos y fosfatos (Figura 3).

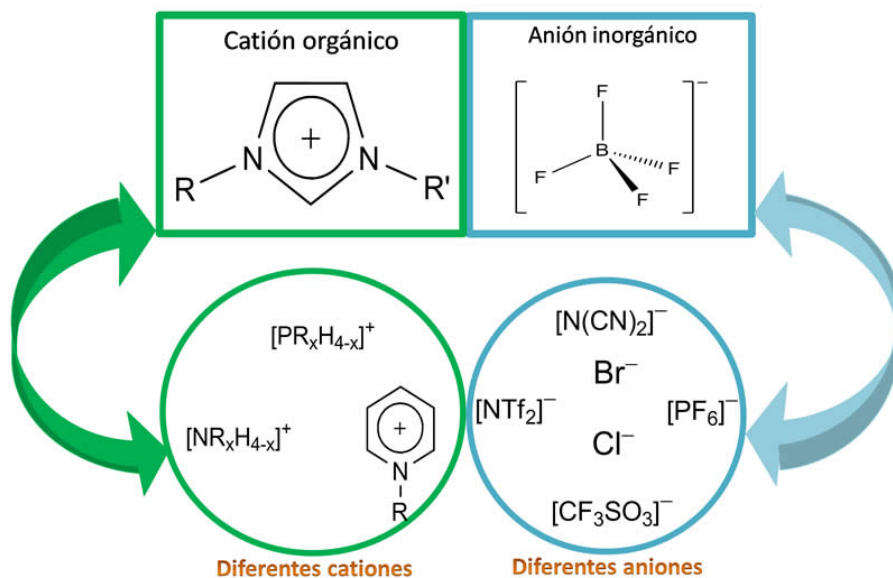


Figura 3. Líquidos Iónicos  
 (<https://repository.uaeh.edu.mx/revistas/index.php/icbi/article/download/560/555?inline=1>).

Debido a su naturaleza iónica e híbrida orgánico-inorgánica, los LIs presentan singulares propiedades que los hacen interesantes. Por ejemplo, son buenos disolventes tanto para compuestos orgánicos como inorgánicos, incluyendo sales metálicas. Esto es debido a que los LIs son un medio altamente solvatante pero muy poco coordinante. Además, una de sus propiedades conocidas es su muy baja presión de vapor por lo cual se les considera disolventes no volátiles. Esta característica es la base del gran interés en química verde para sustituir compuestos orgánicos que son volátiles como disolventes en reacciones químicas <sup>[17]</sup>.

Se ha observado que el uso de LIs como solventes y cosolventes en las síntesis puede favorecer diversas morfologías las cuales pueden mejorar las propiedades de los materiales sintetizados, como por ejemplo el uso del LI Cloruro de 1-Butil-3-Metil de Imidazolio BMIMCl en la síntesis de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  promovió la obtención de nanotelas gruesas que mostraron un almacenamiento superior de Litio en ciclos de carga y descarga de baterías <sup>[18]</sup>. En otro trabajo se sintetizó  $\text{CeO}_2$  donde se obtuvo una morfología irregular, pero controlando la cantidad de LI se podía llegar a manipular la morfología que podían obtener por lo cual hace útil el uso de LIs en las síntesis ya que también permiten manipular a gusto la morfología de los materiales dependiendo de la cantidad y el tipo de LI <sup>[18]</sup>.

## **CAPITULO 2**

### **2. ANTECEDENTES**

#### **2.1 Síntesis de nanopartículas de FeS<sub>2</sub>**

En el 2018, W. Ma *et al.* <sup>[19]</sup>, sintetizaron FeS<sub>2</sub> por el método hidrotermal. Los precursores fueron 2 mmol de sulfato de hierro(II) de amonio hexahidratado ((NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O) y 10 mmol tiourea (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S), estos compuestos fueron disueltos por separado, ambos en 125 mL de etilenglicol, estas disoluciones fueron mezcladas en una relación 1:1, esta nueva solución fue colocada en un reactor hidrotermal y se calentó a 200 °C por 24 h, después se dejó enfriar, se lavó con agua destilada y alcohol, se centrifugó y secó en horno de vacío a 100 °C durante 12 h. El material fue caracterizado por XRD, SEM, Espectroscopía Raman y TEM. Ellos reportaron que obtuvieron una fase de pirita cúbica pura. El material obtenido fue utilizado en baterías recargables de Li-FeS<sub>2</sub>.

En el 2017, W. Chen *et al.* <sup>[20]</sup>, sintetizaron el material por el método hidrotermal. Los precursores fueron sulfato de hierro(II) heptahidratado (FeSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O) como fuente de hierro, polvo de azufre y urea como fuentes de azufre. El solvente fue dimetilformamida (DMF) y etilenglicol. La mezcla fue calentada en una autoclave a 180 °C por 12 h, después se dejó enfriar para posteriormente ser lavado con agua destilada y 95% de alcohol, por último, fue secado en un horno de vacío 80 °C durante toda la noche. El material fue caracterizado por XRD, SEM, EDS, FT-IR. Ellos reportaron que obtuvieron FeS<sub>2</sub> pirita cúbica pura, con una partícula conformada por varias partículas pequeñas de

10 nm. El material sintetizado fue utilizado como una mejora a un electrodo en baterías de ion sodio.

En el mismo año, Y. Shao *et al.* <sup>[21]</sup>, sintetizaron el compuesto mediante calcinación, los precursores fueron 0.5 g de nitrato de hierro nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) disueltos en etanol y polvos de azufre, estos se colocaron en horno tubular a 300 °C durante 1 h con atmósfera de argón. El material fue caracterizado por XRD, Espectroscopía Raman, TEM y FESEM. Ellos reportaron que el material obtenido fue  $\text{FeS}_2$  pirita cúbica pura, la morfología del material fue de nanohojas debido a que el  $\text{FeS}_2$  fue depositado en nanohojas de grafeno funcionalizado. El material fue utilizado como ánodo en una batería de ion sodio.

En el 2016, M. Khabbaz *et al.* <sup>[14]</sup>, sintetizaron el compuesto por un método clásico. Los precursores fueron 2.68 g de sulfato de hierro(II) heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), 6.68 g de tiosulfato de sodio pentahidratado ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), 100 mL de etanol absoluto. Los reactivos se colocaron en un reactor de tres bocas en una atmósfera de argón para remover el aire, se calentó a una temperatura de 200 °C por 24 h, para después lavarse y secarse a 80 °C por 4 h en un horno de vacío. El  $\text{FeS}_2$  obtenido fue caracterizado mediante XRD, FT-IR, SEM, Espectroscopía Raman y EDS. Se obtuvo una fase cristalina cúbica, con tamaños alrededor de 16 nm, sin embargo, se observaron impurezas de azufre.

En el año 2015, S. Fathinia *et al.* <sup>[7]</sup>, sintetizaron el compuesto  $\text{FeS}_2$  por medio de molienda de esferas, a partir de piedra de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y pirita ( $\text{FeS}_2$ ) obtenidos de la mina de hierro Morvarid en Irán; hidróxido de sodio (NaOH), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$  30%). Los sólidos se trituraron en un molino planetario de esferas modelo PM2400 durante 6 h con una relación de masa de la esfera a masa de polvo de 10:1 para poder preparar nanopolvos, luego lavaron y secaron el material a

50 °C por 4 h. Se caracterizó el material por medio de XRD, SEM, EDX y FT-IR, con ello obtuvieron, nanopartículas de tamaños de 20-100 nm de fase de pirita cúbica, hematita y magnetita para aplicarlos como catalizadores en un sistema heterogéneo Fenton.

En el año 2013, L. Zhu *et al.* <sup>[11]</sup>, sintetizaron FeS<sub>2</sub> por vía solvotermal asistido por un medio tensoactivo, los precursores fueron cloruro de hierro(II) tetrahidratado (FeCl<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O), cloroformo (CHCl<sub>3</sub> 99.8%), óxido de trioctilfosfina (TOPO 99.9%), polvo de azufre (99.9%). La temperatura de trabajo fue de 220 °C durante 2 h. Se caracterizó el material por medio de TEM, STEM y observaron nanocristales de FeS<sub>2</sub> cortos, ramificados, y bastones con forma de cromosoma de 10 nm de diámetro y de 20 a 30 nm de largo. También mencionan que obtuvieron cuasi cubos de 200 nm de fase de pirita cúbica, al reducir la concentración de reactante, o al agregar una capa de diol. En este estudio no se evaluó alguna propiedad, sin embargo, los autores mencionan que la síntesis de FeS<sub>2</sub> por medio de esta ruta permite el estudio de propiedades ópticas y electrónicas del FeS<sub>2</sub>.

En el año 2012, S. C Hisao *et al.* <sup>[12]</sup>, sintetizaron FeS<sub>2</sub> por método solvotermal asistido por un medio tensoactivo, los reactivos usados fueron 0.63 mol de Cloruro de hierro(II) (FeCl<sub>2</sub>), 30 mL de oleilamina, 6 mmol de polvo de azufre y etanol. Se calentó a 180 °C durante 1 h. Realizaron la caracterización del material con XRD, TEM y XPS. Obtuvieron nanocristales de FeS<sub>2</sub> con un tamaño de 14 a 18 nm. No se le dio aplicación al producto obtenido, sólo se le realizaron los análisis antes mencionados.

En el 2011, M-L. Li *et al.* <sup>[10]</sup>, sintetizaron FeS<sub>2</sub> con los siguientes precursores: 0.556 g de sulfato de hierro(II) heptahidratado (FeSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O), 0.6 g de PVP-K30, 22 mL de etilenglicol y 0.128 g de polvo de azufre emplearon un microondas doméstico Midea 900 W, 2.45x10<sup>9</sup> Hz. Antes del encendido del microondas el sistema fue purgado con nitrógeno, el microondas lo emplearon al 70% de su capacidad durante 1 h. La

caracterización se realizó con XRD, FESEM y SAED, observaron que la morfología obtenida en esta síntesis fue de microesferulitas de 2.4  $\mu\text{m}$  de diámetro de fase pirita cúbica con marcasita metaestable. Además, usaron el PVP-K30 como un controlador de fase para obtener pirita cúbica pura. No se le dio alguna aplicación al compuesto, los autores investigaron con el fin de poder sintetizar con este método otros calcogenuros metálicos.

En el mismo año, R. J. Soukup *et al.* <sup>[9]</sup>, sintetizaron  $\text{FeS}_2$  por un bombardeo iónico por magnetrón. Depositaron películas de Fe (99.99% puro) sobre sustratos de vidrio calizo a temperatura ambiente, las películas de hierro tenían un espesor de 200 nm, estos materiales fueron colocados en un horno tubular a temperatura ambiente en atmósfera de azufre y nitrógeno. La temperatura se elevó a 60 K/min para llegar rápidamente a la temperatura de sulfuración (300-500  $^{\circ}\text{C}$ ) y se mantuvo por 1 h. Se caracterizó el material con XRD, SEM y AES (Espectroscopia electrónica Auger) para observar que obtuvieron una morfología cúbica en las temperaturas de 350 y 450 $^{\circ}\text{C}$  con una fase de pirita cúbica e impurezas de FeS. Las películas de  $\text{FeS}_2$  sintetizadas mostraban un material prometedor para aplicaciones fotovoltaicas.

En el 2010, D. Wang *et al.* <sup>[13]</sup>, sintetizaron  $\text{FeS}_2$  haciendo uso del método hidrotermal; los precursores fueron 1 mmol de cloruro de hierro(II) tetrahidratado ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), 0.2 g de polivinilpirrolidona (PVP,  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ ), 10 mL de alcohol polivinilo (PVA  $(-\text{CH}_2\text{CHOH}-)_n$ ), 5 mL de hidróxido de sodio (NaOH) y 0.2 g de polvo de azufre. La temperatura empleada fue de 453 K por 12 h. Se caracterizó el  $\text{FeS}_2$  obtenido por medio de XRD, FESEM, HRTEM y UV-Vis, con ello observaron que las morfologías obtenidas fueron de microtubos y microoctaedros con fase de pirita cúbica pura, para luego estudiar sus propiedades ópticas.



En el año 2005, P.P Chin *et al.* [8], sintetizaron FeS<sub>2</sub> por un método mecanoquímico, se utilizó FeS<sub>2</sub> puro (99% y <200 µm), polvo de azufre (99%), se usaron 10 g de una mezcla de hierro y azufre (relación en peso de 0.33 de hierro y 0.67 de azufre como cantidades iniciales) en el molino, para dejarse por 72 h. La caracterización la realizaron con XRD, SEM y TEM; con lo cual obtuvieron nanopartículas con forma de granos de 10 nm de fase de pirita cúbica pura. No se le dio aplicación al FeS<sub>2</sub> obtenido de esta síntesis.

## **2.2 Síntesis de FeS<sub>2</sub> por ultrasonido**

En el 2016, M. Khabbaz *et al.* [14], sintetizaron el compuesto con irradiación de ultrasonido. El equipo de ultrasonido empleado fue el modelo XL2020 con 550 W de potencia y 20 kHz de frecuencia. Los precursores fueron 2.68 g de sulfato de hierro(II) heptahidratado (FeSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O), 6.68 g de tiosulfato de sodio pentahidratado (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•5H<sub>2</sub>O), ambos de grado analítico y obtenidos de Merck, 100 mL de etanol absoluto. Después de la adición de los reactivos, se dejó por 15 min en atmósfera de argón y la reacción se llevó a cabo a 70 °C por 10 min, para luego enfriarse aún sellado; se menciona que el pH de la mezcla después de reaccionar llegó a 5.9. Por último, el producto fue lavado y secado a 80 °C por 4 h en un horno de vacío. El FeS<sub>2</sub> obtenido fue caracterizado mediante XRD, FT-IR, SEM, Espectroscopía Raman y EDS. Ellos mencionan que obtuvieron dos fases, pirita cúbica y marcasita, con tamaños alrededor de 16 nm.

### 2.3 Síntesis de FeS<sub>2</sub> por ultrasonido y líquido iónico

Hasta la fecha no se ha trabajado en la síntesis de FeS<sub>2</sub> utilizando la técnica de ultrasonido asistida con algún LI. Se encontró que, en el año 2014, T. Evans *et al.* [22], emplearon un LI con *N*-metil-*N*-propilpirrolidonabi (trifluorometanosulfonilimida) (C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>) o PYRTFSI para lograr que FeS<sub>2</sub> de origen natural (conseguida de Alfa Aesar) fuera usado como cátodo en una batería de alta densidad. No sintetizaron el material, lo que realizaron fue moler las piedras de FeS<sub>2</sub> natural en un molino durante 1 h. El LI fue utilizado como electrolito para realizar pruebas de estabilidad cíclica, perfiles de voltaje y perfiles de dQ/dV.

### 2.4 Síntesis por el método de ultrasonido asistido por un líquido iónico

A pesar de que el FeS<sub>2</sub> no ha sido sintetizado con asistencia de un LI, existen antecedentes de que el uso de LIs en síntesis por ultrasonido tiene un efecto en la morfología de los materiales dependiendo de la cantidad de líquido iónico agregado. Por ejemplo:

En el año 2016, L.M. Al-Qirby *et al.* [23], por el método de sonoquímica en presencia del LI [EMIM][BF<sub>4</sub>] (C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>2</sub>) sintetizaron nanocristales de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con sal de acetato de cobalto(II) (Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O) como precursor. Ellos variaron el tiempo de sonificación (30, 60 90 y 120 min), y también se varió la proporción molar de líquido iónico (0.5, 1, 2, 4 y 6), al caracterizar por medio de TEM y FESEM notaron que al no agregar LI en la síntesis obtuvieron nanobarras, mientras que en las muestras donde se les agregó LI mostraron una morfología de nanoflores, y conforme fueron incrementando

la cantidad de LI las nanopartículas se aglomeraban por inducción magnética entre las partículas.

En el año 2014, García *et al.* <sup>[24]</sup>, sintetizaron nanoestructuras de SnS por el método de sonoquímica asistido por mezclas de solvente y LI [BMIM][BF<sub>4</sub>] con SnCl<sub>2</sub> como precursor. Manteniendo en pruebas un tiempo de 10 min de sonda de ultrasonido, variaron la cantidad de LI y etanol para luego variar el tiempo de sonda de ultrasonido. Observaron que al usar únicamente etanol puro se obtuvo un polvo no cristalino, en cambio al agregar una proporción de 1:1 de etanol y LI se presentó un buen grado cristalino. Cuando se agregó solo el LI como solvente se obtuvo una menor cristalinidad; demostrando que el LI tiene un papel importante en la cristalinidad del SnS.

En el año 2010, Salinas *et al.* <sup>[25]</sup>, sintetizaron Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> por medio un LI asistido por sonoquímica. Los precursores fueron cloruro de antimonio(III) (SbCl<sub>3</sub>), tioacetamida, etanol absoluto y el LI [BMIM][BF<sub>4</sub>] o (C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>2</sub>). Al caracterizarlo por SEM observaron que al agregar solo etanol la morfología fue irregular. Sin embargo, al agregar líquido iónico como cosolvente, en una relación de 6:4 etanol y líquido iónico, la morfología que obtuvieron fue de nanobarras, mostrando así que el líquido iónico influye en la morfología del Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

## **2.5 Uso de FeS<sub>2</sub> como electrocatalizador en experimentos de HER**

En el año 2015, D. Wang *et al.* <sup>[26]</sup> reportaron la síntesis de nanohojas de FeS<sub>2</sub> de fase de pirita cúbica dopadas con Co y nanotubos de carbón como soporte; mezclando nitrato de hierro (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), tioacetamida (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NS) y acetato de cobalto (Co(Ac)<sub>2</sub>) en un baño

de aceite. El  $\text{CoFeS}_2$  fue empleado en la catálisis de reacciones de HER dando un bajo sobrepotencial de  $-120 \text{ mV}$ , con una durabilidad a largo plazo de 40 h.

En el año 2014, M. Faber *et al.* <sup>[6]</sup>, realizaron experimentos de HER con dicalcogenuros metálicos de fase cristalina semejante o con forma de piritita, como  $\text{CoS}_2$  y  $\text{NiS}_2$ . Aquí reportaron  $\text{FeS}_2$  sintetizado por un método de sulfuración térmica en un horno tubular a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h para luego enfriarse a temperatura ambiente bajo atmósfera de Ar; el cual posteriormente fue usado como electrocatalizador para la reacción de HER, fue una película delgada con morfología nanocristalina de granos. El electrodo de trabajo era un disco de grafito recubierto con la película delgada de piritita montada en un electrodo de disco de carbono vítreo revestido con fluoropolímero (PCTFE) usando pintura de plata (Ted Pella, PELCO colloidal silver), el material fue depositado utilizando un rayo de electrones evaporando 50 nm de Fe en sustratos de vidrio de borosilicato recubiertas con películas de 180 nm de espesor de  $\text{CoS}_2$  conductor, estas películas fueron sulfurizadas como fue mencionado con anterioridad para obtener las películas delgadas con una capa de una película de  $\text{CoS}_2$  metálico, dando un sobrepotencial de  $-217 \text{ mV}$  <sup>[6]</sup>.

## **2.6 Uso de dicalcogenuros en experimentos sobre HER**

En el año 2015, X.Long *et al.* <sup>[27]</sup>, reportaron experimentos de HER con nanohojas ultradelgadas de  $\text{NiS}_2$  dopadas con hierro metálico por medio de conversión topotáctica de un precursor hidróxido (urea acuosa), los resultados que obtuvieron mostraron una excelente actividad y estabilidad dando un sobrepotencial de  $-105 \text{ mV}$ .

En el año 2014, M. Faber *et al.* <sup>[6]</sup>, realizaron experimentos de HER con dicalcogenuros metálicos, entre ellos sintetizaron  $\text{CoS}_2$  por medio de un método de sulfuración térmica formando películas delgadas, microcables y nanocables, obteniendo un sobrepotencial de -128 mV. En el mismo trabajo se sintetizaron películas delgadas de  $\text{NiS}_2$  dando un sobrepotencial de -230 mV.

## **2.7 Uso de líquido iónico en experimentos sobre HER**

Hasta la fecha, no se ha reportado el uso de líquidos iónicos en la síntesis de nanopartículas de  $\text{FeS}_2$  y con él que realicen pruebas donde busquen conocer su capacidad para producir hidrógeno. Pero hay trabajos donde los líquidos iónicos han sido usados para sintetizar otros materiales y probarlos como catalizadores para la reacción de HER.

Por ejemplo, en el año 2015 J. Benson *et al.* <sup>[28]</sup>, por medio de polvos puros de  $\text{MoS}_2$ , y del líquido iónico 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato o BMIMPF<sub>6</sub> ( $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{F}_6\text{N}_2\text{P}$ ) produjeron un material gelatinoso, el cual molieron y lavaron. Se realizaron las caracterizaciones de SEM, XRD y Espectroscopía Raman. Obtuvieron una morfología de nanopuntos con los cuales hicieron capas con un grosor de hasta 7 capas (de 4 nm) y un tamaño promedio lateral de 20 nm. Las pruebas de HER mostraron un buen rendimiento dando un potencial inicial de -90mV a una densidad de corriente de 10 mA/cm<sup>2</sup>. Mientras que, en un trabajo realizado sin líquido iónico durante el mismo año, por Peter C. K. Vesborg *et al.* <sup>[5]</sup>, mencionaron que utilizando  $\text{MoS}_2$  molido a polvos pequeños y electrodepositados se obtiene un sobrepotencial de -155mV a una densidad de corriente de 1 mA/cm<sup>2</sup>, lo cual es una evidencia que el uso de líquidos iónicos es favorable para la reacción de HER.

- **Análisis crítico de la literatura actualizada**

Los métodos de síntesis previamente mencionados usan tiempos desde 1 hasta 24 h y temperaturas de 180 °C hasta 500 °C y hay una necesidad de diseñar una ruta de síntesis con menor tiempo y temperatura de nanopartículas de FeS<sub>2</sub> ya que es un candidato importante para la investigación de la producción de hidrógeno, y la vía de ultrasonido ha mostrado ser una efectiva ruta para su síntesis como fue demostrado en el trabajo de M. Khabbaz et al. <sup>[14]</sup>. En combinación con un líquido iónico se tiene la posibilidad de darnos una nueva ruta de síntesis como en los trabajos de, L.M. Al-Qirby et al. <sup>[23]</sup>, García et al. <sup>[24]</sup>, y Salinas et al. <sup>[25]</sup>, además de mejorar el sobrepotencial del FeS<sub>2</sub> como mostraron C. K. Vesborg et al. <sup>[5]</sup> en su trabajo con nanopuntos de MoS<sub>2</sub>.

## **CAPITULO 3**

### **3. HIPOTESIS Y OBJETIVOS**

#### **3.1 Hipótesis**

Mediante el método de sonoquímica asistido por el líquido iónico Cloruro 1-Butil-3-metilimidazolio ( $C_8H_{15}ClN_2$ ) [BMIM][Cl] se obtienen nanopartículas de  $FeS_2$ , para su uso como electrocatalizador en la producción de hidrógeno con un sobrepotencial menor a -217 mV.

#### **3.2 Objetivo General**

Sintetizar nanopartículas de  $FeS_2$  empleando el método de sonoquímica asistido con líquido iónico y evaluarlo como electrocatalizador de HER.

##### **3.2.1 Objetivos Específicos**

1. Evaluar la solubilidad de precursores de hierro y azufre en el líquido iónico.
2. Sintetizar  $FeS_2$  con el método de sonoquímica asistido con el líquido iónico 1-Butil-3-metilimidazolio Cloro ( $C_8H_{15}ClN_2$ ) [BMIM][Cl].

3. Caracterizar el material por medio de difracción de rayos X (DRX), Espectroscopía Raman, Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM), Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Análisis Brunauer Emmett y Teller (BET).
4. Preparar el electrodo de carbón vítreo con el  $\text{FeS}_2$  para las pruebas electroquímicas.
5. Evaluar el potencial del  $\text{FeS}_2$  como electrocatalizador por medio de un estudio de Polarización Potenciodinámica y Tafel.
6. Estudiar la interface electrodo/electrolito por medio de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).



## CAPITULO 4

### 4. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 4.1 Síntesis de FeS<sub>2</sub>

- **Sin Líquido Iónico BMIMCl**

Para la obtención de FeS<sub>2</sub>, se utilizaron directamente los precursores, obtenidos de Sigma Aldrich, 1 mmol de FeCl<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O 99.99% como fuente de hierro y 3 mmol Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•5H<sub>2</sub>O 99.5% como fuente de azufre. En un vial de 20 mL, se agregaron 6 mL de etilenglicol y agua en relación 1:1, se adicionó el precursor de hierro y se disolvió totalmente, después se añadió el precursor de azufre hasta disolución total, y se continuó agitando manualmente por 2 min. Posteriormente, se colocó el vial en el sonotrodo (Figura 4) y se programó para usar un 60% (78 W) de la potencia en modo intermitente de 5 s on/2 s off, durante 2 h 45 min para el experimento 1. Para el experimento 2 se usó el sonotrodo al 80% (104 W) de la potencia durante 1 h 10 min con un modo intermitente de 5 s on/ 2 s off.



*Figura 4. Sonificador Vibra Cell con punta de aleación de titanio de 6 mm de diámetro, frecuencia 20 kHz y potencia de 130 W, ubicado en el Laboratorio de Materiales II, EGC, FCQ, UANL.*

Los precipitados obtenidos se centrifugaron en una centrifuga LWS COMBO V24 para separarlos del solvente y posteriormente fueron lavados tres veces con agua y dos veces con etanol. Después de los lavados fueron secados en un horno de vacío SHEL LAB a 80 °C durante 2 h para luego caracterizarse.

- **Con Líquido Iónico BMIMCl**

Para la síntesis de FeS<sub>2</sub> en presencia de LI se utilizará BMIMCl 98% obtenido de Sigma Aldrich ya que su catión ayuda a limitar el tamaño de partícula durante la síntesis, nuevamente se utilizaron los precursores antes mencionados, como fuente de hierro y como fuente de azufre. En un vial de 20 mL, se agregó 0.1 mmol de BMIMCl, 6 mL de etilenglicol y agua en relación 1:1, se adicionó el precursor de hierro y se disolvió totalmente, después se añadió el precursor de azufre hasta disolución total, y se continuó agitando manualmente por 2 min. Posteriormente, se colocó el vial en el sonotrodo (Figura 4) y se programó para usar un 60% (78 W) de la potencia en modo intermitente de 5 s on/ 2 s off, durante 2 h 45 min para el experimento 3. Para el experimento 4 se usó el sonotrodo al 80% (104 W) de la potencia durante 1 h 10 min con un modo intermitente de 5 s on/ 2 s off.

Los precipitados obtenidos se centrifugaron y lavaron de misma forma que los obtenidos sin la presencia del LI para luego llevarlos a su posterior caracterización.

En la Tabla 1 se presenta el compilado de experimentos que se realizaron en este trabajo, los cuales tuvieron el fin de estudiar las influencias de algunos de los factores que afectan al producto de la síntesis.

*Tabla 1. Plan de Trabajo.*

Experimento	Potencia	LI	Tiempo
1	60%	-	2 h 45 min
2	80%	-	1h 30 min
3	60%	0.1 mmol	2 h 45 min
4	80%	0.1 mmol	1h 30 min

No se hicieron experimentos a mayor tiempo debido a que el sonotrodo llegaba a sobrecalentarse y esto puede dañar el equipo.

## **4.2 Caracterización**

A continuación, se presentan las caracterizaciones utilizadas en el presente trabajo, así como una descripción de cada una de ellas.

### **4.2.1 Análisis por difracción de rayos X en polvos (DRX)**

La técnica de difracción de rayos X en polvos es una de las más empleadas para caracterizar materiales, ya que es una técnica analítica rápida, la cual permite identificar fases cristalinas de los materiales. En la técnica de DRX se hace incidir un haz monocromático de rayos X sobre la muestra. La muestra por analizar debe de estar finamente pulverizada para que los granos y/o policristales estén presentes en todas las orientaciones posibles, para que todas las distancias interplanares de un cristal, o las reflexiones de  $2\theta$  aparezcan en un patrón <sup>[29]</sup>.

El equipo empleado es un Difractómetro de rayos X Bruker D2 Phaser (Figura 5) con radiación  $\text{Cu}/\text{K}\alpha$  ( $\lambda=1.5618 \text{ \AA}$ ). El análisis de las fases cristalinas se llevó a cabo mediante la comparación de los patrones de difracción obtenidos experimentalmente con los reportados en la base de datos 2013 del equipo PDF, se hizo el barrido de 5 a  $90^\circ$  con un paso de  $0.05^\circ/0.5\text{s}$ .

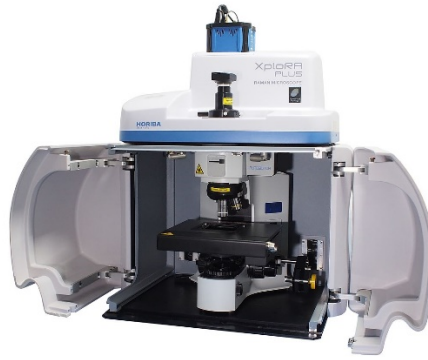


*Figura 5. Difractómetro de rayos X Bruker D2 Phaser ubicado en el Laboratorio de Materiales II, EGC, FCQ, UANL.*

#### **4.2.2 Espectroscopía Raman**

Es una técnica espectroscópica usada en química y física de la materia condensada para estudiar modos de baja frecuencia como los vibratorios, rotatorios, y otros. Se basa en los fenómenos de dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática, generalmente de un láser en el rango de luz visible, el infrarrojo cercano, o el rango ultravioleta cercano. La luz láser interactúa con fonones u otras excitaciones en el sistema, provocando que la energía de los fotones del láser experimente un desplazamiento hacia arriba o hacia abajo. El desplazamiento en energía da información sobre los modos vibracionales en el sistema.

Típicamente, una muestra es iluminada con un rayo láser, la luz del punto iluminado es recogida con un lente y es enviada a un monocromador. Debido a la dispersión elástica de Rayleigh, las longitudes de onda cercanas a la línea del láser son filtradas, mientras que el resto de la luz recogida es dispersada sobre un detector <sup>[30]</sup>. Los análisis se hicieron a una longitud de onda de 1064 nm en un Micro Raman confocal Xplora Horiba (Figura 6).



*Figura 6. Micro Raman confocal XploRA Horiba ubicado en el CIQA, Saltillo, Coahuila México.*

### **4.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

El microscopio electrónico de barrido, conocido por sus siglas inglesas SEM, utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen, después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma sirven para crear una imagen que refleja las características superficiales de la muestra; proporcionando información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes <sup>[31]</sup>.

Los nuevos microscopios SEM trabajan utilizando como fuente de electrones un cañón de emisión de campo (Field Emission Gun, FEG) que proporciona haces de electrones de alta y baja energía más focalizados, lo que permite mejorar la resolución espacial, minimizar cargas sobre el espécimen a observar, causando además menos daños en muestras sensibles (Figura 7). El equipo empleado fue un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo JEOL JSM-6000F.



*Figura 7. Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo JEOL JSM-6000F ubicado en el Laboratorio de Materiales II, EGC, FCQ, UANL.*

#### **4.2.4 Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS)**

Con la incorporación del detector de estado sólido de Si(Li) al microscopio electrónico de barrido se abre la posibilidad de realizar análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en la muestra por medio de la espectroscopía en energía (EDS). De esta manera puede obtenerse información topográfica y composicional rápida, eficiente y simultáneamente de la misma área. La señal que se estudia es la correspondiente al espectro de emisión de rayos X. Los rayos X generados por bombardeo electrónico, pueden ser utilizados para identificar los elementos presentes en el espécimen.

El análisis de los rayos X característicos emitidos por una muestra implica medir con precisión alta sus longitudes de onda o energías y las correspondientes intensidades. Cuando se usa el sistema dispersivo en energías, el detector de rayos X se coloca antes de dicho sistema dispersante a fin de coleccionar la mayor cantidad de radiación posible. Así, la señal de rayos X proveniente del detector es analizada por un sistema de análisis

de altura de pulsos donde esta altura está relacionada con la energía del fotón incidente. Para que los procedimientos de corrección desarrollados para análisis cuantitativo sean válidos, la muestra debe ser de composición homogénea y tener una superficie plana <sup>[32]</sup>.

#### **4.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)**

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay una gradación entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final sobre una CCD (Dispositivo de Carga Acoplada) que puede tener miles de aumentos con una definición inalcanzable para cualquier otro instrumento. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes, el equipo empleado se presenta en la Figura 8 <sup>[33]</sup>.



*Figura 8. Microscopio electrónico de Transmisión FEI-Titan G2 80-300 ubicado en el CIQA, Saltillo, Coahuila México.*

#### **4.2.6 Análisis Brunauer, Emmett y Teller (BET)**

El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. La magnitud de esta área determina, por ejemplo, cuán rápido se quema un sólido, cuán pronto se disuelve un polvo dentro de un solvente, cuán satisfactoriamente un catalizador promueve una reacción química, o cuán efectivamente elimina un contaminante.

El método BET desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller es reconocido mundialmente como estándar. Se basa en la técnica desarrollada por Langmuir, extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción.

La fisisorción se produce cuando un gas no polar, generalmente nitrógeno, se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals. Al ponerse en contacto el gas con la superficie del sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del



gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Estas isotermas, que nos informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión nos permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución.

Las consideraciones generales de la teoría BET son:

- No existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial).
- No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- Las fuerzas de condensación son las fuerzas impulsoras en la adsorción.

Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma

linealizada habitual, según la ecuación:

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

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

$$S = \frac{V_m A N}{M} \quad \text{Ecuación 2}$$

donde A es el número de Avogadro, M es el volumen molar del gas y N es el área ocupada por cada molécula de N<sub>2</sub> adsorbida (0.162 nm<sup>2</sup>) [34]

## 4.3 Evaluación de la propiedad electroquímica

### 4.3.1 Pruebas Electroquímicas

- **Preparación del Electrodo de Trabajo**

En esta investigación el electrodo de trabajo utilizado fue de carbón vítreo (2.5cm x 1cm). Sobre el cual se colocó el FeS<sub>2</sub> preparado que actuó como electrocatalizador, se realizó lo siguiente:

Primero, para limpiar el electrodo se colocó en una solución 1:1 de etanol/agua y se colocó en baño de ultrasonido durante 30 min. Posteriormente se lavó el electrodo con agua, se secó y lijó con alúmina hasta obtener un acabado espejo.

Se montó una celda de tres electrodos y se corrió una voltamperometría cíclica de 1 V a -1 V a una velocidad de 5 mV/s para corroborar que el electrodo estuvo limpio. Si en la voltamperometría no aparece ningún evento esto quiere decir que el electrodo fue lavado correctamente <sup>[35]</sup>.

Para llevar a cabo el depósito de FeS<sub>2</sub> sobre el carbón vítreo, a una solución 1:1 de etanol/agua de 1 mL se le agregaron 4 mg del material y 30 µL de nafión, se colocó la solución en el baño de ultrasonido durante 1 h. Después se tomaron 5 µL para depositarse sobre el carbón vítreo y se dejó secar en un horno de vacío a 60 °C durante 1 h formando un área de 0.07 cm<sup>2</sup>. El resto de la superficie se recubrió con resina epóxica para lograr que la única respuesta obtenida de los experimentos fuera del material <sup>[36]</sup>.

- **Armado de la Celda**

Para las pruebas electroquímicas se armó una celda de tres electrodos formada por el electrodo de trabajo el cual fue carbón vítreo con el  $\text{FeS}_2$  depositado, un electrodo de cable de platino como contra electrodo, y un electrodo de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  con una solución de  $\text{KCl}$  saturada como electrodo de referencia. La solución usada para la celda fue  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M en 50 mL (Figura 9), la temperatura del ambiente fue de 24 °C.



*Figura 9. Celda de tres electrodos y carbón vítreo con el  $\text{FeS}_2$ .*

#### **4.3.2 Estudios de Polarización Potenciodinámica y Tafel**

Las curvas de polarización muestran la interdependencia entre el potencial de electrodo y la intensidad de corriente (relaciones  $i$  vs.  $E$ ). Las curvas de polarización pueden determinarse aplicando una corriente constante y midiendo el potencial, repitiendo este procedimiento para diversos valores de corriente y midiendo en cada caso el nuevo potencial alcanzado. Otra forma de determinar la relación  $i$ - $E$  es aplicando un potencial constante y determinando la forma en que varía la corriente <sup>[37]</sup>. El equipo empleado es un Potenciostato Biologic VMP3 (Figura 10).



Figura 10. Potenciostato Biologic VMP3, ubicado en el Laboratorio de Materiales II, EGC, FCQ, UANL.

### 4.3.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) y determinando la respuesta correspondiente. En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial - tiempo y corriente - tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancias”.

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc.

Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados “circuitos eléctricos equivalentes”. La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R), utilizado en circuitos de corriente alterna (CA). En un circuito de corriente directa (CD) la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) está dada por la ley de ohm. (Ecuación 3):

$$R = \frac{E}{I} \quad \text{Ecuación 3}$$

En donde E es en volts, I en amperes y R en ohm. En el caso de un señal alterna la expresión equivalente es la siguiente. (Ecuación 4):

$$Z = \frac{E}{I} \quad \text{Ecuación 4}$$

En la Ecuación 2, Z representa la impedancia del circuito, con unidades de ohm. Es necesario hacer notar que, a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. La frecuencia (f) de un sistema de CA se expresa en unidades de Hertz (Hz) o número de ciclos por segundo ( $s^{-1}$ ). De esta manera, es posible definir la admitancia (Y) de un circuito de CA. La admitancia es el recíproco de la impedancia y es un parámetro de importancia en los cálculos matemáticos que involucra la técnica y por otra parte, los equipos usados en estudios de EIS miden en realidad la admitancia. (Ecuación 5):

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{I}{E} \quad \text{Ecuación 5}$$

La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por, la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y

el ángulo de fase. Un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el “espectro de impedancia”. El desarrollo matemático de la teoría que fundamenta la técnica de EIS permite describir la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario (asociado a la raíz cuadrada de -1).

Estas pruebas fueron realizadas desde 0.1 MHz a 0.1 Hz con una perturbación de voltaje sinusoidal de 10 mV de amplitud y los circuitos junto con sus parámetros fueron obtenidos de EC-Lab <sup>[38]</sup>.

#### 4.3.4 Disposición de Residuos

La disposición de residuos fue hecha por la normativa vigente establecida por la Facultad de Ciencias Químicas, UANL.

Tabla 2. Disposición de Residuos.

Residuos	Colector
Soluciones de sales inorgánicas, ácidos inorgánicos como $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	A
Solventes Orgánicos no halogenados como etanol	C
Orgánicos halogenados como el líquido iónico [BMIM][Cl]	D
Material sólido con $\text{FeS}_2$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ y azufre	Basura industrial

## CAPITULO 5

### 5. RESULTADOS

#### 5.1 Síntesis de FeS<sub>2</sub>

- **Sin Líquido Iónico BMIMCl**

Como resultados de la síntesis, se inició con un plan de trabajo intentando replicar el experimento de M. Khabbaz *et al.* <sup>[14]</sup> a pesar de que el equipo empleado en este trabajo (130 W) no puede llegar a la potencia que ellos utilizaron (385 W), sin embargo dando más tiempo a la síntesis se pudo compensar por la falta de potencia. Por lo cual la variable en este diseño de experimento fue el tiempo, encontrando el tiempo de síntesis se buscó variar a una mayor potencia, se utilizaron los mismos precursores de hierro y azufre (FeSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O y Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•5H<sub>2</sub>O), 6mL de etanol y se burbujeo nitrógeno en lugar de argón. La función de esto fue sólo para retirar el oxígeno del etanol. Aquí se notó que estos precursores no fueron solubles en etanol lo cual hizo que el efecto de la cavitación acústica no se pudiera llevar a cabo, sin embargo, el artículo menciona sobre una suspensión no una solución, con esto se decidió continuar con los experimentos del plan de trabajo. A los 30 min de síntesis se notó que el material obtenido fueron piedras color negro haciendo pensar que el material fue obtenido, pero esas piedras al lavarse y secarse cambiaron de color a un café claro (Figura 11). Su patrón de difracción de rayos X se presenta en el Apéndice A. Se buscó alargar el tiempo de síntesis llegando hasta 3 h de síntesis, pero el resultado obtenido fue el mismo aun incrementando la potencia hasta el máximo permitido del equipo que es 80% (104 W).



Figura 11. Replica de Síntesis.

Viendo que aumentar el tiempo y la potencia no eran efectivos, se cambió el precursor de hierro por  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ya que este requiere de menos energía para separar el cloro del hierro, y el solvente fue cambiado por una solución de 1:1 de agua destilada y etilenglicol para poder disolver los precursores con facilidad y se encontró en artículos que los OH en el etilenglicol ayudan al transporte del azufre al hierro durante la reacción <sup>[39]</sup>. Se utilizó el tiempo máximo de síntesis de 3 h a una potencia de 60% (78 W), el sonotrodo automáticamente se detuvo en 2 h 45 min, este experimento se nombró experimento 1.

Al trabajar con las condiciones del experimento 1 (60%, 78 W, sin LI), se observó que a los 30 min de trabajo del ultrasonido el color de la solución fue negro, lo cual concuerda con el color del  $\text{FeS}_2$  reportado (Figura 12a), pero esto no significa que el material ha logrado sintetizarse ya que si la síntesis se detenía antes del tiempo del experimento aun a 5 min antes de terminar el tiempo de 2 h 45 min asignado, el compuesto se oxidaba al finalizar el secado del material (Figura 12b), esto nos indica que el  $\text{FeS}_2$  no se obtiene debido al efecto del ultrasonido si no al decremento del volumen del solvente, lo que provocó que la temperatura se concentrara e incrementara en el experimento llegando a 50 °C, con esta temperatura la reacción para la obtención de  $\text{FeS}_2$  fase pirita ocurre llegándose a obtener el material en 2 h 45 min, no se puede hacer un estudio a mayor



tiempo debido a que el equipo llega a sobrecalentarse por la misma pérdida de volumen, haciendo nuestra limitante el tiempo del decremento del volumen. Se hizo un experimento con control de volumen agregando agua destilada, sin embargo el material nuevamente se oxidó ya que como se ha mencionado es la concentración de la temperatura la que ayuda a que ocurra la reacción para obtener  $\text{FeS}_2$  (Ecuación 6), y el utilizar 100% etilenglicol impide que el volumen baje debido a que el etilenglicol tiene una temperatura de ebullición de 197 °C.

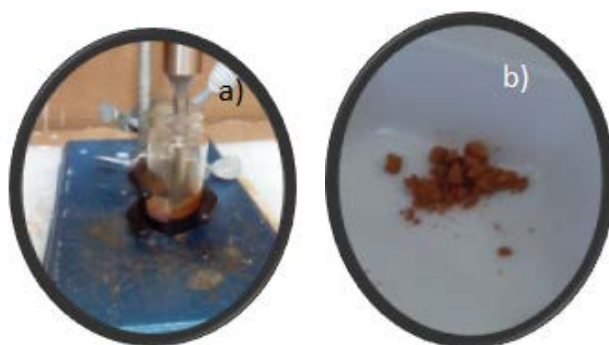
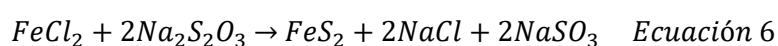


Figura 12. a) Vial de 20 mL a 30 min de reacción, b) Material obtenido en 2h 40 min.

Al utilizar el 80% (104 W) de la potencia del sonotrodo, como en el experimento 1, se fijó una potencia y se dejó durante 3 h, el sonotrodo deteniéndose automáticamente a 1 h 30 min, a estas condiciones se les llamo experimento 2, se observó el mismo comportamiento que el experimento 1 sólo que de forma más rápida debido a que al usar más potencia el volumen del solvente también baja más rápido por lo cual la reacción ocurre en menos tiempo que al utilizar el 60% de la potencia. El experimento 1 y 2 son la base para los experimentos con LI.

- **Con Líquido Iónico BMIMCl**

Como resultados de la síntesis al trabajar con las condiciones del experimento 3, 60% (78 W), 0.1 mmol de BMIMCl, se observó un comportamiento similar en tiempos similares que al trabajar con el experimento 1, a los 30 min de trabajo del ultrasonido el color de la solución se volvió negro, lo cual nuevamente concuerda con el color del FeS<sub>2</sub> y tomando como pauta al experimento 1, se dejó trabajar al sonotrodo durante 2 h 45 min.

Utilizando las condiciones del experimento 4 (80%, 104 W, 1 h 30 min, 0.1 mmol BMIMCl) al igual que durante el experimento 2, el comportamiento fue semejante, debido a esto se dejó el sonotrodo trabajando 1 h 30 min como se realizó durante el experimento 2. Al lavarse con etanol y agua no hubo cambios en el color del material, pero hubo cambio de color después de secarse, pasando del color negro a un color café, debido a que la reacción no se llevó acabo, pero se pasó a Difracción de Rayos X para identificar el material.

## 5.2 Caracterización por Difracción de Rayos X

- **Sin Líquido Iónico BMIMCl**

En la Figura 13 se pueden apreciar los materiales obtenidos en los experimentos 1 y 2 corresponden a la ficha PDF 00-024-0076 FeS<sub>2</sub> de fase pirita cúbica, también se indexan los planos representativos en la figura. Por medio de la ecuación de Scherrer <sup>[40]</sup> se calculó el tamaño de cristalito dando un tamaño de 29 nm para el experimento 1, y 24 nm para el experimento 2; esto fue calculado usando la señal del plano (200). En ambos casos se observa una buena cristalinidad de los materiales debido a la definición de las señales de los difractogramas. Esto le da un punto positivo a nuestra ruta de síntesis debido a que según lo que reportaron M. Khabbaz *et al.* <sup>[14]</sup>, ellos sintetizaron el

material utilizando una potencia mucho mayor (70% de 550W), y después de haber burbujeado argón durante 15 min obteniendo la fase de pirita con impurezas de la fase marcasita aunque en un tiempo de 10 min, en este trabajo se sintetizó utilizando 78 W durante 2 h con 45 min y 104 W de potencia y en condiciones atmosféricas obteniendo la fase de pirita sin impurezas de marcasita. Sin embargo, a mayor porcentaje de potencia empleada se puede apreciar una disminución en la intensidad de las señales si comparamos los difractogramas del experimento 1 y 2. M. Khabbaz *et al.* <sup>[14]</sup> estudiaron la exposición del material durante la síntesis a mayores tiempos de ultrasonido, llegando hasta tiempos de 1 h de ultrasonido, notando que a mayor tiempo de exposición las señales del difractograma disminuyen. Ellos no estudian que ocurre con el material al variar la potencia, pero al notar este comportamiento al aumentar la potencia podría indicar que las señales también decrecientan conforme se use potencias mayores, pero hace falta un mejor estudio de este comportamiento para poder confirmar dicho efecto del ultrasonido. En el Experimento 2 se puede observar que a  $21^\circ$  en  $2\theta$  hay una pequeña señal la cual no pertenece a la pirita ni a la marcasita, esta señal se le atribuye a la goetita, como se puede ver en la Figura 14, la señal más intensa está en  $21^\circ$  en  $2\theta$  .

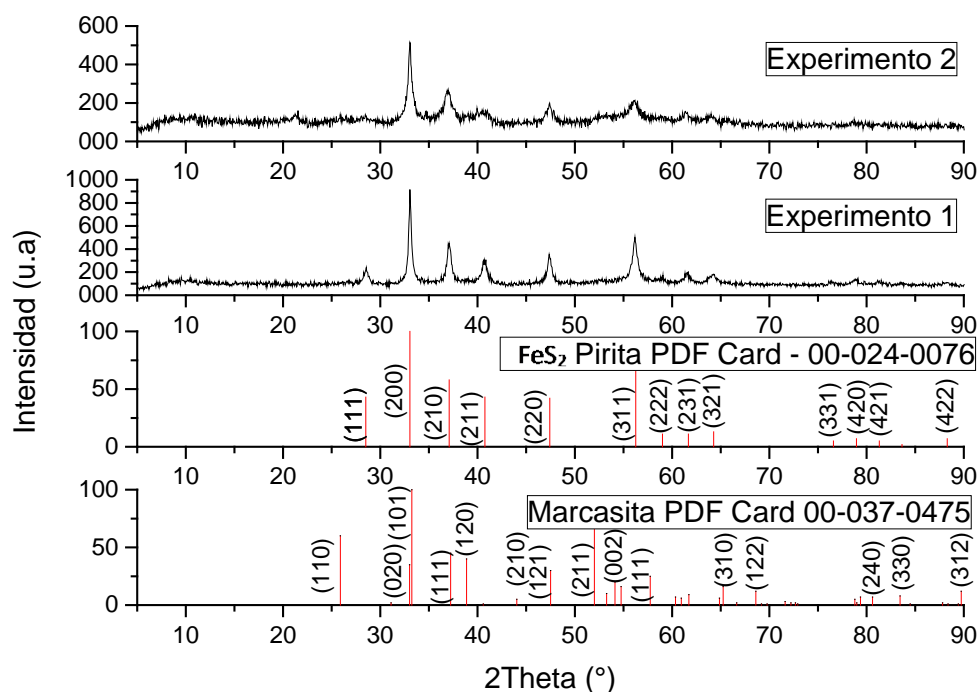


Figura 13. Patrón de Difracción de Rayos X del Experimento 1 (60% 78 W, 2 h 45 min) y 2 (80% 104 W, 1 h 30 min).

- **Con Líquido Iónico BMIMCl**

En la Figura 14 se puede observar el difractograma del Experimento 3, el patrón concuerda con la ficha PDF 00-024-0076 FeS<sub>2</sub> de fase pirita cúbica, la definición de las señales del material nos indican que hay una buena cristalinidad con un tamaño de cristalito de 19 nm. Sin embargo, se puede notar que alrededor de 16° y 23° en 2θ hay señales que se le atribuyen a restos de material orgánico que quedaron durante la síntesis del LI, este se descompone durante la reacción debido al incremento en la temperatura del sistema formando la Nitroanilina (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Este compuesto indeseable se obtenía 4 de cada 5 veces, en muy pocas ocasiones se lograba tener un material sin Nitroanilina y no fue posible removerlo del material por medio de lavados, un material limpio de Nitroanilina no se le puede llamar reproducible.

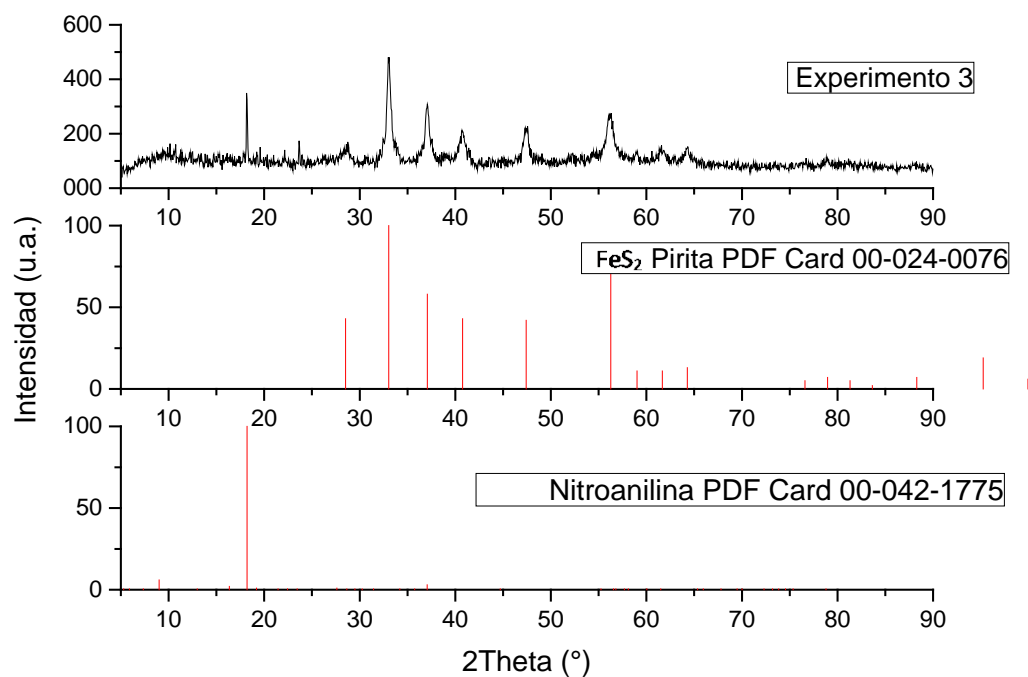


Figura 14. Patrón de Difracción de Rayos X del Experimento 3 (60% 78 W, 2 h 45 min, 0.1 mmol BMIMCl).

En la Figura 15 se aprecia que el material no se obtuvo a las condiciones del experimento 4 y que el compuesto cristalizado corresponde a la goetita ( $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ ) con la ficha PDF 00-029-0713. La goetita es obtenida cuando la temperatura sube rápidamente debido a la potencia del sonotrodo y a que el BMIMCl concentra más el calor en la solución, el hierro (II) pasa a hierro (III) y reacciona con el agua del sistema.

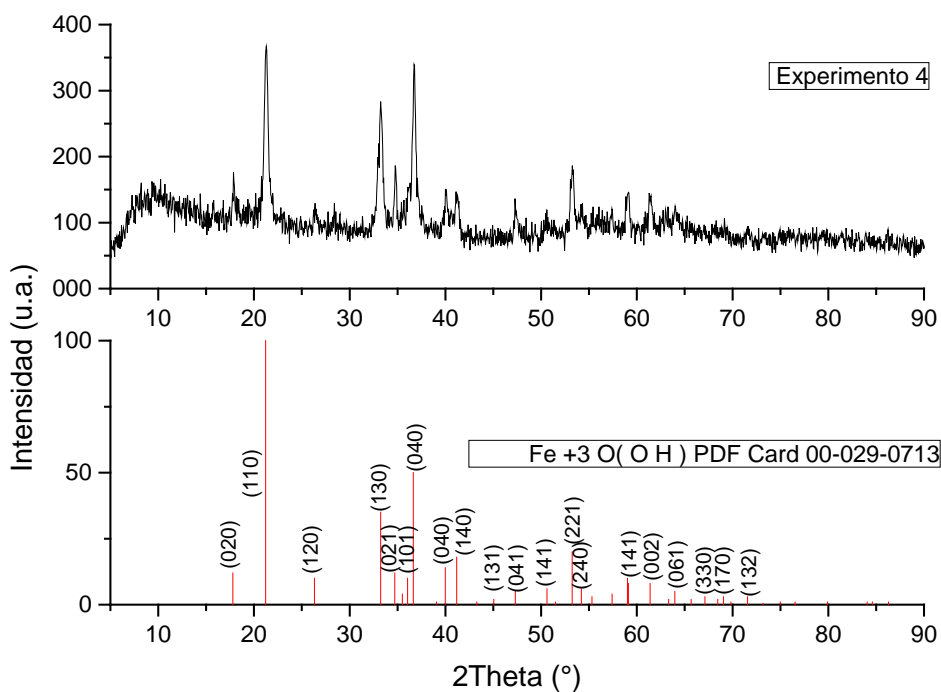


Figura 15. Patrón de Difracción de Rayos X del Experimento 4 (80% 104 W, 1 h 30 min, 0.1 mmol BMIMCl).

### 5.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En las Figuras 16a, 17a y 18a se pueden apreciar las micrografías obtenidas por SEM del experimento 1, 2 y 3. En las imágenes se presenta una morfología de esferas, y utilizando un programa de apoyo (ImageJ <https://imagej.nih.gov/ij/>) se obtuvo una tabla con los tamaños de partículas para ser colocados a un histograma. En la Figura 16b se puede observar en el histograma que la dispersión de diámetros de partícula está entre 225 y 350 nm para el experimento 1, pero se puede notar un mayor número de cuentas en 350 nm. La Figura 17b la cual muestra el histograma del experimento 2 muestra que los tamaños están alrededor de 275 nm, comparándola con el histograma del experimento 1 se puede ver claramente el incremento de cuentas en 225 nm. Esto nos

indica que, a mayor potencia de ultrasonido, el tamaño de partícula obtenido es menor, esto se ha reportado en otros trabajos de síntesis de ultrasonido donde se menciona que por el efecto de las ondas de ultrasonido estas afectan a las partículas en la solución disminuyendo su tamaño [21]. En la Figura 18b para el histograma del experimento 3, se puede observar un importante decremento del tamaño de partícula llegando a un histograma de 90 hasta 170 nm al utilizar el LI como cosolvente, esto es debido a que el catión del LI actúa como un molde para la partícula durante la síntesis el cual limita el tamaño de partícula.

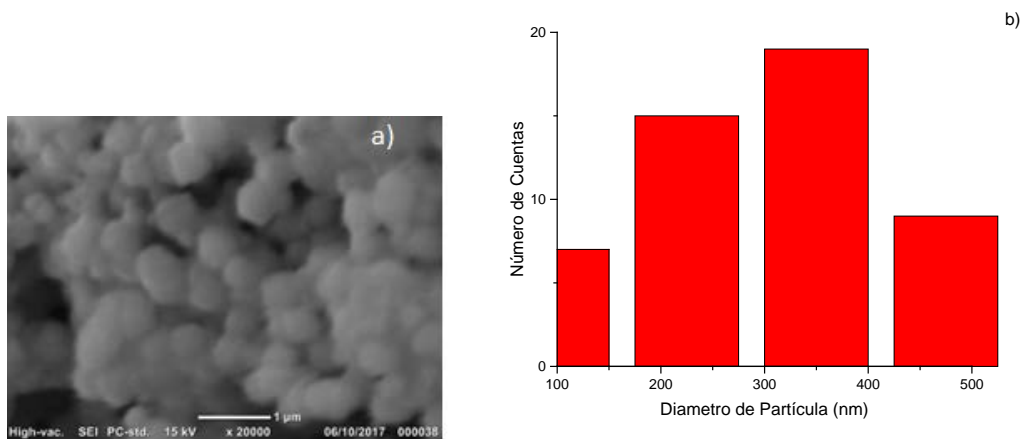


Figura 16. a) Micrografía SEM de Experimento 1 (60% 78 W, 2 h 45 min). b) Histograma de Micrografía.

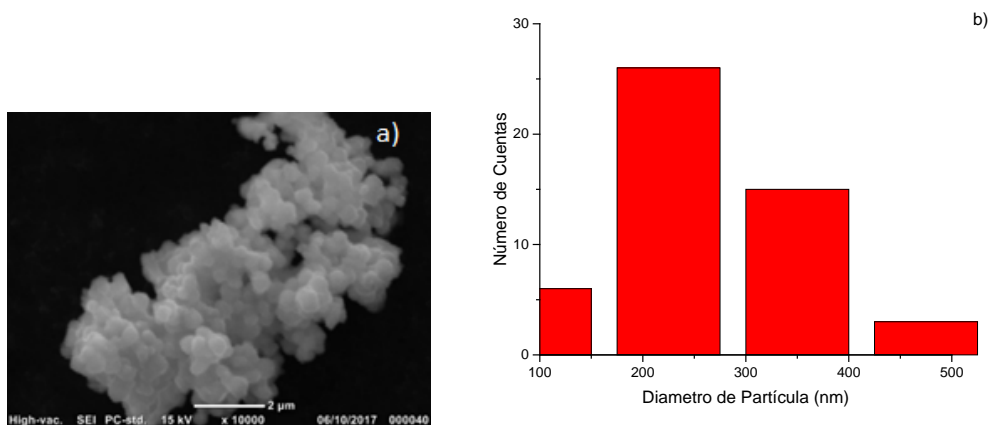


Figura 17. a) Micrografía SEM de Experimento 2 (80% 104 W, 1 h 30 min). b) Histograma de Micrografía.

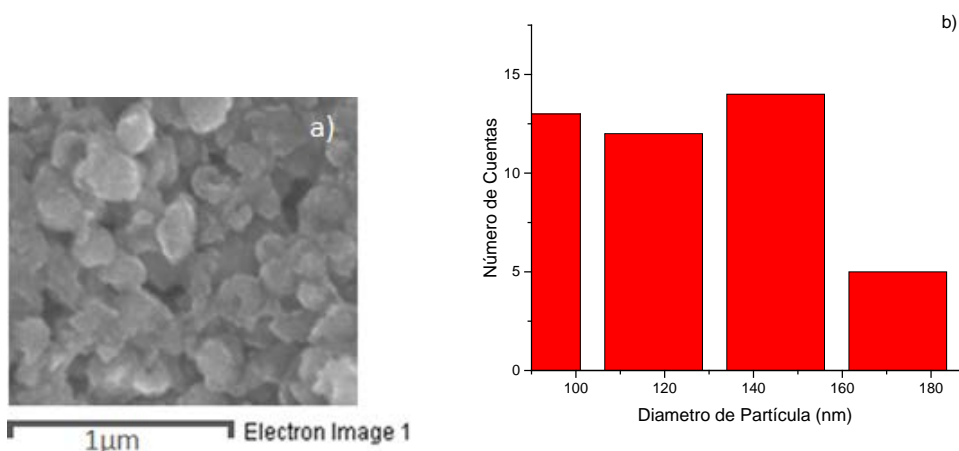


Figura 18. a) Micrografía SEM de Experimento 3 (60% 78 W, 2 h 45 min, 0.1 mmol BMIMCl). b) Histograma de Micrografía

#### 5.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

En la Figura 19, se presentan las imágenes obtenidas de TEM del experimento 1. En la Figura 19a se observa la micrografía de una partícula del experimento 1, la morfología de la partícula no es de una esfera perfecta como se observa en SEM y tiene un aglomerado de partículas encima, con el programa de apoyo ImageJ se obtuvo un tamaño de partícula 542 nm en vertical, 362 nm en horizontal y 433 nm en diagonal,



estos tamaños concuerdan con el histograma tomado de SEM ya que hay una cantidad mayor de partículas de ese tamaño aproximadamente. En la Figura 19b aparece el patrón de difracción de electrones indexado donde se pueden observar el arreglo de cubos de los electrones lo cual nos corrobora la obtención de la fase pirita del  $\text{FeS}_2$  ya que esta es análoga a la celda unitaria de NaCl (FCC). En la Figura 19c se tiene el EDS de la partícula donde se aprecia la existencia únicamente de hierro y azufre en la muestra, las señales de cobre y carbón son debido a la rejilla utilizada.

En la Figura 20 se tienen las imágenes de TEM del experimento 2. La Figura 20a nos muestra la micrografía tomada a una partícula donde se puede ver que la partícula con aglomerados pareciera quebrada, esto nos confirma el daño que le puede hacer el ultrasonido a la partícula al utilizar una potencia mayor. Se tomó un tamaño de partícula diagonalmente como si fuera una esfera imperfecta obteniendo un tamaño de 220 nm concordando con el histograma y la probabilidad de encontrar una partícula de esas medidas, esto nos dice que al incrementar la potencia del sonotrodo la variación de tamaño de partícula se restringe a un tamaño menor a diferencia de usar una potencia menor donde las cuentas de tamaños más grandes predominan. En la Figura 20b en el patrón de difracción de electrones indexado podemos observar un arreglo de cubos como el experimento 1 lo cual nos indica nuevamente la existencia de la fase pirita en la partícula. En la Figura 20c se tiene el EDS de la partícula caracterizada donde se tiene únicamente las señales de hierro y azufre nuevamente.

En la Figura 21 se presentan las imágenes obtenidas por TEM del experimento 3. En la Figura 21a se tiene la micrografía de la partícula donde se puede observar que es una partícula con algunos sitios aglomerados dándole una superficie rugosa, la partícula tiene un tamaño de 150 nm confirmando la información del histograma sobre el decremento del tamaño de partícula en las partículas del experimento 3 donde se utilizó

el LI como cosolvente. La Figura 21b muestra su patrón de difracción de electrones indexado en forma de cubos que como se ha visto en los experimentos anteriores corresponde al arreglo de electrones de la pirita. En la Figura 21c se observa el EDS de la partícula donde se tiene solo la presencia del hierro y el azufre en la muestra.

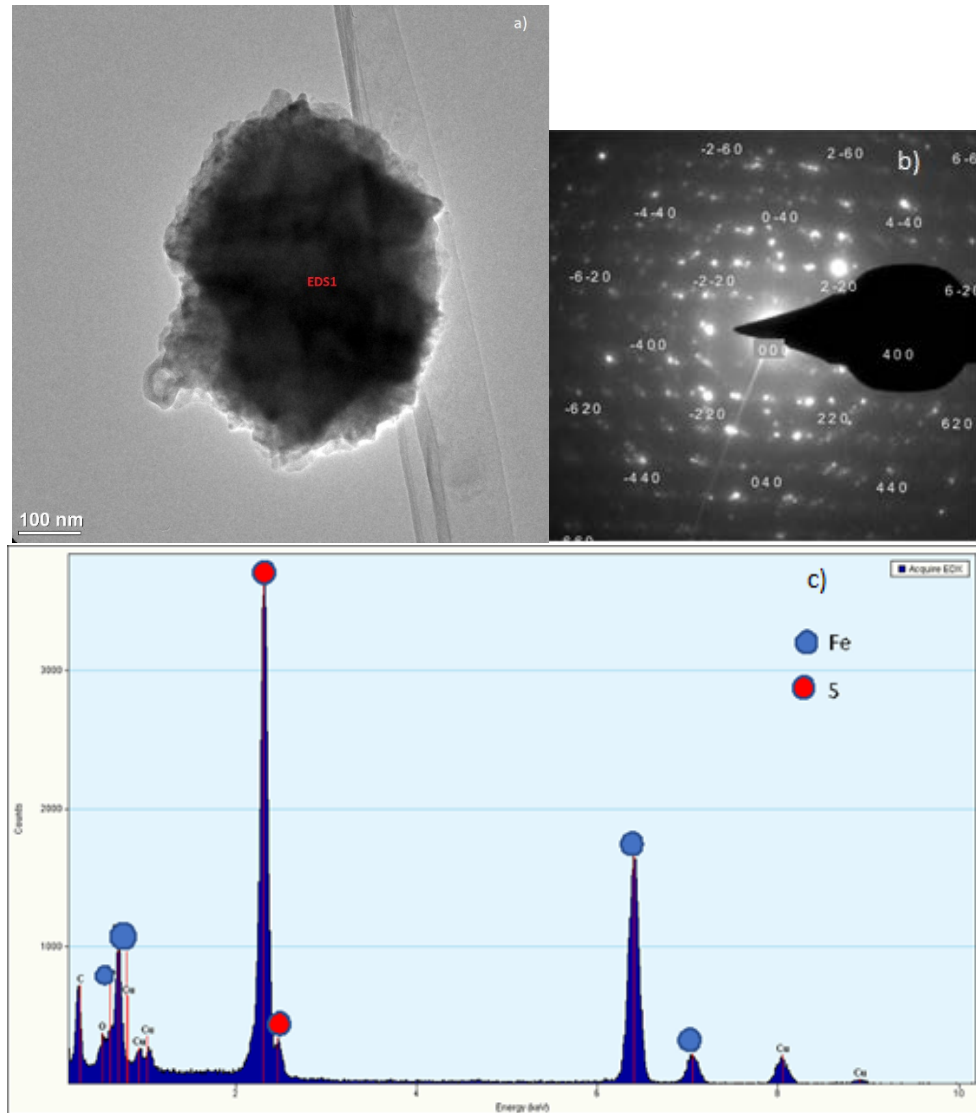


Figura 19. a) Micrografía Electrónica de Transmisión del Experimento 1 (60% 78 W, 2 h 45 min), b) Patrón de Difracción de Electrones con planos indexados, c) EDS.

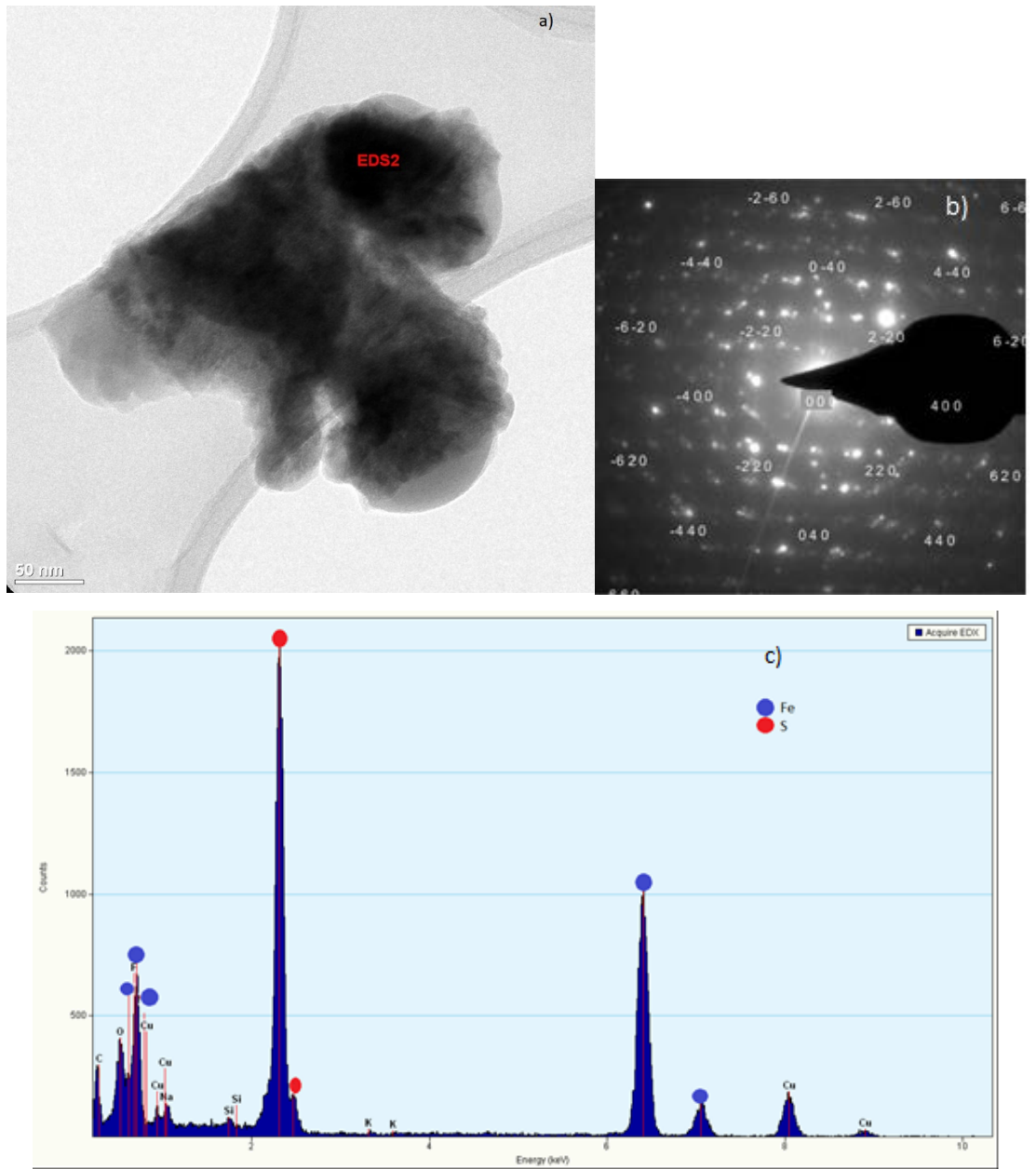


Figura 20. a) Micrografía Electrónica de Transmisión del Experimento 2 (80% 104 W, 1 h 30 min), b) Patrón de Difracción de Electrones con planos indexados, c) EDS.

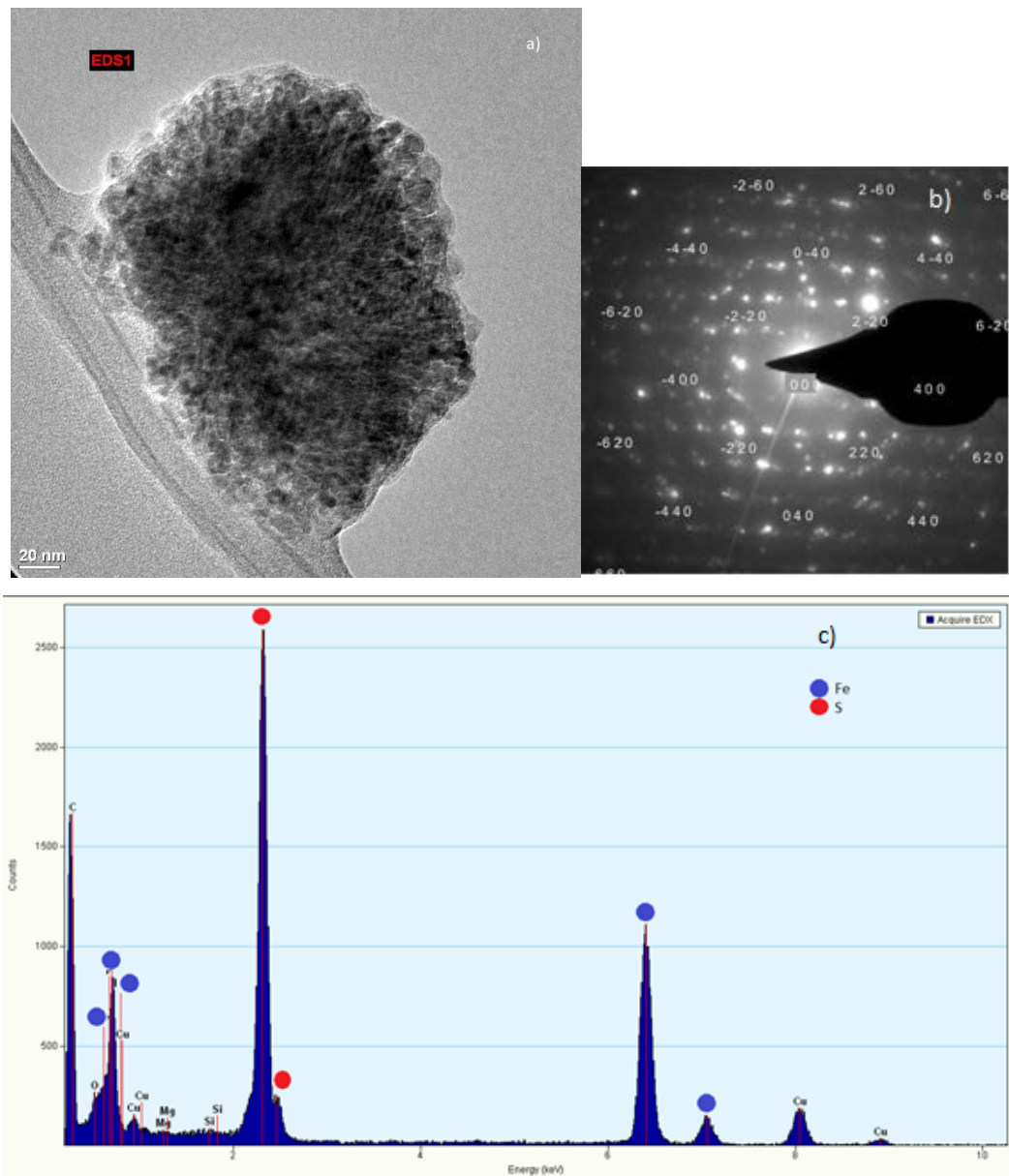


Figura 21. a) Micrografía Electrónica de Transmisión del Experimento 3 (60% 78 W, 2 h 45 min, 0.1 mmol BMIMCl), b) Patrón de Difracción de Electrones con planos indexados, c) EDS.

## 5.5 Espectroscopía Raman

En la Figura 22 se presenta el espectro de Raman de los experimentos 1, 2 y 3 tomados a una longitud de onda de 1064 nm, M. Khabbaz *et al.* <sup>[14]</sup>, indican los modos vibracionales pertenecientes al FeS<sub>2</sub>, los cuales son el Eg (327 cm<sup>-1</sup>) que pertenece a los estiramientos del enlace S<sub>2</sub>, Ag (385 cm<sup>-1</sup>) que son las vibraciones del enlace S-S y el modo Tg(3) (451 cm<sup>-1</sup>) indicando los estiramientos y vibraciones de cuatro unidades S<sub>2</sub> adyacentes. En los espectros del experimento 1 y 3 se pueden observar los tres modos vibracionales del FeS<sub>2</sub> con forma de pirita corroborando la obtención del compuesto. Sin embargo, en el espectro del experimento 2 observa que la señal del modo vibracional Eg es más ancha comparada con la señal de los experimentos 1 y 3, esto es debido a la presencia de marcasita en el material <sup>[14]</sup>, sin embargo por Difracción de Rayos X no se observan reflexiones de marcasita, esto es debido a que el equipo empleado para la Difracción de Rayos X no detecta señales que estén por debajo del 5% dando a entender que es una cantidad muy pequeña de marcasita en la muestra.

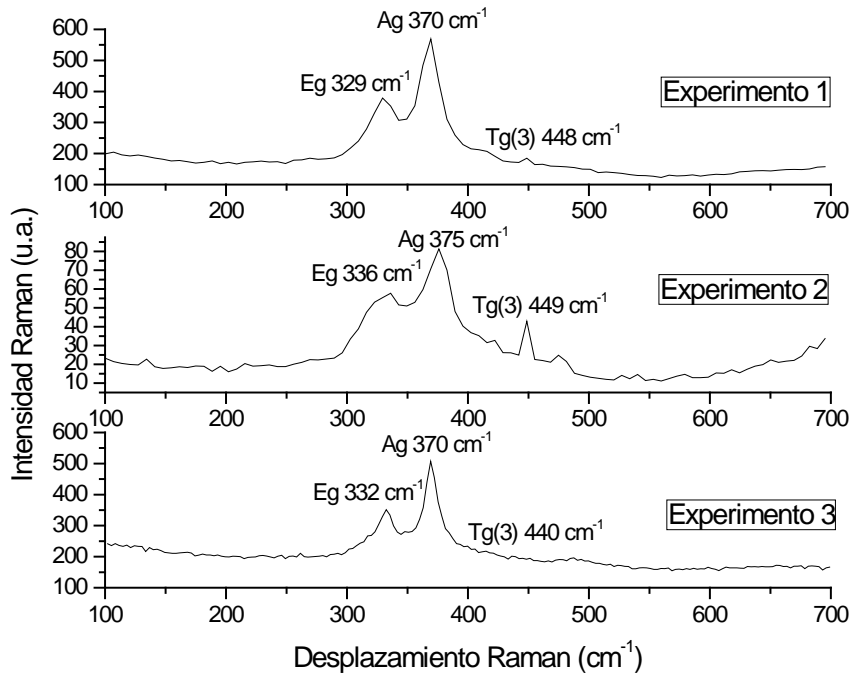


Figura 22. Espectroscopía Raman de Experimentos 1 (60% 78 W, 2 h 45 min), 2 (80% 104 W, 1 h 30 min) y 3 (60% 78 W, 2 h 45 min, 0.1 mmol BMIMCl) 1060 nm de longitud de Onda, tomados de un micro Raman confocal Xplora Horiba.

## 5.6 Análisis Brunauer, Emmett y Teller (BET)

En las Figuras 23, 24 y 25 se pueden observar las gráficas obtenidas por el análisis BET, la Figura 23a, 24a y 25a nos muestran los resultados del equipo que calculó las áreas específicas y los diámetros promedio de poro de los experimentos, se obtuvo un área específica de 33.8 m<sup>2</sup>/g con un diámetro promedio de 10.4 nm para la muestra del experimento 1, un área específica de 54 m<sup>2</sup>/g con un diámetro promedio de 11.1 nm para el experimento 2 y un área específica de 31.2 m<sup>2</sup>/g con un diámetro promedio de 16.2 nm. Comparando los tres experimentos se puede notar que el experimento 2 tiene una mayor área específica esto se podría explicar con la micrografía de TEM ya que la

partícula es de menor tamaño que la del experimento 1 y algunas de ellas podrían tener espacio entre ellas debido a que el ultrasonido quiebra las partículas.

Con las Figuras 23b, 24b, 25b se pueden conocer el tipo de poro dependiendo de la forma de la isoterma de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> donde podemos observar el origen de las gráficas, se tiene una curvatura seguida de una pequeña histéresis, este comportamiento es característico de las isotermas tipo IV dándonos a entender que las partículas tienen una estructura mesoporosa.

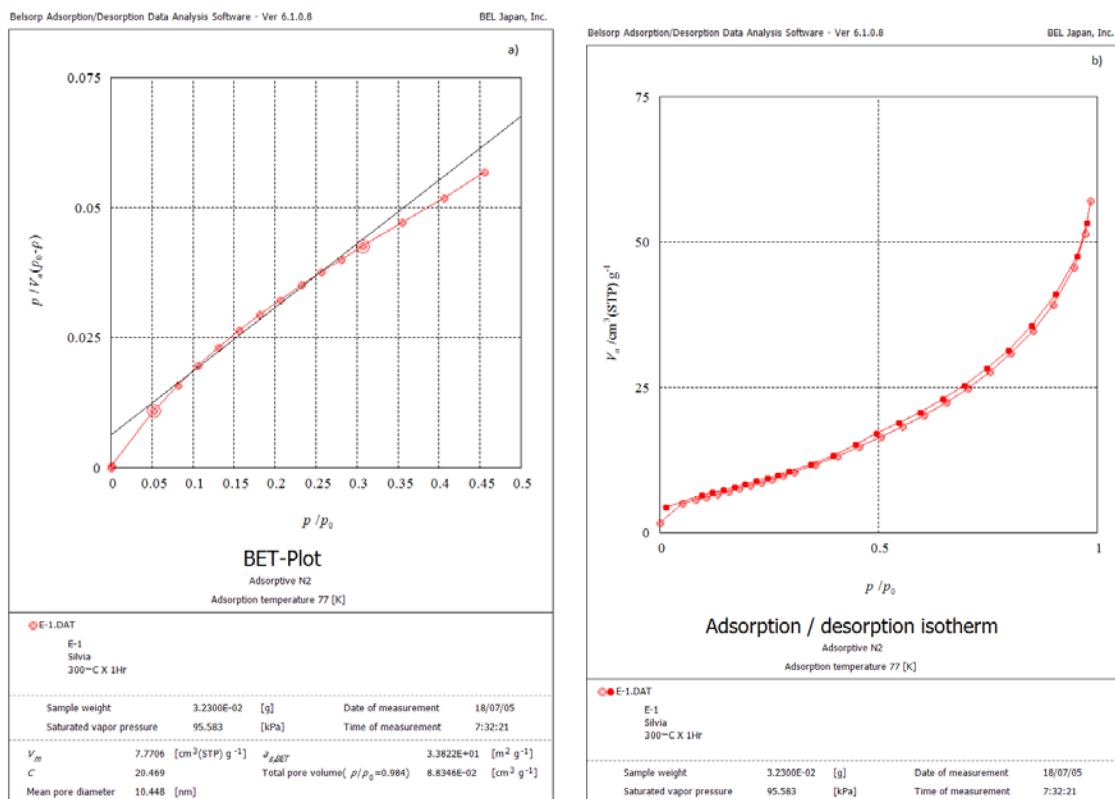


Figura 23. a) Gráfica BET del Experimento 1 (60% 78 W, 2 h 45 min), b) Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>.

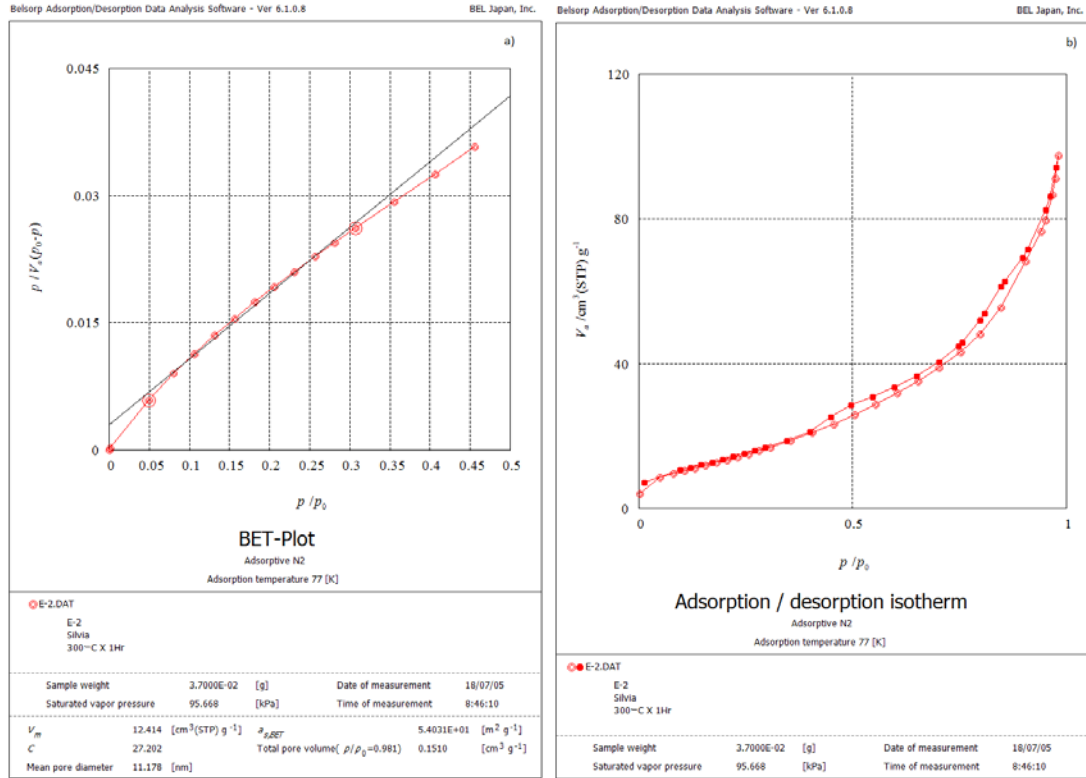


Figura 24. a) Gráfica BET del Experimento 2(80% 104 W, 1 h 30 min), b) Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>.

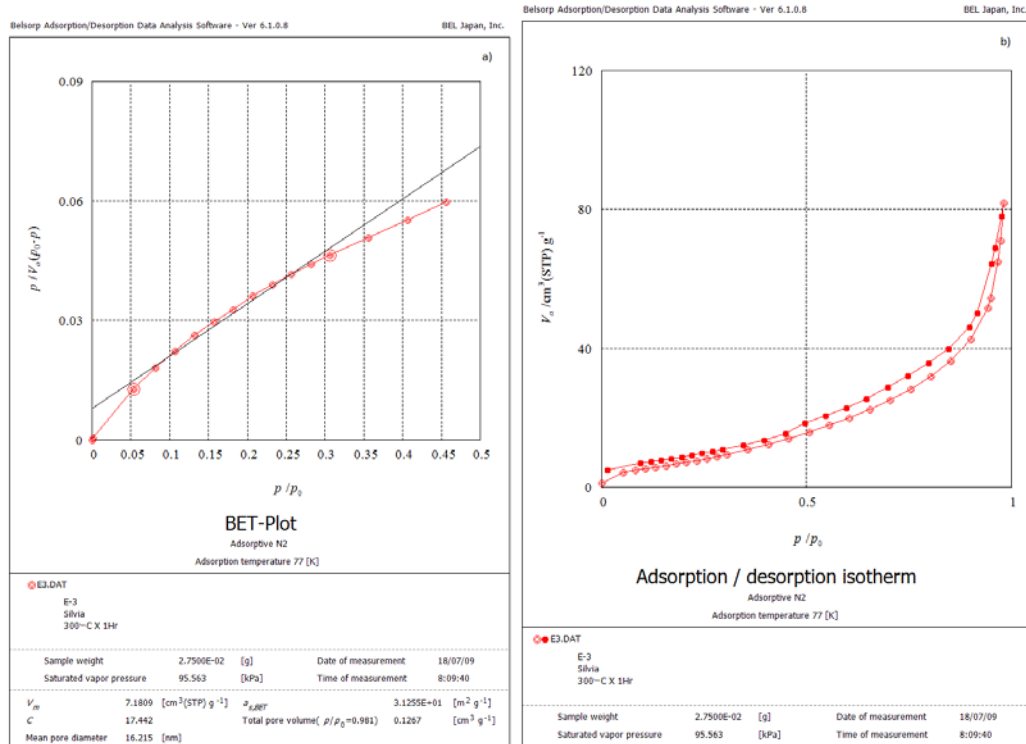


Figura 25. a) Gráfica BET del Experimento 3 (60% 78 W, 2 h 45 min, 0.1 mmol BMIMCl), b) Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>.



## 5.7 Estudio de Polarización Potenciodinámica y Tafel

La Figura 26 nos muestra las gráficas de polarización de los tres experimentos, en ella podemos observar que de los tres experimentos, la curva del experimento 2 es la curva más negativa, esto nos indica que el material del experimento 2 está requiriendo un potencial mayor para obtener una señal de corriente a pesar de tener partículas más pequeñas que el experimento 1 según se observa en SEM y un área específica mayor al experimento 1 y 3, este potencial se le atribuye a que se tiene marcasita en la muestra ya que la marcasita reduce el rendimiento de los dicalcogenuros como electrocatalizadores [41]. Y se puede notar que entre el experimento 1 y 3, el experimento 3 necesita un potencial menos negativo para generar señales de corriente lo cual lo hace más óptimo como electrocatalizador entre estos tres experimentos, esto se le puede atribuir a su menor tamaño de partícula.

En la Figura 27 se tiene la gráfica de Tafel donde con el apoyo de EC-Lab se obtuvo la siguiente tabla:

*Tabla 3. Parámetros de Propiedades Electroquímicas de los Experimentos.*

Experimento	I <sub>corr</sub> (μA)	η vs Ag/AgCl (mV)	η vs RHE (mV)	Pendiente Tafel (mV/dec)
1	0.511	-426 (-0.8 mA/cm <sup>2</sup> )	-216 (-0.8 mA/cm <sup>2</sup> )	586
2	1.690	-537 (I=-1 mA/cm <sup>2</sup> )	-327 (I=-1 mA/cm <sup>2</sup> )	442
3	0.991	-495 (I=-1 mA/cm <sup>2</sup> )	-285 (I=-1 mA/cm <sup>2</sup> )	405

En la Tabla 3 se puede observar que, las pendientes de los tres experimentos tienen valores muy altos, esto significa que los materiales no son estables a altos valores de densidad de corriente lo cual es un punto negativo para los experimentos, pero dentro de los tres experimentos, el experimento 3 tiene un valor de sobrepotencial menor a los otros dos experimentos lo cual hace que se obtenga corriente a sobrepotenciales más

positivos, y lo haría un buen electrocatalizador, pero analizando la  $I_{corr}$  de los experimentos la cual según la literatura es directamente proporcional a la velocidad de reacción, el experimento 2 tiene un valor mayor, lo que significa que de entre estos experimentos el experimento 2 es el que tiene una tasa de reacción mayor, esto puede ser debido a que tiene una mayor área superficial en comparación al experimento 1, pero es el experimento 3 el que tiene el mejor balance entre sobrepotencial e  $I_{corr}$  haciéndolo el mejor electrocatalizador entre estos experimentos.

Comparándolos con el trabajo de M. Faber *et al.*<sup>[6]</sup> (-217 mV), estos valores de sobrepotenciales son más grandes que los valores de este trabajo, esto puede ser debido a que en su trabajo ellos utilizaron una película delgada con su material, no fue depositado como se hizo en el trabajo presente, y el tamaño de partícula es mucho menor al obtenido en este trabajo, esto afecta los valores que se pueden obtener, pero se puede observar que la síntesis con el líquido iónico tiene un efecto positivo en el decremento del sobrepotencial. En este trabajo se puede observar que los valores de  $I_{corr}$  son mejores que los obtenidos por M. Faber *et al.* ya que ellos obtuvieron un valor de  $0.144 \mu A/cm^2$  al utilizar su  $FeS_2$ , pero en este trabajo todos los valores de  $I_{corr}$  son mayores (Tabla 3), por lo cual, a pesar de tener sobrepotenciales más altos, debido a que la  $I_{corr}$  por definición es directamente proporcional a la velocidad de reacción, se tienen mejores tasas de reacción que lo reportado.

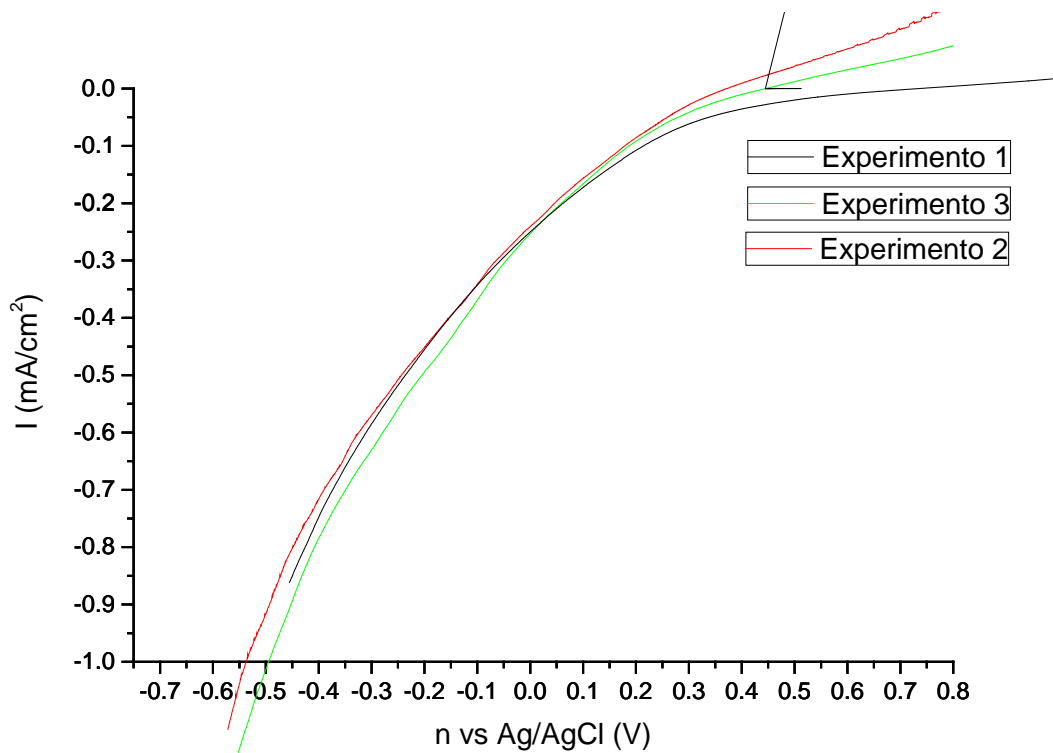


Figura 26. Curvas de Polarización de los Experimentos 1 (60% 78 W, 2 h 45 min), 2 (80% 104 W, 1 h 30 min) y 3 (60% 78 W, 2 h 45 min, 0.1 mmol BMIMCl).

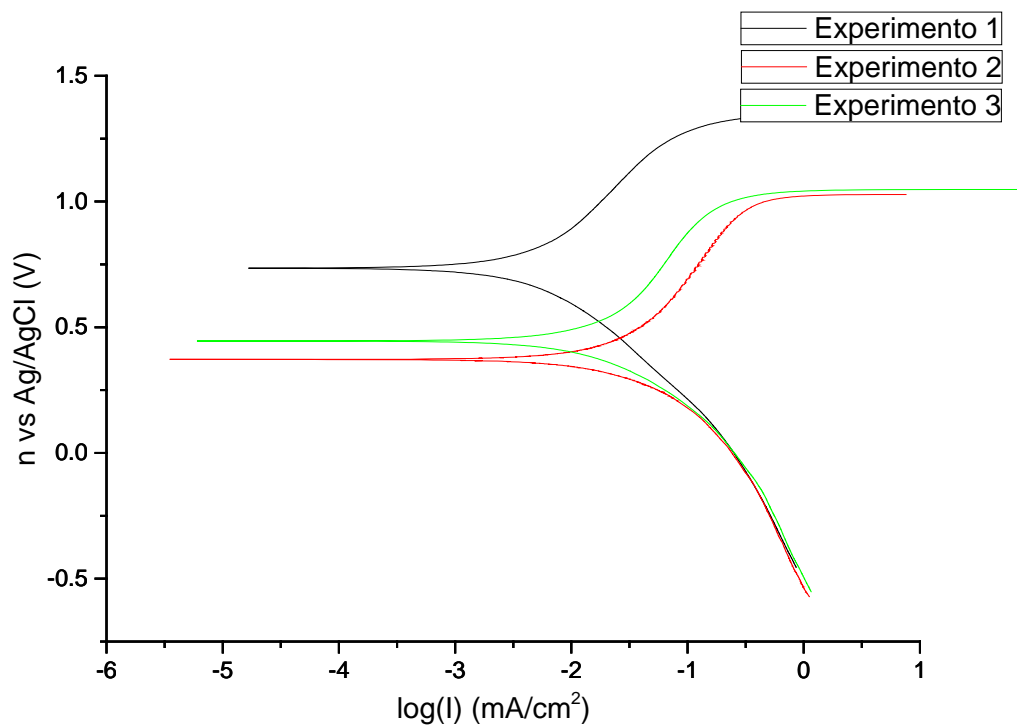


Figura 27. Análisis de Tafel para los Experimentos 1 (60% 78 W, 2 h 45 min), 2 (80% 104 W, 1 h 30 min) y 3 (60% 78 W, 2 h 45 min, 0.1 mmol BMIMCl).

## 5.8 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

En la Figura 28 se presenta la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica representada en un diagrama de Nyquist de los experimentos 1, 2 y 3 junto con su circuito equivalente.

En los tres casos podemos apreciar que el circuito equivalente resultó ser una resistencia ( $R_1$ ), seguido de un paralelo entre un pseudo capacitor ( $CPE_1$ ) y una serie de una resistencia ( $R_2$ ) y otro pseudo capacitor ( $CPE_2$ ). Este circuito es semejante al circuito de Randles (Apéndice B), donde la  $R_1$  representa la resistencia del electrolito,  $R_2$  representa la resistencia al paso de los electrones,  $CPE_1$  representa la capacitancia de la doble capa que se puede formar en la superficie del electrodo y  $CPE_2$  el cual representa una capacitancia de la doble capa que se puede formar en superficies porosas, esto es semejante a resultados que obtuvieron Velasquez *et al.* <sup>[42]</sup> quienes presentan un circuito de impedancia de  $FeS_2$ .

Los parámetros de los circuitos de los experimentos 1, 2 y 3 están en la Tabla 4, se puede observar que los tres experimentos presentan una  $R_1$  baja, lo cual significa que el electrolito no presenta resistencia al sistema. Por medio de los valores de  $R_2$ , podemos observar que el experimento 2 es el experimento que presenta mayor resistencia al paso de los electrones, esto puede relacionarse a su alto valor de sobrepotencial en los resultados de Tafel entre estos tres experimentos. Con los valores de  $CPE_1$  se puede observar que todos los valores son muy pequeños, por lo cual no hay una acumulación de carga debido a la formación de la doble capa, esto significa que la carga se mantiene fluyendo al paso del experimento. Los valores de  $CPE_2$  son bajos lo cual nos dice que no hay una acumulación de carga significativa debido a la formación

de la doble capa en las superficies porosas de los experimentos por lo cual los poros no interfieren con el paso de la carga durante el experimento.

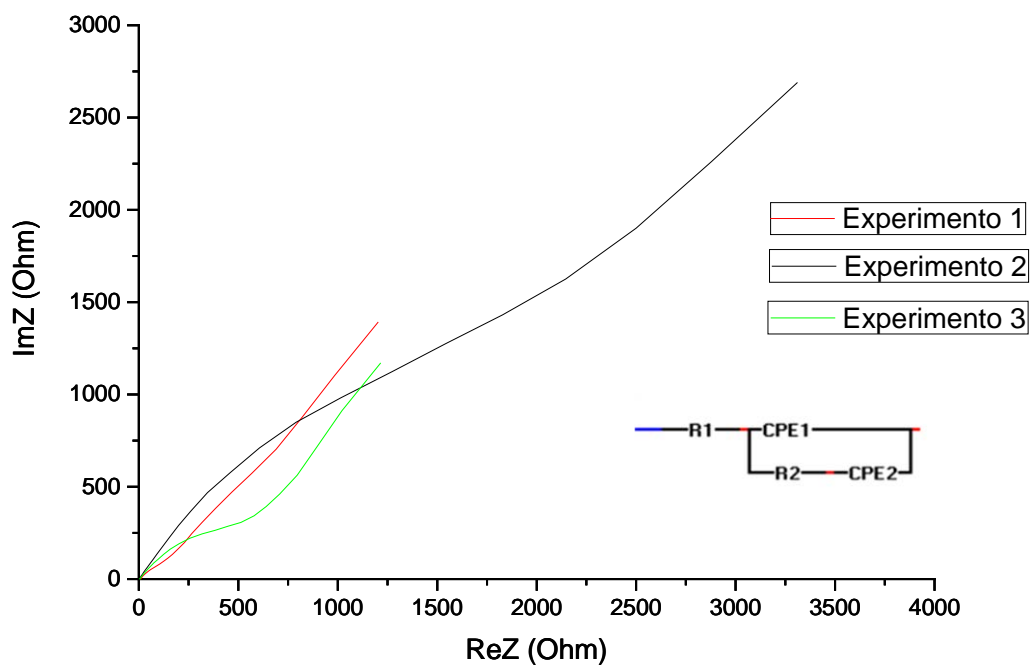


Figura 28. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica de los Experimentos 1 (60% 78 W, 2 h 45 min), 2 (80% 104 W, 1 h 30 min) y 3 (60% 78 W, 2 h 45 min, 0.1 mmol BMIMCl).

Tabla 4. Parámetros del Circuito Equivalente del Experimento 1 (60% 78 W, 2 h 45 min), 2 (80% 104 W, 1 h 30 min) y 3 (60% 78 W, 2 h 45 min, 0.1 mmol LI).

Parámetros	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
R1 ( $\Omega$ )	9.018	3.328	4.611
R2 ( $\Omega$ )	$1.234 \times 10^2$	$3.5413 \times 10^3$	$9.006 \times 10^2$
P1 (F)	$9.556 \times 10^{-5}$	$1.128 \times 10^{-4}$	$1.900 \times 10^{-4}$
n1	$7.147 \times 10^{-1}$	$6.7549 \times 10^{-1}$	$6.367 \times 10^{-1}$
P2 (F)	$6.180 \times 10^{-4}$	$3.794 \times 10^{-4}$	$8.89 \times 10^{-4}$
n2	$5.181 \times 10^{-1}$	$6.2787 \times 10^{-1}$	$7.143 \times 10^{-1}$
X <sup>2</sup> /Z	$7.880 \times 10^{-3}$	$3.400 \times 10^{-2}$	$2.00 \times 10^{-2}$

## CAPITULO 6

### 6. CONCLUSIONES

Se logró sintetizar  $\text{FeS}_2$  con estructura pirita por medio del método de ultrasonido a una potencia de 78 W en un tiempo de 2 h 45 min y 104 W en un tiempo de 1 h 30 min a condiciones ambientales, con y sin la presencia del líquido iónico BMIMCl como cosolvente. La obtención del material fue corroborada por medio de las técnicas de DRX, Raman y Difracción de Electrones de Área Selecta (SAED), pero se observó que al usar mayor potencia el material es propenso a producir impurezas, hace falta un mejor estudio para corroborar este punto, pero se sugiere utilizar potencias menores a 104 W. Las caracterizaciones de SEM y TEM nos indicaron la formación de partículas grandes con nanoaglomerados, se notó un decremento importante en el tamaño de partícula al utilizar el LI BMIMCl como cosolvente. Se realizó análisis de BET para observar el área específica de los materiales donde se observó que a mayor potencia de ultrasonido el área específica se incrementó debido a que las partículas se fragmentaron quiebran y dejan espacios entre ellas. Se preparó un electrodo de carbón vítreo con el material depositado para pruebas electroquímicas. Por medio de polarización se obtuvieron los sobrepotenciales a una densidad de corriente de  $-0.8 \text{ mA/cm}^2$  del experimento 1 ( $\eta=-216 \text{ mV}$ ); de  $-1 \text{ mA/cm}^2$  para el experimento 2 ( $\eta=-327 \text{ mV}$ ); y el experimento 3 ( $\eta=-285 \text{ mV}$ ), estos valores no son lo suficientemente buenos como para competir con lo reportado en la literatura hasta el momento. Sin embargo, esta área de investigación aun es nueva y con mucho espacio para mejorar. Con Espectroscopía de Impedancia Electroquímica se obtuvieron los diagramas de Nyquist con los cuales se construyeron circuitos

equivalentes para los tres experimentos y se calcularon los parámetros de dichos circuitos con una buena aproximación.

El impacto científico de este trabajo es una nueva ruta de síntesis de  $\text{FeS}_2$  fase pirita en ausencia y presencia de LI BMIMCl bajo condiciones ambientales, y una nueva ruta de síntesis de posibles materiales electrocatalíticos para la generación de hidrógeno. El impacto tecnológico es una posible manera de generar hidrógeno, el cual es un candidato importante para la generación de energía. El impacto social es un candidato para una mejor obtención de energía renovable buscando el decremento del uso de hidrocarburos y los precios de la producción y venta de energía.

## 7. REFERENCIAS

1. Hui Pan. Metal Dichalcogenides Monolayers: Novel Catalysts for Electrochemical Hydrogen Production. *Scientific Reports* 4 (2014) 5348.
2. W. Kreuter, & Hofmann, H. Electrolysis: the important energy transformer in a world of sustainable energy. *Int. J. Hydrogen Energy* 23 (1998) 661-666.
3. Miguel A. Gutiérrez O, Néstor Y. Rojas, Juan Carlos Moreno. Evaluación de Electrocatalizadores para la Producción de Hidrógeno a partir de Electrólisis de Agua. [http://www.ing.unal.edu.co/grupos/calidad\\_aire/doc/eventos/xsmh187.pdf](http://www.ing.unal.edu.co/grupos/calidad_aire/doc/eventos/xsmh187.pdf)
4. Yana A. Lyon, Adrienne A. Roberts, and David R. McMillin. Exploring Hydrogen Evolution and the Overpotential. *J. Chem. Educ.* 92 (2015) 2130–2133.
5. Peter C. K. Vesborg, Brian Seger, and Ib Chorkendorf. Recent Development in Hydrogen Evolution Reaction Catalysts and Their Practical Implementation. *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 951–957.
6. M. Faber, M. A. Lukowski, Q. Ding, N. S. Kaiser, and S. Jin. Earth Abundant Metal Pyrites (FeS<sub>2</sub>, CoS<sub>2</sub>, NiS<sub>2</sub>, and Their Alloys) for Highly Efficient Hydrogen Evolution and Polysulfide Reduction Electrocatalysis. *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 21347–21356.
7. S. Fathinia, M. Fathinia, A.A. Rahmani, A. Khataee, Preparation of natural pyrite nanoparticles by high energy planetary ball milling as a nanocatalyst for heterogeneous Fenton process, *Appl. Surf. Sci.* 327 (2015) 190–200.
8. P. Chin, J. Ding, J. Yi, B. Liu, Synthesis of FeS<sub>2</sub> and FeS nanoparticles by highenergy mechanical milling and mechanochemical processing, *J. Alloy. Compd.* 390 (2005) 255–260.
9. R.J. Soukup, P. Prabukanthan, N.J. Ianno, A. Sarkar, C.A. Kamler, D.G. Sekora, Formation of pyrite (FeS<sub>2</sub>) thin films by thermal sulfurization of dc magnetron sputtered iron, *J. Vac. Sci. Technol., A* 29 (2011).
10. M.-L. Li, Q.-Z. Yao, G.-T. Zhou, X.-F. Qu, C.-F. Mu, S.-Q. Fu, Microwave-assisted controlled synthesis of monodisperse pyrite microspherulites, *CrystEngComm* 13 (2011) 5936–5942.
11. L. Zhu, B.J. Richardson, Q. Yu, Controlled colloidal synthesis of iron pyrite FeS<sub>2</sub> nanorods and quasi-cubic nanocrystal agglomerates, *Nanoscale* 6 (2014) 1029–1037.
12. S.-C. Hsiao, C.-M. Hsu, S.-Y. Chen, Y.-H. Perng, Y.-L. Chueh, L.-J. Chen, et al., Facile synthesis and characterization of high temperature phase FeS<sub>2</sub> pyrite nanocrystals, *Mater. Lett.* 75 (2012) 152–154.
13. D. Wang, Q. Wang, T. Wang. Shape controlled growth of pyrite FeS<sub>2</sub> crystallites via a polymer-assisted hydrothermal route. *CrystEngComm* 12 (2010) 3797– 3805.

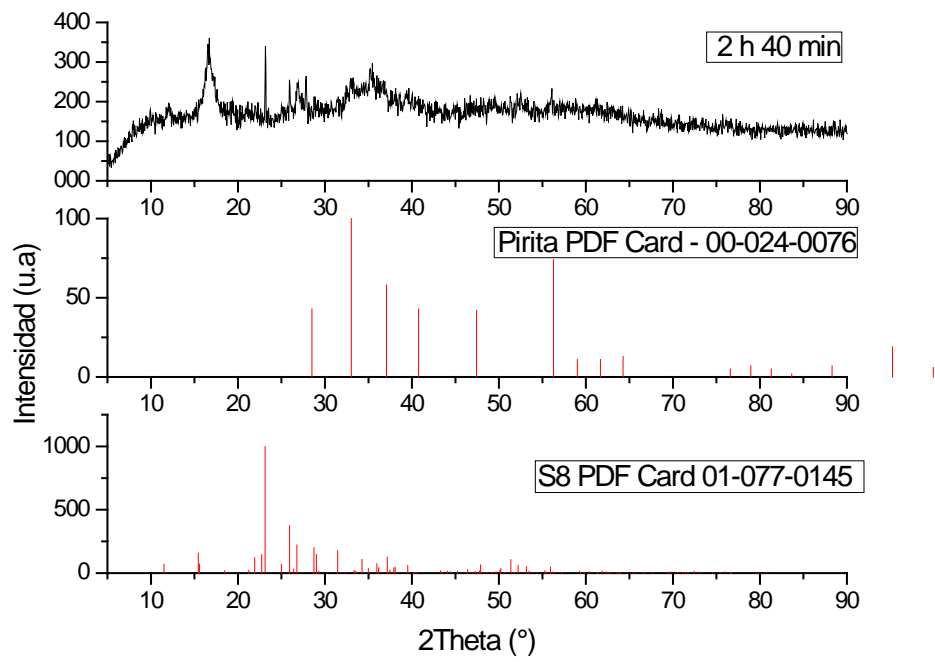


14. M. Khabbaz, & M. H. Entezari. Simple and versatile one-step synthesis of FeS<sub>2</sub> nanoparticles by ultrasonic irradiation. *Journal of colloid and interface science*, 470, (2016). 204-210.
15. T. Welton, and Wasserscheid, P. *Ionic Liquids in synthesis*. Wiley VCA (2013).
16. J. H. Bang, & Suslick, K. S. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. *Advanced materials*, 22(10), (2010). 1039-1059.
17. D. Mecerreyes, & Marcilla, R. Líquidos iónicos: Fascinantes compuestos para la Química del siglo XXI. In *Anales de la Real Sociedad Española de Química Real Sociedad Española de Química*. No. 4, (2005) pp. 22-28.
18. C. Ting, J. Wei-Hui, Z. Xiao-Jun, X. Zhi-Xiang, L. Jian-Min, J. Wan. An Ionic Liquid assisted Hydrothermal Synthesis of CeO<sub>2</sub> Nanorods. *Journal of Inorganic Materials* vol 30, Mar 2015, No 3.
19. Ma, W., Liu, X., Lei, X., Yuan, Z., & Ding, Y. Micro/nano-structured FeS<sub>2</sub> for high energy efficiency rechargeable Li-FeS<sub>2</sub> battery. *Chemical Engineering Journal*, 334 (2018), 725-731.
20. W. Chen, Qi, S., Guan, L., Liu, C., Cui, S., Shen, C., & Mi, L. Pyrite FeS<sub>2</sub> microspheres anchoring on reduced graphene oxide aerogel as an enhanced electrode material for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(11), (2017). 5332-5341.
21. Y. Shao, Yue, J., Sun, S., & Xia, H. Facile Synthesis of FeS<sub>2</sub> Quantum-Dots/Functionalized Graphene-Sheet Composites as Advanced Anode Material for Sodium-ion Batteries. *Chinese Journal of Chemistry*, 35(1), (2017). 73-78.
22. T- Evans, D. M. Piper, S. Cham Kim, Sang Sub Han, Vinay Bhat, Kyu Hwan Oh, and Se-Hee Lee. Ionic Liquid Enabled FeS<sub>2</sub> for High Energy-Density Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials* · November (2014). *Adv. Mater.* 26 (2014) 7386–7392.
23. L.M. Al-Qirby, S. Radiman, C. W. Siong, & A. M. Ali. Sonochemical synthesis and characterization of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals in the presence of the ionic liquid [EMIM][BF<sub>4</sub>]. *Ultrasonics sonochemistry*, 38, (2017). 640-651.
24. Nora A. García-Gómez, Salomé M. de la Parra-Arcieniega, Lorena L. Garza-Tovar, Luis C. Torres-González, Eduardo M. Sánchez. Ionic liquid-assisted sonochemical synthesis of SnS nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds* 588 (2014) 638–643
25. Pablo Salinas-Estevané, Eduardo M. Sánchez. Preparation of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanostructures by the [BMIM][BF<sub>4</sub>] ionic liquid assisted low power sonochemical method. P. Salinas-Estevané, E.M. Sánchez / *Materials Letters* 64 (2010) 2627–2630.
26. D. Wang, M. Gong, H.L. Chou, C.J. Pan, H.A. Chen, Y. Wu, M.-C. Lin, M. Guan, J. Yang, C.W. Chen, Y.L. Wang, B.J. Hwang, C.C. Chen and H. Dai. Highly Active and Stable Hybrid Catalyst of Cobalt-Doped FeS<sub>2</sub> Nanosheets–Carbon Nanotubes for Hydrogen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 1587–1592.
27. X. Long, G. Li, Z. Wang, H. Zhu, T. Zhang, S. Xiao, W. Guo, and S. Yang. Metallic Iron–Nickel Sulfide Ultrathin Nanosheets As a Highly Active Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction in Acidic Media. *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 11900–11903.

28. J. Benson, M. Li, S. Wang, P. Wang, and P. Papakonstantinou. Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction on Edges of a Few Layer Molybdenum Disulfide Nanodots. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 14113–14122.
29. J. M. Haussonne, G. Desgardin, P. H. Bajolet, & B. Raveau. Barium titanate perovskite sintered with lithium fluoride. *Journal of the American Ceramic Society*, 66(11), (1983). 801-807.
30. P. R. Graves, & Gardiner, D. J. *Practical Raman Spectroscopy* (1989).
31. T. Klein, Buhr, E., & Frase, C. G. TSEM: a review of scanning electron microscopy in transmission mode and its applications. In *Advances in imaging and electron physics* (Vol. 171, (2012). pp. 297-356). Elsevier.
32. J. I. Goldstein, D. E. Newbury, Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer. (2017).
33. R. F. Egerton. *Physical principles of electron microscopy* (p. 41). New York: Springer. (2005).
34. Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 60, pág. 309 (1938).
35. Nawaz. (2012). How to clean the Glassy Electrode?. ResearchGate. Recuperado de [https://www.researchgate.net/post/How\\_to\\_clean\\_the\\_Glassy\\_Carbon\\_Electrode](https://www.researchgate.net/post/How_to_clean_the_Glassy_Carbon_Electrode) consultada el 10 de octubre del 2018
36. J. Liang, Y. Yang, J. Zhang, J. Wu, P. Dong, J. Yuan, J. Lou. Metal diselenide nanoparticles as highly active and stable electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Nanoscale*, 7(36), (2015), 14813-14816.
37. S. Menolasina, *Fundamentos y aplicaciones de Electroquímica*. Universidad de los Andes, Consejo de Publicaciones. (2004).
38. J. Mendoza, R. Durán, J. Genescá, *Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión*. Instituto Mexicano del Petróleo, Facultad Química UNAM. ([depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF](http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF) consultada el 25 de julio de 2018).
39. M. A. Sriram & P. N. Kumta. The thio-sol-gel synthesis of titanium disulfide and niobium disulfide. Part 1.—Materials chemistry. *Journal of Materials Chemistry*, 8(11), (1998), 2441-2451.
40. Scherrer, P. *Göttinger Nachrichten Math. Phys*, 2, (1918). 98-100.
41. D. Kong, J. J. Cha, H. Wang, Lee, H. R., & Y. Cui. First-row transition metal dichalcogenide catalysts for hydrogen evolution reaction. *Energy & Environmental Science*, 6(12), (2013), 3553-3558.
42. P. Velasquez, D. Leinen, J. Pascual, J. R. Ramos-Barrado, P. Grez, H. Gomez, & R. Cordova. A chemical, morphological, and electrochemical (XPS, SEM/EDX, CV, and EIS) analysis of electrochemically modified electrode surfaces of natural chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ) and pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) in alkaline solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(11), (2005). 4977-4988.

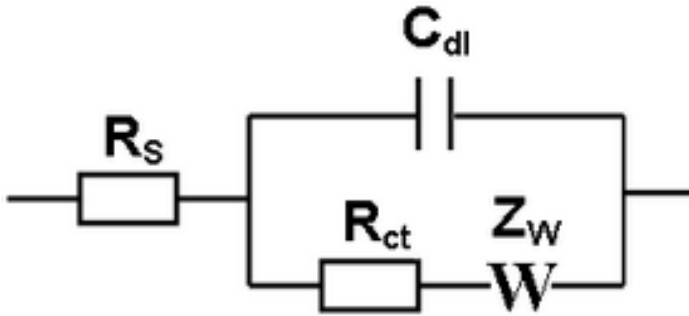
## **APÉNDICES**

# APÉNDICE A: Patrón de Difracción de Rayos X de Material Obtenido de Replica de Síntesis



## APÉNDICE B: Circuito Equivalente de Randles

Randles, J. E. B. (1947). "Kinetics of rapid electrode reactions". Discussions of the Faraday Society. 1: 11. doi:10.1039/df9470100011



## RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Mario Alberto Solano Esquer

Candidato para el Grado de  
Maestro en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

Tesis: SÍNTESIS POR ULTRASONIDO DE NANOPARTÍCULAS DE  $\text{FeS}_2$  ASISTIDO  
CON LÍQUIDO IÓNICO Y SU EVALUACIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE  
HIDRÍGENO

Campo de estudio: Química de los Materiales

### Biografía:

Datos Personales: Nacido en Monterrey, Nuevo León, el 21 de Mayo de 1992,  
hijo de Mario Alberto Solano Guevara y Patricia Esquer Flores.

### Educación:

Egresado de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de  
Nuevo León, Grado Obtenido: Ingeniero Químico en 2014

### Experiencia Profesional:

Prácticas Profesionales en CEMEX desde Septiembre 2014 a Diciembre 2014