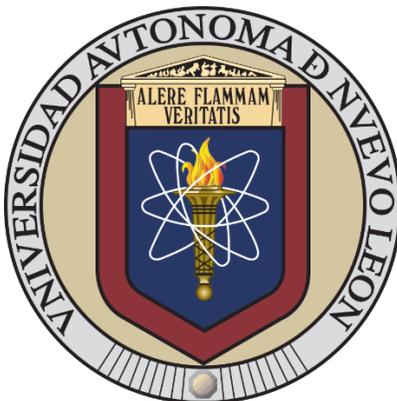


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
POSGRADO EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE LOS
MATERIALES



**Síntesis de un derivado de MOF tipo MnMO@C (M=Co, Cu, Ni) y su
aplicación para producción de hidrógeno a partir de descomposición
fotocatalítica del agua**

Por

LIZBETH MARROQUÍN TIJERINA

**PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS CON
ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE LOS MATERIALES**

Abril 2024

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Facultad de Ciencias Químicas
Posgrado en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

Síntesis de un derivado de MOF tipo MnM@C (M=Co, Cu, Ni) y su aplicación para producción de hidrógeno a partir de descomposición fotocatalítica del agua

Los miembros del comité de tesis aprueban la tesis realizada por la alumna Lizbeth Marroquín Tijerina, con matrícula 1615896, como opción al grado de Maestría en Ciencias con Orientación Química de los Materiales

El comité de Evaluación de Tesis

Dr. Boris Ildusovich Kharissov
Director

Dra. Edith Luévano Hipolito
Codirector

Dra. Lucy Teresa González Hernández
Codirector

Dra. María Idalia del Consuelo Gómez de la Fuente
Secretario

Dra. Yolanda Peña Méndez
Vocal 1

Dr. Israel Alejandro López Hernández
Revisor

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, especialmente a la Facultad de Ciencias Químicas, por permitirme usar las instalaciones y equipos para la elaboración de este proyecto además agradezco por estos años de conocimientos y experiencias que me permitieron desarrollarme como profesionista.

Al fondo institucional del CONAHCYT por el apoyo otorgado mediante la beca para lograr completar mis estudios de posgrado en ciencias de los materiales, así como a la Dra. María Idalia del Consuelo Gómez de la Fuente y a la Dra. Yolanda Peña, por su apoyo en material y conocimiento.

Al Instituto de Ingeniería Civil, principalmente al departamento de Ecomateriales por permitir el uso de equipos de reacción y análisis para poder llevar a cabo este proyecto. Al CIMAV por realizar los estudios de caracterización de los materiales sintetizados.

A mi asesor el Dr. Boris Ildusovich Kharissov por darme la oportunidad de trabajar y colaborar nuevamente con él en sus proyectos que me permitieron desarrollar mis habilidades en el campo de la investigación. A la Dra. Edith Luévano y a la Dra. Lucy González por su tiempo, apoyo y consejos los cuales me permitieron pulir mis conocimientos y habilidades en el campo de la ciencia.

A mi esposo Jonathan de la Peña, quien me acompañó a lo largo de esta trayectoria en la universidad. Gracias por los consejos y palabras de aliento que no me dejaron rendirme sin importar la situación.

A mi madre Elizabeth Tijerina Galán, mi abuela Elizabeth Galán Chacón y mi hermana Marlén Marroquín Tijerina por su apoyo incondicional en todos los pasos de mi vida, agradezco el haberme enseñado a nunca rendirme a pesar de las circunstancias y porque siempre, a pesar de la distancia, me han dado el afecto y cariño necesario para motivarme a seguir adelante

A mis amigas Elena Zermeño, Karen Sánchez, Karla Medellín y Yeraldid Espinoza por recordarme que tengo que terminar mi maestría para presumir que tienen una amiga en maestría en ciencias.

A Máximo Oliva por estar ahí cuando no entendía un tema y tener la paciencia de explicarme así fuera medianoche.

Gracias a todos.

RESUMEN

Lizbeth Marroquín Tijerina

Fecha de graduación: Junio, 2024

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título: Síntesis de un derivado de MOF tipo $MnMO@C$ ($M=Co, Cu, Ni$) y su aplicación para producción de hidrógeno a partir de descomposición fotocatalítica del agua

Número de páginas:

Candidato para el grado de
Maestría en Ciencias con
Orientación en Química de los
Materiales

Área de estudio: Química de los Materiales
Propósito y Método de Estudio

Resumen

En los últimos años, la búsqueda e investigación de nuevos materiales económicos a base de carbono ha captado el interés para resolver la creciente demanda energética, entre estos materiales a base de carbono destacan los derivados de MOFs debido a sus múltiples aplicaciones en celdas, solares, almacenamiento, catalizadores y conversión de energía. En el presente trabajo se prepararon materiales a base de carbono con manganeso-cobre, manganeso-cobalto, manganeso-níquel, $MnMO@C$ ($M=Cu, Co, Ni$), a partir de diferentes concentraciones de las sales metálicas M . Los materiales se obtuvieron a partir del pirólisis de sus estructuras organometálicas con ácido trimésico obtenido por síntesis solvotermal. Cada material obtenido se aplicó en una solución acuosa para observar su actividad fotocatalítica para evolución de hidrógeno, gas conocido por ser utilizado como combustible verde.

Contribuciones y conclusiones:

Un material bimetálico a base de carbono a partir del pirólisis directa carbono obtenido del pirólisis directo de una estructura metal-orgánica con manganeso-metal, donde el metal puede ser cobre, cobalto o níquel, sintetizada por vía solvotermal que posee propiedades catalíticas y es aplicable para la evolución de hidrógeno, gas utilizado como combustible verde en la industria.

FIRMA DEL DIRECTOR:

Contenido

AGRADECIMIENTOS	3
RESUMEN	5
I. LISTA DE FIGURAS	7
II. TABLAS	9
III. ABREVIATURAS	10
1. Introducción	12
2. Marco Teórico	15
2.1 Consumo Energético	15
2.2 Hidrógeno Verde	16
2.3 Obtención de Hidrógeno	19
2.4 Water Splitting.....	20
2.5 Catalizadores	23
2.6 Materiales a base de carbono.....	25
2.7 Metal-Organic Frameworks (MOFs).....	28
2.8 Síntesis y caracterización de MOF	31
2.9 Estructura MIL.....	33
2.10 Derivados de MOFs	35
2.11 Funcionalización con óxidos	38
3. Antecedentes	39
3.1 Análisis crítico de la literatura	44
3.2 Aportación Científica	45
3.3 Hipótesis	45
3.4 Objetivos y Metas	45
4. Materiales y métodos	47
4.1 Metodología general	47
4.1.1. Reactivos.....	47
4.1.2. Equipos	47
4.2 Síntesis de los materiales	62
4.2.1. Síntesis de M-MOF	62

4.2.2. Síntesis de MnM-MOF	63
4.2.3. Pirólisis del MOF	64
4.2.4. Capacidad como catalizador en agua	65
5. Resultados y Discusiones	66
5.1 Análisis Infrarrojo	66
5.2 Análisis UV-Visible	71
5.3 Análisis Termogravimétricos.....	74
5.4 Difracción de Rayos X	77
5.5 Espectrometría de Rayos X	87
5.6 Micrográficas de Barrido Electrónico (SEM).....	89
5.7 Análisis de Fisorción (BET)	96
5.8 Evolución de Hidrógeno.....	97
6. Conclusiones	102
7. Referencias	103

I. LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estimación del aumento de la demanda de hidrógeno en los próximos años	13
----------	--	----

Figura 2	Fuentes de producción de hidrógeno a nivel global	14
Figura 3	Usos y aplicaciones del hidrógeno a nivel mundial.	17
Figura 4	Esquema del Fotosistema II que se lleva a cabo en la membrana del tilacoide.	21
Figura 5	Mecanismo de reacción entre un fotocatalizador y la separación del agua.	22
Figura 6	Publicaciones y citas de la última década donde se utilizaron materiales a base de carbono.	27
Figura 7	Aplicaciones y diversidad de las Unidades de Construcción Secundarias	32
Figura 8	Representación de la estructura MIL-101.	34
Figura 9	Aplicaciones de los derivados de carbono y de derivados de carbono funcionalizados	36
Figura 10	Esquema de derivado de los MOFs después de tratamiento térmico.	37
Figura 11	Movimientos vibracionales moleculares. Los símbolos (+) representan al átomo fuera del plano hacia adelante, mientras que (-), movimiento hacia atrás	48
Figura 12	Tipos de electrones generados entre la interacción del haz de electrones y la muestra.	50
Figura 13	Relación entre la difracción de rayos X y la ley de Bragg	51
Figura 14	Diagrama conceptual de un analizador termogravimétrico	53
Figura 15	Diagrama de proceso para determinar área superficial.	55
Figura 16	Isotermas de adsorción	58
Figura 17	. Dispersión de la luz y efecto Raman.	59
Figura 18	Diagrama de niveles de energía representando el efecto Raman	60
Figura 19	Esquema de síntesis de los MOFs monometálicos	63
Figura 20	Esquema de síntesis de los MOFs bimetálicos	64
Figura 21	Esquema de síntesis de los materiales a base de carbono derivados de MOFs	65
Figura 22	Esquema de análisis para evaluación de la evolución de hidrógeno.	67
Figura 23	Espectro FTIR de A) MOFs monometálicos y B) MOFs bimetálicos	68
Figura 24	Espectros UV-Vis correspondiente a los MOFs monometálicos de cobalto, manganeso, cobre y níquel	73
Figura 25	Espectros UV-Vis correspondiente a los MOFs bimetálicos de manganeso-cobalto, manganeso-cobre y manganeso-níquel.	73
Figura 26	Análisis de TGA de MOFs bimetálicos A) MnCuBTC, B) MnCoBTC y C)	76
Figura 27	Patrón de difracción del MOF de MnBTC	77
Figura 28	Patrón de difracción del MOF de NiBTC	79
Figura 29	Patrón de difracción del MOF de CuBTC	79
Figura 30	Patrón de difracción del MOF de CoBTC	80
Figura 31	Patrón de difracción del MOF MnCuBTC y su comparativa con los MOFs monometálicos de MnBTC y CuBTC	81

Figura 32	Patrón de difracción del MOF MnCoBTC y su comparativa con los MOFs monometálicos de MnBTC y CoBTC	82
Figura 33	Patrón de difracción del MOF MnNiBTC y su comparativa con los MOFs monometálicos de MnBTC y NiBTC	83
Figura 34	Patrones de difracción de MnCuO@C comparado con óxidos de manganeso y de cobre.	84
Figura 35	Patrones de difracción de MnCoO@C comparado con óxidos de manganeso y de cobalto.	85
Figura 36	Patrones de difracción de MnCuO@C comparado con óxidos de manganeso y de cobre	86
Figura 37	XPS de MnCuO@C	88
Figura 38	XPS de MnCoO@C	88
Figura 39	XPS de MnNiO@C	89
Figura 40	Micrografías SEM de A) MnBTC, B) CuBTC, C) CoBTC y D) NiBTC	91
Figura 41	Micrografías SEM de A) MnCuBTC, B) MnCoBTC y C) MnNiBTC	93
Figura 42	Análisis EDS de los MOFs bimetálicos, A) MnCoBTC, B) MnNiBTC y C) MnCuBTC	93
Figura 43	Micrografías SEM de A) MnCuO@C, B) MnCoO@C y C) MnNiO@C	95
Figura 44	Producción de hidrógeno con el paso del tiempo producido por los materiales a base de carbono sintetizados	98
Figura 45	Producción de hidrógeno de los materiales a base de carbono	99
Figura 46	Representación del mecanismo de reacción de los materiales a base de carbono sintetizado	101

II. TABLAS

Tabla 1	Tipos y clasificación de los MOFs	30
---------	-----------------------------------	----

Tabla 2	Análisis de fisisorción de los MOFs monometálicos y bimetálicos	97
Tabla 3	Producción de hidrógeno a partir de los materiales a base de carbono sintetizados	97

III. ABREVIATURAS

H ₃ BTC	Ácido trimésico o ácido 1,3,5-benzentricrboxílico
BTC	Forma desprotonada del ácido trimésico
MOF	Metal-Organic Framework (Red metal-orgánica)
I2M	Mecanismo entre dos centros metálicos
WNA	Mecanismo ataque nucleofílico del agua
MIL	Material Institute Lavoisier
SMR	Steam Methanol Reforming

1. Introducción

Uno de los desafíos más importantes que enfrenta la humanidad en el siglo XXI es el calentamiento global generado por la crisis energética. Con el aumento de consumo y rápido agotamiento de los recursos no renovables y el impacto de las emisiones de gases de efecto invernadero en el medio ambiente, la necesidad de encontrar fuentes de energía sostenibles y eficientes se vuelve cada vez más urgente ¹.

Actualmente, se han desarrollado fuertemente diversas fuentes renovables de energía como son la energía solar, eólica, hidrotermal y geotérmica, cada una de ellas ha resultado ser una alternativa, pero sin lograr cubrir completamente la demanda energética, además es indispensable considerar las diferencias climatológicas de cada país requiere, ya que por ejemplo no todos cuentan con fuentes geotérmicas o gran incidencia solar anual².

Entre las alternativas de energías renovables, existe una fuente de energía verde que ha incrementado su demanda durante los últimos años, el hidrógeno. Considerado como un vector energético, es de las fuentes de energía más verde y limpia que se pueda conocer, ya que su procedencia viene de la descomposición del agua, liberando hidrógeno y oxígeno gas, los cuales, de manera contraria, al reaccionar entre ellos liberan energía para formar nuevamente agua³. Se espera que en los próximos años la demanda de este gas en distintos sectores vaya en aumento. De acuerdo con, la **Figura 1**, el sector energético, se encuentra a la cabeza en el uso de hidrógeno, incrementando la demanda de este en un futuro próximo.

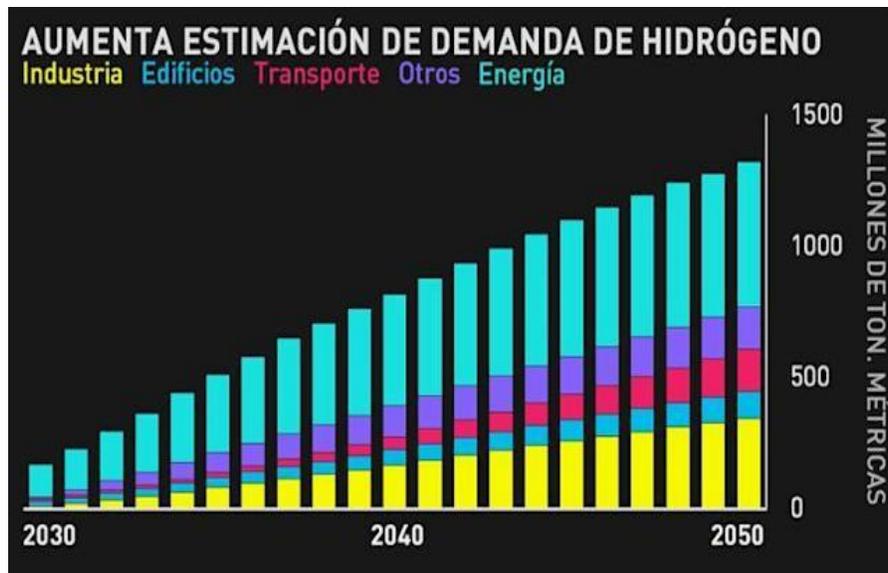


Figura 1. Estimación del aumento de la demanda de hidrógeno en los próximos años⁴.

Actualmente, distintos países y empresas ya están utilizando el hidrógeno como fuente de energía como son Londres y Alemania⁵, quienes utilizan el hidrógeno como combustible para autobuses de transporte de personal o Anglo American, quien lleva varios años utilizando hidrógeno para sus camiones de carga mineros, siendo el hidrógeno un gas ligero que produce la suficiente energía para mover estos transportes de mineral⁶.

Las empresas petroleras British Petroleum (BP), Repsol y Shell, han apostado en la creación de nuevos proyectos para la producción de hidrógeno verde, considerando que este será el futuro de los combustibles renovables. Países de la Unión Europea también se han propuesto en la inversión de proyectos para lograr la producción de hidrógeno verde al mismo costo o menor que el hidrógeno convencional⁷.

Desde hace años el hidrógeno se produce en su mayoría a través del reformado con vapor del metano o del rompimiento de hidrógeno del petróleo, siendo de menor medida el obtenido por electrolisis del agua, **Figura 2.**

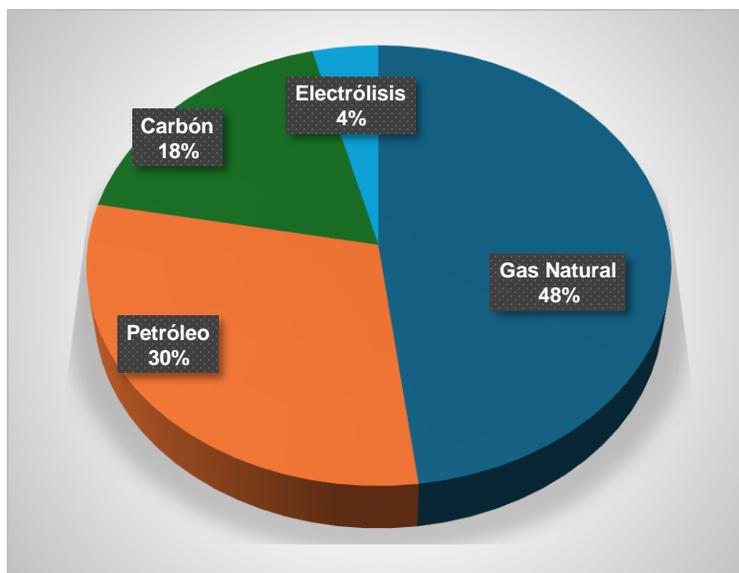


Figura 2. Fuentes de producción de hidrógeno a nivel global

Esto se debe a las desventajas que presenta la producción de hidrógeno, como son los altos costos de producción e infraestructura además que los procesos ya establecidos utilizan fuentes no renovables y dejan huella de carbono en el ambiente⁸. Para lidiar con estos problemas se propone el uso de reacciones de separación de agua o *water-splitting* en inglés, las ventajas de esta técnica es que utiliza agua como su fuente y es selectivo para producción de oxígeno e hidrógeno, además con uso de fotocatalizadores estas reacciones requieren de un bajo consumo energético y se pueden llevar a cabo a temperatura y presión ambiente⁹. Para llevar a cabo la reacción de *water-splitting*, se han estudiado y desarrollado diversos materiales con propiedades foto y electrocatalíticas como sulfuros (ZnS, CdS)⁷², óxidos metálicos (TiO₂, ZnO, SnO₂, WO₃)⁷³, materiales libres de metales (grafeno, nitruros de grafito g-C₃N₄)⁷⁴, etc. Entre ellos se destacan los Metal-Organic Frameworks o MOFs, por su gran diversidad de combinación metal-ligando, porosidad, área superficial y sitios activos que le proveen de actividad catalítica, no

solamente los MOFs poseen estas características, si no que los derivados de MOFs también presentan estas características heredadas de su precursor, además de adquirir nuevas propiedades¹⁰.

Al realizarles tratamiento térmico, dependiendo el medio en el cual se lleve a cabo, se pueden obtener diversos materiales como son compuestos metálicos, compositos y materiales a base de carbono, los cuales gracias a la capacidad de combinación metal-ligando se pueden combinar dos o más centros metálicos al igual que se pueden introducir diferentes ligandos para la creación de nuevas redes. Todos los derivados de MOFs han sido reportados con gran capacidad de aplicación en catálisis y almacenamiento de energía, por lo que en este trabajo se sintetizó un MOF bimetalico para la obtención de un material a base de carbono con incrustaciones de óxidos metálicos el cual, fue aplicado como fotocatalizador heterogéneo en reacciones de evolución de hidrógeno mediante water-splitting.

2. Marco Teórico

2.1 Consumo Energético

Durante el año 2019 se registró que el 80.2% de consumo de energía proviene de combustibles fósiles el cual no presenta gran diferencia con el año 2009, durante el periodo de 10 años las energías renovables aumentaron en un 5% por año, pero debido a la demanda energética la cual va en aumento, pasó de representar un 8.7% a un 11.2% del consumo de energía global ¹¹.

En México, por ejemplo, durante el 2019 la Matriz de Energía Primaria se basa en fuentes fósiles (81%), nuclear (2%) y renovable (17%), durante el periodo de 2019-

2020 el uso de energías renovables tuvo un gran impulso, en 2020 se reportó que el 20.6% de energía consumida en el país provenía de energías renovables, principalmente geotérmica¹². Estos datos representan a México como un país el cual es responsable por 1.2% de emisiones de CO₂ (25 billones de toneladas) a nivel global en el año 2020 y un consumo de 1.7% de las reservas de combustible no renovable¹³. Aun con estos datos México se posiciona como un país con un alto índice de fuentes renovables superando a Estados Unidos de América y China.

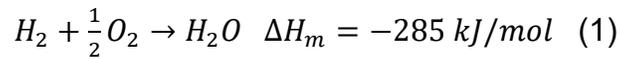
Es por estos motivos, que en los últimos años se ha invertido en la investigación y en el desarrollo de otras fuentes energéticas que generen una cantidad mínima de contaminantes y que sean de bajo costo, tales como la hidráulica, eólica, solar, biocombustible¹⁴ e hidrógeno verde¹⁰.

El hidrógeno es considerado un vector energético proveniente de fuentes renovables, principalmente hidrólisis del agua, y con cero emisiones de CO₂. Cabe recalcar que el hidrógeno es el elemento más abundante en la tierra, se encuentra presente en el 75% de la materia, sin embargo, este elemento siempre se encuentra unido a otros elementos químicos¹⁶.

2.2 Hidrógeno Verde

El hidrógeno es el elemento más liviano y abundante que existe, componiendo el 90% del universo observable, en forma de una molécula gaseosa compuesta por dos átomos (H₂), el cual en presencia de oxígeno reacciona y arde de manera similar a los hidrocarburos como el metano dando como producto de reacción agua como se muestra en la ecuación (1). Entre los combustibles el hidrógeno es el que cuenta

con mayor contenido de energía por peso, liberando una cantidad energética tres veces mayor que la gasolina¹⁷.



El hidrógeno posee un amplio campo de aplicaciones y diversos sectores de la industria, considerado como el nuevo combustible que remplazará a los combustibles fósiles, entre sus aplicaciones se encuentran los, refinados de petróleo, en la industria del amoniaco, industria química, metalurgia, electricidad y transporte¹⁸: En la Figura 3, se muestra un esquema de los usos y aplicaciones del H₂ a nivel global.

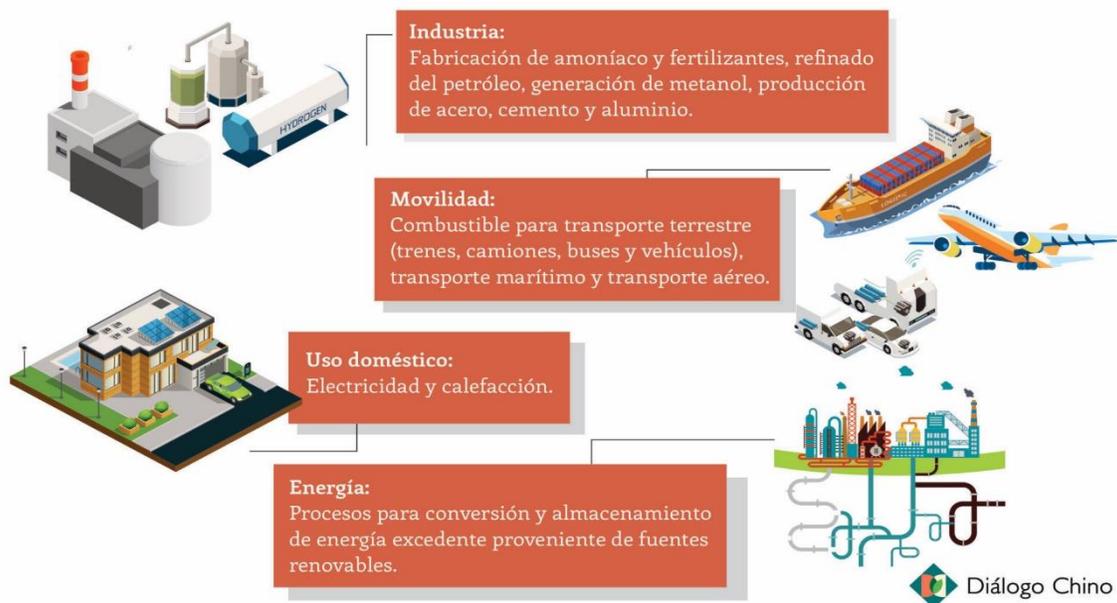


Figura 3. Usos y aplicaciones del hidrógeno a nivel mundial.

La empresa Linde clasifica al hidrógeno en tres categorías¹⁹

Hidrógeno Gris: se produce a partir de gas natural o derivados del petróleo, donde durante el proceso se libera dióxido de carbono. En el proceso de reformado convencional de metano con vapor (SMR), el gas natural se separa de sus componentes, conocido como un proceso establecido, eficiente y confiable, pero que deja huella de carbono durante el proceso.

Hidrógeno Azul: se produce igual que el hidrógeno gris, pero en este caso se combina con otra tecnología para capturar las emisiones de dióxido de carbono, mitigando y reduciendo estas emisiones.

Hidrógeno Verde: se debe obtener a partir de la separación de las moléculas de agua (H_2O) utilizando medios renovables no contaminantes para tener un impacto cero en el ambiente. El hidrógeno comúnmente no se encuentra en la naturaleza y para producirlo es necesario aplicar otro tipo de energía, debido a este hecho es que se le considera un vector energético en lugar de una fuente de energía, como son la solar e hidráulica²⁰.

En la actualidad el hidrógeno producido a nivel global y utilizado en la industria proviene en un 95% del reformado de metano o gasificación del carbón, procesos que generan gran cantidad de gas carbónico, nada amigables con el ambiente, pero que por el momento son los procesos más económicos a disposición.

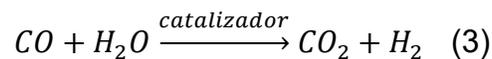
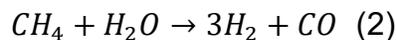
Otro medio para obtener hidrógeno es mediante procesos electroquímicos, es decir por electrólisis del agua, a través de un sistema con electrolizadores, los cuales requieren de energía eléctrica para separar las moléculas de H_2O . Desafortunadamente las principales fuentes para producción de energía eléctrica a

nivel global provienen de la quema de combustibles fósiles generando hidrógeno gris, impidiendo que sea un proceso completamente verde libre de emisiones ^{20,21}.

2.3 Obtención de Hidrógeno

Los investigadores e ingenieros presentan desafíos para la producción de hidrógeno, entre ellos se encuentra la infraestructura, el proceso y la fuente de la cual se obtiene. Los principales procesos para obtención de hidrógeno son el reformado de metano con vapor y la gasificación de carbón, desafortunadamente ambos dejan huella de carbono en el ambiente.

Durante el proceso de reformado de metano con vapor o gas natural, se pasa una corriente de metano el cual reacciona con vapor de agua obteniendo como resultado monóxido de carbono (CO) e hidrógeno, utilizando un catalizador de base metálica y dando como subproducto el dióxido de carbono²². En las ecuaciones (2) y (3), se observan las reacciones que se llevan a cabo en este proceso.



Se han implementado tecnologías mediante las cuales el CO₂ es confinado antes de salir al medio ambiente, entre ellos los más comunes son la absorción química, donde el CO₂ pasa a través de una columna de platos donde escurre una solución alcalina la cual atrapa gases ácidos que pasan a través de ella; la otra es la absorción física, donde el gas se burbujea en una solución, en este proceso

depende completamente de la presión parcial de los gases, considerando como alternativa para procesos que manejan altas presiones²³.

Sin embargo, el proceso de producción de hidrógeno ideal es aquel mediante el cual se obtiene el hidrógeno verde. La electrolisis del agua a pesar de que puede considerarse como un proceso libre de emisiones, no está exento de dejar huella de carbono y esto precisamente viene del medio por el cual los electrolizadores o electrodos obtienen la energía eléctrica, las plantas de electrolisis requieren de altas cantidades de energía para romper las moléculas de agua (237 kJ/mol)²⁴ y como ya se mencionó anteriormente, el 80% de la energía eléctrica a nivel global es obtenida mediante la quema de combustibles fósiles.

Lograr una producción eficiente y que cubra la demanda comercial de hidrógeno verde se ha convertido en un gran desafío para los investigadores, quienes clasifican el proceso de separación del agua en tres categorías fotoquímico, termoquímico y electroquímico, para lograr esta separación diferentes materiales catalizadores se han sintetizado durante la última década, entre ellos electrocatalizadores²⁵ y fotocatalizadores²⁶ son los más destacados por su bajo costo, sin embargo, su tiempo de vida útil y capacidad de producción es mucho menor a los electrolizadores actualmente utilizados por las empresas.

2.4 Water Splitting

Se define como separación de agua (water-splitting) a la reacción en la que la molécula de agua se separa en hidrógeno gas y oxígeno gas. Esta reacción está presente en el proceso de fotosíntesis del Fotosistema II, **Figura 4**, proceso que

muchos científicos desean reproducir, especialmente la parte de la disociación del agua mediante luz, sin embargo, este proceso tiene sus desventajas a pesar de los diversos procesos para separación del agua como electrolisis, radiolisis y descomposición térmica²⁷.

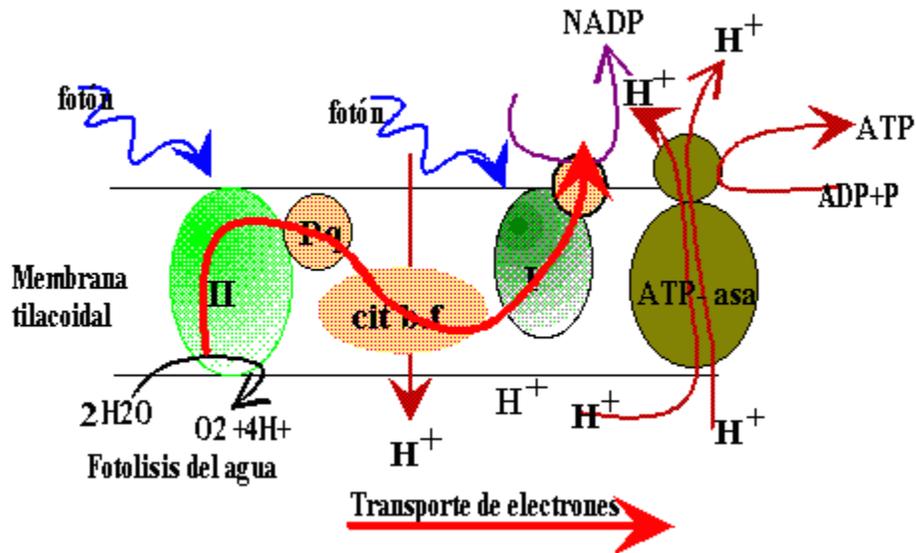


Figura 4. Esquema del Fotosistema II que se lleva a cabo en la membrana del tilacoide.

La electrolisis del agua ocurre cuando se aplica una corriente de al menos 1.23 V al agua mediante dos electrodos, sin embargo, la energía para separar el agua es mayor que aquella producida por la quema de hidrógeno y su eficiencia es del 92%. Por otro lado, la radiolisis del agua, proviene de la radiación nuclear (radiación alfa) a través de la formación de radicales, a pesar de considerarse una manera de contención de la radiación alfa mientras se produce hidrógeno, no es considerado una alternativa, debido a que no es un proceso que pueda llevarse in-situ y los radicales estarán reaccionando constantemente hasta obtener el hidrógeno gas²⁸.

La descomposición térmica del agua involucra altas temperaturas para llevar a cabo la disociación del agua y producir hidrógeno gas. Existen plantas productoras que utilizan espejos para concentrar la energía solar logrando producciones de 1 kg de hidrógeno gas por hora, aun así, la cantidad de energía requerida para esta producción sigue siendo elevada²⁹. Para solucionar este problema está la opción de utilizar catalizadores o fotocatalizadores para la reducción y oxidación del agua, **Figura 5**, con el propósito de disminuir la energía invertida y tratar de imitar al fotosistema II el cual usa luz para promover el movimiento de protones en el medio.

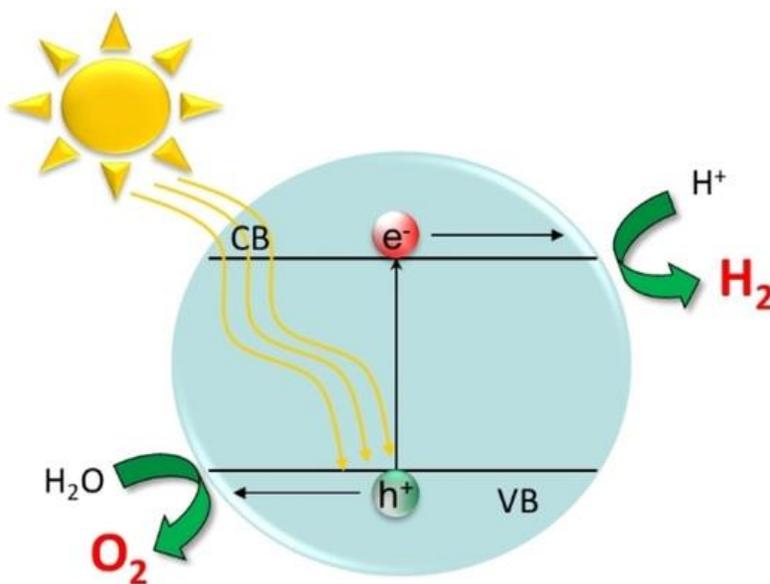


Figura 5. Mecanismo de reacción entre un fotocatalizador y la separación del agua.

Como se observa en la **Figura 5**, la separación del agua para producir hidrógeno y oxígeno gas se compone de dos semirreacciones. La primera consiste en la oxidación del agua, dependiendo del catalizador la reacción puede ocurrir entre dos centros de óxidos metálicos (I2M) o mediante un ataque nucleofílico del agua (WNA). Mediante el mecanismo I2M, la molécula de agua ataca el centro metálico

del catalizador liberando protones y electrones, este proceso se repite para obtener un par M=O que reaccionara después para formar la molécula de O₂, si es de un solo tipo de metal (monometálicos) es un mecanismo intermolecular, en cambio si es bimetalico se considera un mecanismo intramolecular. Los electrones que permanecen en la superficie del centro metálico reaccionarán con los protones liberados para dar así la formación de H₂.

En el mecanismo de ataque nucleofílico del agua, este mecanismo se presenta cuando una vez que el centro metálico ha separado una molécula de agua, se producen protones e iones hidroxilo que pueden llegar a formar iones óxido, los cuales atacaran los centros metálicos llevándolos a sus estados máximos de oxidación, la deficiencia de electrones en los centros metálicos atraerá los electrones de la molécula de agua, creando un peroxiácido, desprotonando las moléculas de agua en el medio de reacción²⁷.

2.5 Catalizadores

Un descubrimiento importante de la humanidad es haber desarrollado catalizadores. Actualmente el 90% de toda la industria química se ve favorecida por procesos catalíticos. Un catalizador es definido como una sustancia que aumenta las reacciones químicas sin consumirse en el proceso. Se pueden dividir en homogéneos, heterogéneos y biocatalizadores. Los catalizadores heterogéneos se destacan en diversos ámbitos por ser capacidad de recuperación del medio de reacción y son usados como catalizadores en procesos térmicos, electrocatalizadores y fotocatalizadores. Es importante relacionar el funcionamiento

de un catalizador basado en la morfología, su actividad, cristalografía y propiedades químicas, también cabe resaltar que la estabilidad del material y la difusión del reactante juegan un papel importante durante la reacción³⁰.

Durante los últimos 4 años los investigadores se han comprometido a la búsqueda de catalizadores que disminuyan la carga energética necesaria para la reacción de separación de agua para evolución de hidrógeno, entre los diferentes catalizadores destacan principalmente los electrocatalizadores, los fotocatalizadores y los electros fotocatalizadores. Entre estos materiales se considera a los fotocatalizadores como la promesa del futuro para una producción estratégica de hidrógeno verde. Los materiales fotocatalizadores utilizan directamente la energía proveniente de la luz solar, involucran intercambio de 2 a 4 electrones para separar el agua en H₂ y O₂, evitando la contaminación ambiental y el consumo de energía extra comparado con los electrocatalizadores, siendo la vía más simple para separación del agua y que puede proveer de producciones de bajo costo y gran escala de hidrógeno²⁹.

Agregado a las ventajas de los fotocatalizadores es de importancia considerar que México está ubicado en el cinturón solar de la tierra por lo que presenta una incidencia de energía solar con media anual de 5.0 kWh/m² por día³¹, convirtiéndolo en un país candidato para materiales fotosensibles. Desafortunadamente los fotocatalizadores que presentan altos rendimientos para evolución de hidrógeno son aquellos que poseen en su estructura metales preciosos (Au, Pt, Ti, Ag) o lantánidos (La, Ru, Ur), convirtiéndolos en materiales de alto costo sin alcanzar los requisitos de producción para la industria además de ser metales no tan abundantes en la superficie terrestre³².

Entre las alternativas de fotocatalizadores se ha investigado materiales con metales no preciosos de transición (Cu, Co, Ni, Mn, Fe, entre otros). Recientemente estudios de catalizadores a base de carbón para procesos HER demostraron estabilidad y ser inertes en el medio de reacción³³.

2.6 Materiales a base de carbono

El carbono, uno de los elementos más comunes en la naturaleza, puede unirse químicamente tanto con otros átomos de carbono como con otros elementos mediante enlaces covalentes robustos. Esta capacidad de combinación genera una amplia gama de materiales con diversas propiedades: materiales duros, aislantes, fácilmente deslaminables y altamente conductores. El carbono por sí mismo presenta diferentes alótropos con hibridaciones sp^2 (grafito, grafeno, nanotubos de carbono, fullereno) y sp^3 (diamante), con propiedades como conductividad eléctrica, dureza, elasticidad, conductividad térmica y propiedades ópticas³⁴.

Se define a los materiales de carbono como aquellos materiales que están compuestos mayoritariamente por átomos de carbono, así pues, se puede considerar como precursor aquel material con un alto contenido de carbono en su estructura. En esta categoría encontramos biomasa, resinas fenólicas, derivados de carbón y petróleo, moléculas grandes, etc.

La variedad de estructuras carbonosas se explica por dos razones: la versatilidad de la química de coordinación del carbono, que permite la formación de enlaces simples, dobles o triples dentro de una misma estructura, y su capacidad para enlazarse con una amplia gama de elementos como hidrógeno, oxígeno, nitrógeno,

boro, metales, entre otros. Estos enlaces pueden estar presentes tanto en la superficie del material carbonoso como en su interior³⁵.

Entre los alótopos de carbono y sus propiedades se ha descubierto que: las fibras de carbono poseen elevada resistencia y flexibilidad; el carbono vítreo, presenta una superficie frágil característica de materiales amorfos; el grafeno isótropo de alta densidad se muestra como aislante térmico, mientras que los fullerenos, pueden pasar de aislante a conductor con los cambios de presión y temperatura. En los años 90 entró la era de los nanotubos de carbono, estructuras cerradas en forma de tubo con diámetros en la escala de los nanómetros, quienes pueden ser de una sola pared (SWCNTs por sus siglas en inglés Single-wall carbon nanotubes) o pared múltiple (MWCNTs por sus siglas Multi-wall carbon nanotubes), surgiendo nuevas aplicaciones tales como materiales de soporte para catalizadores, adsorbentes, almacenamiento de energía, etc³⁶.

Como consecuencia de sus estructuras, los materiales de carbono presentan distintas propiedades, aplicables en diversos campos, para ello es importante que el material tenga propiedades determinadas. Por ejemplo, en materiales utilizados por su estructura, se considera importante sus propiedades mecánicas, conductividad térmica y/o eléctrica y su expansión térmica, mientras que, para aplicaciones en catálisis, los materiales deben poseer determinada porosidad, área y química superficiales, entre otras características. Algunas maneras de caracterizar las estructuras de carbono son: microscopía óptica, SEM, TEM, AFM, DRX y espectroscopía Raman^{34, 35}.

Durante la última década, como se observa en la **Figura 6**, la búsqueda de materiales a base de carbono para el campo ambiental ha ido en aumento exponencial, principalmente los estudios se han centrado en los campos de tratamiento de contaminantes y degradación fotocatalítica. Además, los materiales a base de carbono mesoporoso se han utilizado para diversos tipos de reacciones entre ellos destaca su uso para transformaciones orgánicas, como oxidación selectiva y reacciones a base de catalizador³⁷.

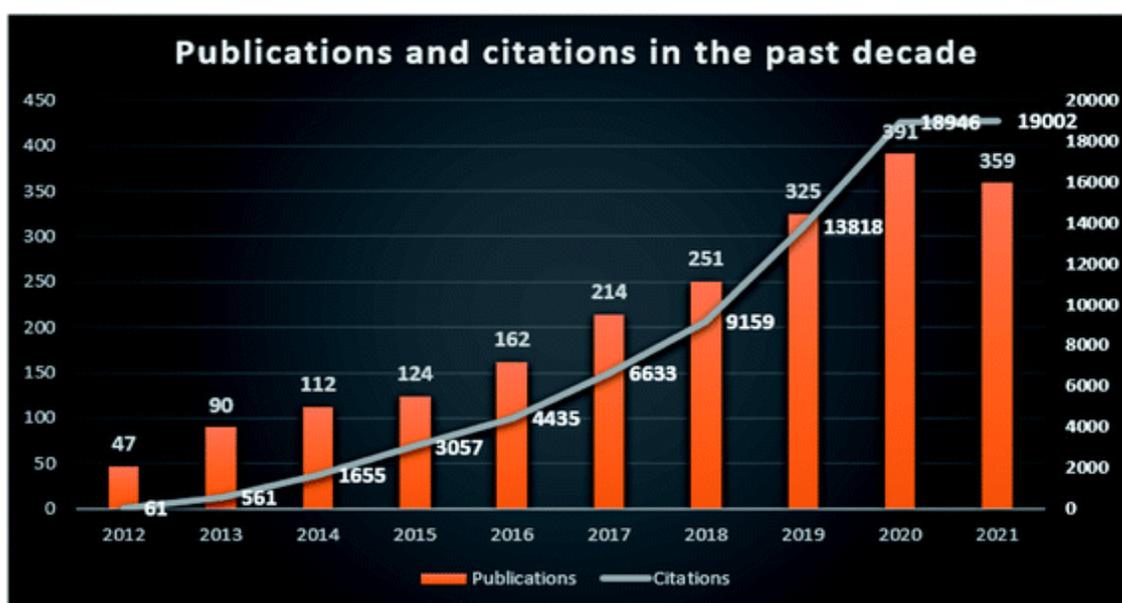


Figura 6. Publicaciones y citas de la última década donde se utilizaron materiales a base de carbono.

El carbono mesoporoso puede actuar como catalizador en ciertas reacciones, considerándolo como una alternativa de soporte para catalizadores a base de óxidos, y aun sin la funcionalización de metales o sus óxidos, muestra actividad catalítica y selectividad en reacciones de deshidrogenación en condiciones suaves³⁸. Estos materiales a base de carbono se destacan como catalizadores

heterogéneos, debido a su alta estabilidad, se mantienen en el medio, que, a diferencia de los catalizadores homogéneos, estos se pueden reciclar y regenerar para repetir los ciclos de reacción, presentando una pérdida mínima del catalizador, además estos catalizadores suelen contar con sitios activos como óxidos metálicos u oxianiones unidos a óxidos metálicos de carácter ácido³⁹

Existen diferentes métodos de síntesis para obtener estos materiales, entre ellos se destacan síntesis hidrotérmica, solvotérmica, electroquímica, por microondas, oxidación química, electrospinning, descomposición térmica, carbonización, entre otros. Entre estos métodos, la carbonización o pirólisis en medio inerte de precursores han llamado la atención, esto se debe a la relación entre materiales resultantes y sus precursores. Estos materiales precursores suelen heredar parte de sus características a los materiales a base de carbono, además de añadir la funcionalización del material, esto puede ser con componentes dentro de la estructura carbonosa como óxidos metálicos, óxidos de grafeno, nitruros de carbono, sulfuros metálicos o fosfatos⁴⁰.

Recientemente los MOFs o mejor conocidos como Metal-Organic Frameworks, han sido de interés científico debido a la amplia posibilidad de combinación de metal-ligando, estos materiales sirven como plantilla para obtener, después del tratamiento térmico materiales a base de carbono.

2.7 Metal-Organic Frameworks (MOFs)

La importancia de los materiales porosos radica en sus cavidades que por sus diferentes tamaños permiten la difusión de las moléculas a través de ellos.

Históricamente, los materiales inorgánicos que presentan porosidad (arcillas, zeolitas y silicatos mesoporosos) han recibido gran atención por sus diversas aplicaciones, entre ellas se destaca el almacenamiento y separación de gases, uso para intercambio iónico o catálisis, entre otras. En los últimos años, los llamados metal-organic frameworks (MOFs, marcos metalorgánicos) han aparecido como una nueva clase de materiales mesoporosos. Conocidos como compuestos de coordinación formados por la unión de centros metálicos o nodos mediante ligandos orgánicos con el fin de generar estructuras tridimensionales, es decir, que se extienden en el espacio en varias dimensiones³³.

Los poros y cavidades de los MOFs están determinados únicamente por las características geométricas de sus unidades básicas de construcción, es decir, los ligandos orgánicos y los agregados metálicos. Los MOFs se construyen a partir de dos elementos principales: los ligandos orgánicos, que son generalmente moléculas aromáticas rígidas, y los centros metálicos. El control de la estructura en los MOFs se logra mediante la combinación de estos elementos bajo ciertas condiciones de síntesis. Esto permite la formación de diversos clústeres con geometrías y conexiones específicas. Aunque hay otros tipos de ligandos, los ácidos carboxílicos son los más comúnmente utilizados en la fabricación de MOFs⁴¹.

Los MOFs pueden ser diseñados y sintetizados mediante la unión de iones o clústeres metálicos y ligandos orgánicos, para después ser fácilmente caracterizados por técnicas microscopía óptica, SEM, TEM, AFM, DRX y espectroscopia Raman. Cabe destacar los MOFs pueden ser utilizados como

precursores o plantillas para la obtención de materiales porosos nanoestructurados a base de carbono gracias a sus redes cristalinas definidas⁴².

Al igual que cualquier red convencional, las estructuras de los MOFs pueden ser categorizadas según los nodos y los enlaces que los conectan. La conectividad de cada nodo y la manera en que se une a los nodos adyacentes determinan las propiedades de la red. Por ejemplo, la estructura conocida como pcu (cúbica primitiva) está compuesta por la unión de un tipo de nodo que se conecta con otros seis nodos idénticos al original. Existen un montón de MOFs, en la siguiente tabla se muestran algunos de los MOFs que se pueden sintetizar⁴³.

Tabla 1. Tipos y clasificación de los MOFs

Abreviatura	Definición	Características
MOF	Metal-Organic Framework	Red compuesta por iones metálicos y ligandos orgánicos polidentados
MIL	Material Institut Lavoisier	Resultado de polimorfismo en los MOFs
AEPF	Alkaline-earth Polymeric Framework	MOF con metales alcalinotérreos
RPF	Rare-earth Polymeric Framework	MOF con tierras raras como centro metálico
ZIF	Zeolitic Imidazole Framework	Utiliza imidazoles como ligandos dando estructuras tipo zeolita
HKUST	Hong Kong University of Science and Technology	MOF formado por cobre y ácidos benzencarboxilados
COP	Coordination Polymer of Oslo	Utiliza magnesio como centro metálico

Las estructuras a base de carbón derivadas de MOFs ofrecen ventajas únicas como control de porosidad y área superficial, que permiten, una vez aplicado como catalizador, la facilidad de entrada de las moléculas de agua hacia la estructura logrando un mayor contacto entre solución material⁴⁴.

2.8 Síntesis y caracterización de MOF

Desde hace varios años, la comunidad científica se ha dedicado a la búsqueda de métodos de síntesis para los MOFs, entre estos métodos destacan los convencionales realizados por calentamiento en equipos sencillos como planchas de calentamiento, hornos o muflas, Además de estos métodos también se utilizan técnicas donde se usan medios no convencionales como microondas, métodos electroquímicos, ultrasonido o mecano-síntesis. La morfología de la red se verá influenciada por el método de síntesis y la temperatura empleada, obteniendo desde cristales hasta materiales amorfos, incluido una mezcla de ambos⁴⁵.

Como se mencionó la temperatura se considera un factor importante en la síntesis de MOFs, razón por la cual muchos de los métodos de síntesis se dividen en dos categorías: síntesis solvotérmica y no solvotérmica, en el primero la reacción se lleva en recipientes especializados que pueden mantener presiones elevadas generadas por temperaturas que se encuentran por encima del punto de ebullición del disolvente utilizado. Por otro lado, el método no-solvotérmico, se lleva en condiciones más suaves como presión ambiente y temperaturas que no exceden el punto de ebullición del disolvente.^{45, 46}.

El escoger uno u otro método dependerá de la red que se requiera sintetizar y del uso que se quiera impartir. La geometría de la red dependerá del ligante (ángulos de enlace, longitud, volumen, quiralidad, etc.) y de la tendencia de los iones metálicos para adoptar ciertas geometrías, la influencia de estos parámetros es crucial en el proceso de obtención del MOF deseado. Uno de los mayores retos es establecer las condiciones específicas que conducen a la generación de bloques de construcción inorgánicos, comúnmente llamadas SBU por sus siglas en inglés (Secondary Building Units), **Figura 7**, sin que ocurra la descomposición de los ligantes orgánicos⁴⁶.

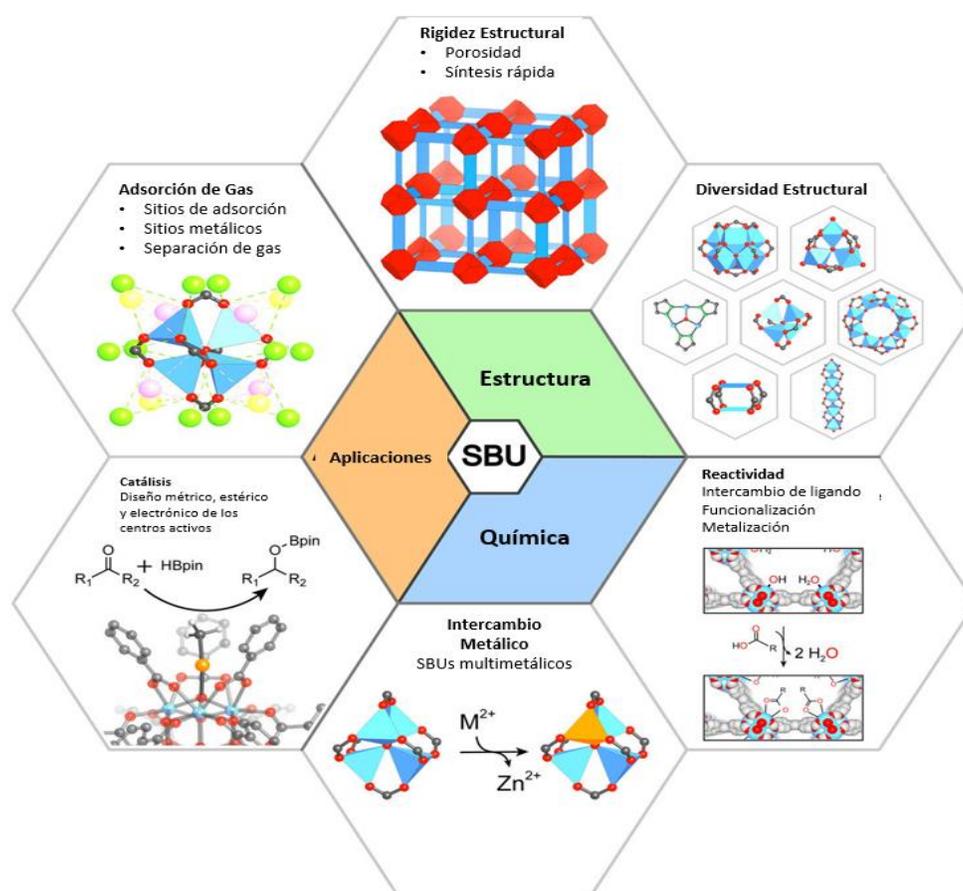


Figura 7. Aplicaciones y diversidad de las Unidades de Construcción Secundarias.

Para encontrar las condiciones ideales para la creación del MOF, es necesario considerar cómo diferentes factores afectan, como las proporciones entre los materiales, los disolventes, el pH, la temperatura, la presión, el tiempo de reacción, entre otros. Dado que todas estas variables son cruciales, el enfoque de diseñar reacciones en paralelo emerge como una técnica poderosa. Esta estrategia permite obtener una gran cantidad de datos en poco tiempo al modificar múltiples variables en experimentos simultáneos, lo que proporciona información detallada sobre las morfologías resultantes.^{46, 47}

La manera de elucidar la estructura de un MOF implica el uso de diversas técnicas, como la espectroscopía IR (FT-IR), la difracción de rayos X en polvo y monocristal (DRX), el análisis termogravimétrico (TGA) y la microscopía electrónica de barrido (FESEM). De todas estas técnicas, la difracción de rayos X es la técnica que permite la confirmación definitiva de la formación de un MOF, capaz de revelar patrones distintivos para cada tipo de estructura de red que conforma el MOF.^{45, 46}

2.9 Estructura MIL

MIL (desarrollada por el Material Institut Lavoisier) es una estructura metal-orgánica formada por nodos de metales con múltiples valencias con ácido 1,3,5-benzentricarboxílico como ligando. En la **Figura 8** las esferas representan los tamaños de poro, demostrando que puede ser usado como material para almacenamiento de gas o catalizador

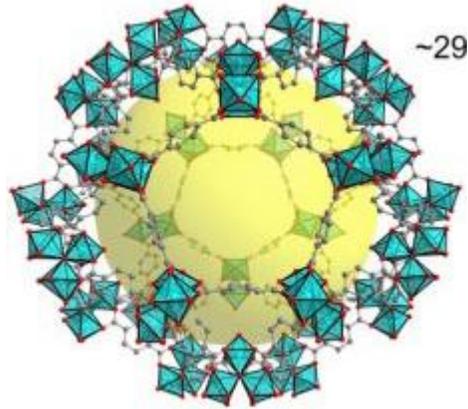


Figura 8. Representación de la estructura MIL-101.

Esta red presenta un tamaño de poro aproximado entre 29 a 34 Å², y un área superficial encima de los 550 m²·g⁻¹. En la estructura MIL-101, los iones Mn (II) forman dímeros, donde cada átomo de manganeso se coordina con cuatro oxígenos de los ligandos H₃BTC. Los enlaces de coordinación entre el manganeso y el oxígeno forman una geometría tetraédrica⁴⁸.

Los enlaces de coordinación entre los oxígenos del ácido trimésico y los iones manganeso son más fuertes que los enlaces por puentes de hidrógeno, además el ácido trimésico presenta una estructura rígida que ayuda a la formación de los espacios entre iones. Para la formación de este MOF se pueden tomar en cuenta factores como temperatura, solventes, tiempo de reacción, pH, presión y agitación. La temperatura acelera el tiempo de reacción al igual que el pH, el primero por la cinética de la reacción y el segundo porque ayuda a la desprotonación completa del H₃BTC formando un intermediario estable de BTC³⁻ que reaccionará con los iones manganeso presentes en la disolución⁴⁹.

El solvente es otro factor importante antes mencionado, ya que dependiendo del solvente es si los precursores se van a disolver permitiendo un mayor contacto, entre los solventes más adecuados se encuentra el etanol, metanol, dimetilformamida, etilenglicol, isobutanol, polivilpirrolidona y agua. Encabeza el etanol y la dimetilformamida ya que permite una desprotonación completa del ácido trimésico, quedando ambas moléculas en un estado estable por resonancia entre los oxígenos de los ácidos carboxílicos y los grupos hidroxilo del etanol y amida de la DMF^{45, 47}.

2.10 Derivados de MOFs

El aumento de la necesidad por materiales funcionalizados, asociados con moléculas, iones y clusters, que se encuentren dentro de la escala nanométrica ha llevado a los científicos a la creación de materiales con estructuras nanoscópicas y mesoscópicas que poseen una gran variedad de aplicaciones que incluyen adsorción, catálisis, electrónicos y transporte de fármacos. A pesar de que existen diversos materiales porosos, los carbonos porosos siguen encabezando la lista de los materiales más empleados, gracias a su estabilidad física y química. Estos materiales se han preparado por pirólisis seguida de una activación química o física de los precursores orgánicos y a pesar de que se obtiene un carbono poroso con alta área superficial, sus estructuras están desordenadas y una amplia distribución de poro, lo que limita su selectividad por las moléculas orgánicas⁵⁰.

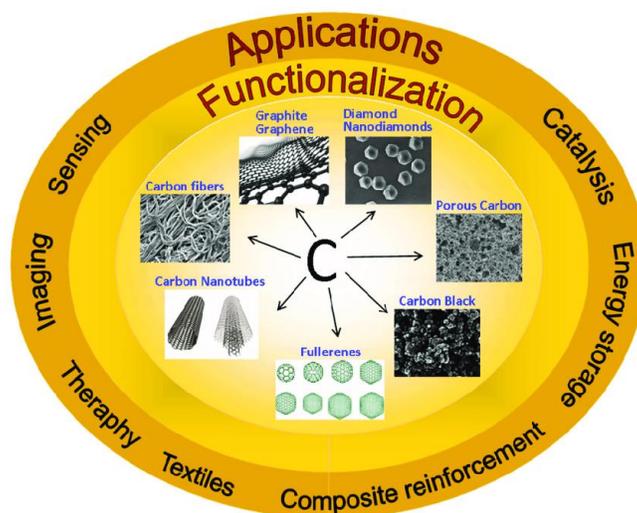


Figura 9. Aplicaciones de los derivados de carbono y de derivados de carbono funcionalizados.

Recientemente se le ha puesto especial atención a los MOFs o polímeros de coordinación porosos (PCPs) para la obtención de estructuras a base de carbón quienes muestran propiedades para adsorción de gas, capacidad electroquímica, sensores y catálisis. Esto se debe a que los derivados a base de carbono heredan propiedades del MOF precursor teniendo como resultado alta porosidad ($500\text{-}10,000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), tamaño de poro controlable, naturaleza cristalina y estructuras ordenadas. La combinación de los MOFs con otros materiales muestra un mejor desempeño en comparación con sus partes individuales. Además, los MOFs se han estudiado como precursores de material a base de carbono o materiales metálicos con estructuras porosas⁴⁵.

Los materiales a base de carbón derivados de MOF muestran ventajas como optimización estructural, ajustes de los componentes y pueden ser obtenidos mediante la pirólisis directa del MOF en una atmosfera inerte, además de obtener

la reducción u oxidación de los iones metálicos presentes en la estructura. La porosidad inicial del MOF precursor se puede ver modificada durante el tratamiento térmico ya que se suele dar la sinterización de las partículas, pero se sigue manteniendo en parte su porosidad y estructura cristalina. Los MOFs se pueden ver modificados por heteroátomos ya que los ligandos se unen por enlaces de coordinación entre un átomo donador de un par de electrones (O, N, S, P) y el ion metálico dando como resultado un dopaje con átomos distintos al carbono y al metal presentes en la estructura, como se observa en la **Figura 10**^{50, 51}.

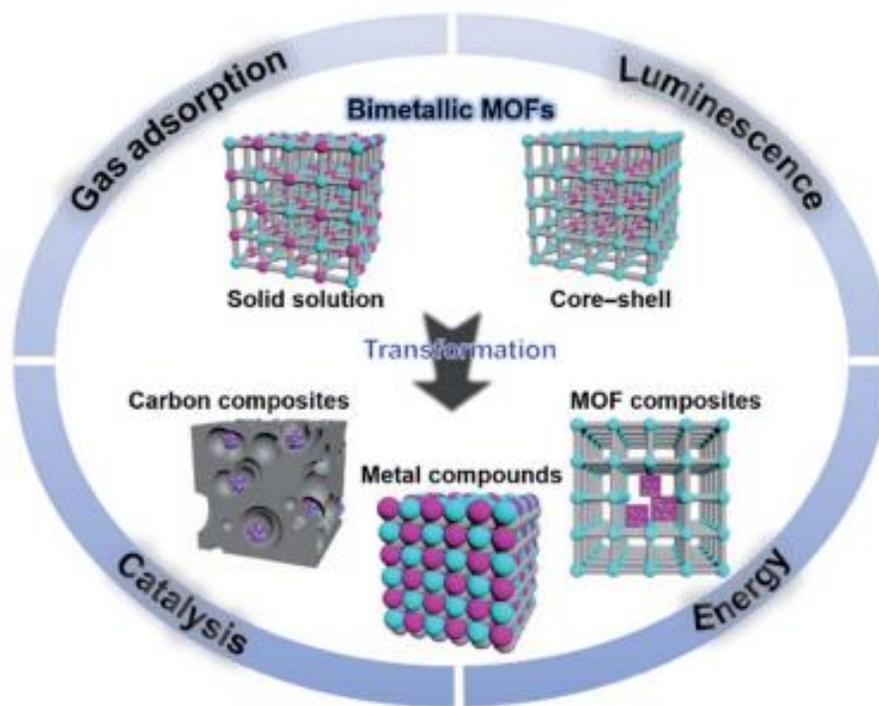


Figura 10. Esquema de derivado de los MOFs después de tratamiento térmicos.

Debido a su naturaleza a base de carbón y dopaje con metales, los derivados de MOFs pueden ser aplicados como material fotocatalizadores, electrocatalizadores

y fotoelectrocatalizadores gracias a su habilidad de almacenar energía, gran área superficial, sitios activos y canales en forma de túnel estables. Estos últimos permiten el paso de pequeñas moléculas del electrolito dando lugar a reacciones de catálisis cuyos resultados pueden ser comparadas con catalizadores (usado como para reacciones de evolución de hidrógeno), además de presentar la ventaja de menor costo y fácil obtención⁵¹.

En general, la composición química y propiedades de los derivados de materiales a base de carbono quedan definidas por el MOF precursor, dando la ventaja de ser aplicables en diversas áreas, principalmente en catálisis. Además, su facilidad de modificación, control de volumen de poro, bajo costo y facilidad de obtención permiten su aplicación a escala industrial.

2.11 Funcionalización con óxidos

Por lo anteriormente mencionado, en este proyecto se realizó la síntesis estructuras a base de $MnM@C$ ($M=Cu, Co, Ni$) mediante el pirólisis de la estructura metal-orgánica en una atmósfera de nitrógeno. Los metales que se usaron en este proyecto cuentan con reporte de utilizarse como catalizadores para separación de las moléculas, especialmente los óxidos de estos metales. Desde 1988 el Mn_2O_3 fue reportado como un catalizador para oxidación del agua y es objeto de estudio con el propósito de ser aplicado como catalizador para producción de hidrógeno a partir de agua, basado en la idea de cómo el manganeso es usado por las plantas para la reacción de oxidación del agua en el proceso de fotosíntesis II, en el cual además de la liberación de oxígeno se libera hidrógeno por separación del agua.

Otros reportes sobre compuestos a base de manganeso han sido expuestos con el fin de utilizar un metal de menor costo y gran eficiencia para HER⁵².

Los óxidos de cobre, cobalto y níquel también muestran actividad como electrocatalizadores y fotocatalizadores para reacciones HER, aplicados como compositos o como material para funcionalización de compuestos orgánicos, estos elementos presentan la capacidad de utilizarse para evolución de hidrógeno. Esta capacidad está relacionada con su gran banda de absorción en la región visible y distintos estados de oxidación. Por este motivo se ha buscado utilizar estos metales incrustados en un soporte que resista pH ácidos y alcalinos, pero que además muestre actividad para catálisis otorgando un doble punto o sitio para poder llevar a cabo las reacciones de evolución de hidrógeno^{52, 53}.

De acuerdo con lo estudiado en el marco teórico y los resultados se obtuvo que, a temperatura ambiente, el material bimetalico presenta actividad fotocatalítica de separación de agua mayor que las estructuras monometálicas. De acuerdo con los reportes anteriores, este proyecto es el primero en mostrar la aplicación de una estructura a base de carbono con manganeso-metal incrustado en carbono y aplicado como fotocatalizador para obtención de hidrógeno.

3. Antecedentes

En 2013, Reinsch y Stock, sintetizaron un MOF de manganeso de estructura tipo MIL-100, con patrones de difracción concordantes con el MOF Cr MIL-100, a partir del nitrato hexahidrato de manganeso y usando como ligando ácido trimésico (ácido

1,3,5-bencentricarboxílico) por síntesis solvotermal en metanol, como resultado se obtuvo una estructura porosa de área superficial cercana a los 1330 m²/g y tamaño de poro de 0.73 cm³/g.

En 2016, Kalamuei et.al. sintetizaron, a partir de la descomposición térmica de un MOF de manganeso con ácido trimésico, nanopartículas de óxido de manganeso para su uso como fotocatalizador en la descomposición de azul de metileno. El MOF de manganeso se obtuvo a partir de la reacción solvotermal, 200 °C y 6 horas, de nitrato de manganeso hexahidratado con ácido trimésico en una solución de DMF. Las partículas obtenidas presentaban una morfología tipo flor o erizo, determinada por FESEM, las cuales después del tratamiento térmico adquirieron una morfología de granos de arroz.

En 2020, Nivetah, et.al. sintetizaron un MOF de cobre, estructura tipo HKUST-1, con tamaños de partícula entre 2 a 6 µm, por método solvotermal a partir del nitrato de cobre y H₃BTC, al material obtenido se le hicieron estudios de caracterización morfológica y estudios electroquímicos con los cuales determinaron su potencial aplicación como electrocatalizador HER.

En 2018, Yoshinaga, et.al. sintetizaron nanopartículas de Mn₃O₄ dopadas con 40% de cobalto para después aplicarlas en el fotocatalizador Rh@Cr₂O₃/SrTiO₃. La modificación realizada mostró el doble de producción de oxígeno e hidrógeno comparado con el material Rh@Cr₂O₃/SrTiO₃. Sus condiciones fueron las siguientes 0.1g de material, 100 mL de agua y una irradiación de 300 nm.

En 2018, Sattar, sintetizó un MOF de cobre tipo MOF-7 vía solvotermal, del cual compararon su actividad con su homólogo Cu@MOF-7, los resultados mostraron mejor actividad fotocatalítica del Cu@MOF-7 para producción de hidrógeno comparado con el MOF-7, obteniendo resultados de 850 mmol/h para Cu-MOF-7 y 990 mmol/h para Cu@MOF-7, con una radiación de 600 nm.

En 2021, Gong et.al. sintetizaron esferas huecas de Co-Mn-O, las cuales se obtuvieron a partir de la descomposición térmica de un MOF bimetálico de MnCo-MO, usando como precursores acetatos de los metales más ácido trimésico como ligando mediante el método de coprecipitación y PVP como agente estabilizante. Se analizó la morfología por FESEM, por la cual se observaron pequeñas partículas las cuales formaban esferas huecas con tamaños entre 2.5 – 3.5 μm , después del tratamiento térmico la morfología de las partículas pequeñas se mantuvo, con un decaimiento de la estructura original por la formación de óxidos de los metales.

En 2018, Nadeem et.al. sintetizaron estructuras a base de carbono dopadas con nitrógeno utilizando como precursor un MOF bimetálico de Pt-M (M= Ni, Cu, Er), sintetizado a partir de N,N-Bis-piridin-3-ilmetilen-hidrazina como ligando, el cual proporciona la base de carbono dopada con nitrógeno, y nitratos de los metales. Se llevó a tratamiento en atmosfera inerte, obteniendo la base porosa de carbono, el material muestra una baja área superficial de 9.31 m^2/g y una morfología de partículas redondas, las cuales forman cúmulos, el material bimetálico mostró mejores propiedades comparado con los MOFs monometálicos de sus componentes.

En 2020, Qiao et.al. sintetizaron un material core-shell de Co@CoO mediante el pirólisis del MOF ZIF-67 de cobalto, los óxidos de cobalto conservan la morfología esférica del MOF original, el cual presentó propiedades como fotocatalizador para reacciones de producción de oxígeno e hidrógeno, mostrando resultados de 543198 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ y 330 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, respectivamente, utilizando una radiación de 450 nm.

En 2021, Liu et.al. sintetizaron un compuesto de CdS@NiS, el cual se obtuvo a partir del calentamiento en una solución de tioacetamida de un MOF de MOF-74-Ni/Cd, el precipitado obtenido se utilizó como fotocatalizador para reacciones de evolución de hidrógeno, se aplicó 5 mg del compuesto en una solución de agua con ácido láctico (3:1), mostrando un mayor resultado a 430 nm de 42.76 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, siendo 13.23% mayor que las nanopartículas de CdS.

En 2021, Jiang y Li, sintetizaron un material a base de carbono poroso dopado con nitrógeno, cobalto, níquel y manganeso (CoNiMn/NC) a partir del pirólisis de un MOF tipo ZIF-67, el material obtenido presentó tamaños de partícula cercanas a 500 nm, con incrustaciones de óxidos metálicos en la superficie. Se analizó para determinar su actividad como electrocatalizador, obteniendo un sobrepotencial de 191 mV a 10 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-1}$ y una estabilidad que supera las 14 horas, características que lo hacen un buen remplazo para el electrodo de platino en reacciones HER.

En 2022, Zhan, et.al. sintetizaron un MOF de manganeso vía solvotermal, a partir del nitrato de manganeso el cual fue pirolizado en medio de nitrógeno para obtener un compuesto tipo Mn@CN, con enlaces Mn-N, el cual fue caracterizado y aplicado

para producción de hidrógeno obteniendo como resultado $13479 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ a 420 nm.

En 2020, Huang, et.al. sintetizaron un MOF binuclear a partir de cloruro de cobre y benzotriazol, el MOF resultante presenta iones de Cu(I) muy cerca el uno de otro, aumentando la sinergia del catalizador. El sitio activo creado por los iones de cobre permitió llevar a cabo la reacción para producción de hidrógeno, obteniendo como resultados $102.8 \text{ mmol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ a partir de agua/acetonitrilo.

En 2020, Seo, et.al. sintetizaron un MOF bimetalico de manganeso con cobalto por un método hidrotermal. El MOF obtenido presentó propiedades electroquímicas. Seo et.al. mencionaron que el uso de dos metales en el MOF crea un efecto de sinergia el cual mejora sus propiedades comparado con sus MOFs monometalicos respectivos.

En 2019, Dubale, et.al. desarrollaron un material a base de carbono dopado con fosforo a partir de la adición de TPP en la síntesis del MOF HKUST-1, el cual se obtiene a partir de la síntesis hidrotermal de nitrato de cobre y ácido trimésico. El material obtenido se carbonizó en medio de argón. Los resultados mostraron una producción de hidrógeno de $1298 \mu\text{mol g}^{-1}$ a partir de metanol.

En 2020, Kharissova, et.al. Realizaron un review acerca de los nanocarbonos obtenidos a partir de MOF, donde mencionan varios ejemplos estructuras a base de carbono bimetalicas (CoNi@C, NiFe@ONC, Cu@Cu₂O, entre otros) y como el uso de dos metales aumenta la actividad catalítica del material debido a la sinergia entre ellos. También mencionan que después de la carbonización del MOF se mantiene

la morfología original, además de adquirir la propiedad de semiconductor por su estructura carbonosa con nanometales incrustados y la aplicación que tienen como catalizador en reacciones ORR, OER y HER.

En 2024, Zhang y colaboradores sintetizaron un MOF bimetálico hueco con cobalto y manganeso como electrocatalizador en reacciones de evolución de hidrógeno en medio alcalino, el MOF bimetálico fue dopado con sulfuro y más compuesto de MnCo para mejorar su actividad electrocatalítica.

En 2024, Arshad, et.al. sintetizaron un multicomponente en forma de esferas a base de carbono a partir de un MOF de M/Sn/N (M= Mn, Mg) aplicable como electrocatalizador en reacciones de evolución de hidrogeno en medio alcalino y que además presenta capacidad para ser aplicable en componentes fotovoltaicos, presentando una capacidad electrocatalítica 1.2% mayor que los electrodos de platino, gracias a la morfología adquirida después del tratamiento térmico.

3.1 Análisis crítico de la literatura

En la literatura se encuentra reportado el uso de compósitos a base de carbono con metales incrustados en su estructura que presentan propiedades fotocatalíticas aplicables en reacciones de evolución de hidrógeno. Para la obtención de dichas estructuras de carbono metálicas se han utilizado estructuras metal-orgánicas o MOF, que dan al material a base de carbono una estructura ordenada heredada del MOF original.

Se han sintetizado estructuras a base de carbono de manganeso, cobre y cobalto con diversos ligandos entre ellos ácido trimésico utilizando métodos solvotermal e

hidrotermal a diferentes condiciones de temperatura y solventes, pero no se tiene reportado la síntesis de dicho MOF a temperaturas menores a 100 °C.

En general no se tiene reportado el uso del material a base de carbono de MnMO@C (M=Cu, Co) como fotocatalizador para reacciones de evolución de hidrógeno por lo cual no se tiene reportado pruebas que demuestren que dicho material presenta actividad foto catalítica en el rango de luz visible para producción de hidrógeno.

3.2 Aportación Científica

Un nuevo material a base de carbono incrustado con metales mono y bimetálicos estables y de bajo costo, sintetizado a partir de un polímero de coordinación que pueda ser utilizado para producción eficiente de hidrógeno a partir de agua.

3.3 Hipótesis

La producción fotocatalítica de hidrógeno será potenciada mediante el uso del material MnMO@C (M=Co, Cu), sintetizado a partir del pirólisis del MOF, debido a la creación de un mayor número de sitios activos comparado con el monometálico de manganeso.

3.4 Objetivos y Metas

Objetivo General

Sintetizar MOFs para obtener y caracterizar materiales a base de carbono bimetalicos con manganeso que permitan la producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de agua.

Objetivos específicos

- Sintetizar un MOF monometálico a partir de los nitratos de manganeso, cobre o cobalto y ácido trimésico.
- Sintetizar un MOF bimetalico de composición MnM-MOF (M= Co, Cu) utilizando nitratos de los metales y ácido trimésico.
- Caracterizar los MOFs mono y bimetalicos mediante DRX, FESEM, EDS, UV-Vis, BET, TGA
- Pirolizar los MOFs mono y bimetalicos, en medio de nitrógeno, para obtener los compositos a base de carbono.
- Caracterizar los compositos a base de carbono mono y bimetalicos mediante DRX, FESEM, UV-Vis-NIR, BET, XPS.
- Aplicar los compositos a base de carbono, para conocer su actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno a partir de agua.
- Determinar la cantidad de producción de hidrógeno a partir de agua.

Metas

- Obtener el grado de maestría en ciencias con orientación en materiales
- Publicar al menos 1 artículo en revistas de materiales y fotocatalisis con un índice de impacto considerable
- Terminar la tesis en tiempo y forma

4. Materiales y métodos

4.1 Metodología general

4.1.1. Reactivos

Nitrato de manganeso tetrahidratado ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98.0\%$), Nitrato de cobre trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.0\%$), nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98.0\%$), ácido trimésico (H_3BTC , $\geq 95.0\%$), obtenidos de Sigma Aldrich, nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.0\%$), dimetilformamida, agua destilada, metanol y etanol reactivos de Jalmek Científica.

4.1.2. Equipos

Espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja (IR) es una técnica de análisis molecular, el cual se basa en la energía de vibración emitida por los enlaces moleculares debido a la absorción de la radiación infrarroja del espectro electromagnético. La región del infrarrojo abarca longitudes de onda de 0.8 a 200 μm , aunque normalmente se analiza en el infrarrojo medio es cual comprende una región de 4000 a 700 cm^{-1} . Las unidades utilizadas en este análisis son de cm^{-1} el cual se expresa como número de onda (ν) en el espectro infrarrojo.

La absorción infrarroja solo ocurre cuando se presenta un momento dipolar en la molécula, es decir, que la molécula presente una diferencia de electronegatividad entre dos átomos, así el campo electromagnético puede interactuar con la molécula presentando movimientos de vibración o giratorios. Existen dos categorías básicas

de vibraciones: movimientos de estiramiento y movimientos de flexión. En la figura 11 se muestra un ejemplo de estas vibraciones moleculares.



Figura 11. Movimientos vibracionales moleculares. Los símbolos (+) representan al átomo fuera del plano hacia adelante, mientras que (-), movimiento hacia atrás.

Las moléculas diatómicas iguales como oxígeno molecular no presentan momento dipolar por lo que es observable en el espectro infrarrojo, por lo que es necesario al menos presentar 3 átomos en la estructura para presentar vibraciones detectables en el infrarrojo.

La transformada de Fourier es una técnica empleada en equipos modernos que permite una mejora en la relación señal/ruido, es por eso que la técnica se conoce como FT-IR, además de esta técnica también se emplean accesorios como la

reflectancia total atenuada (ATR) el cual permite el análisis de muestras sin preparación previa.

Esta técnica se empleó para obtener datos sobre las características vibracionales de los MOF. Gracias a esta metodología, pudimos reconocer los grupos funcionales del ácido trimésico a través de las vibraciones de sus enlaces. Las mediciones se realizaron en un espectrofotómetro Thermo Scientific Nicolet iS50 (Laboratorio de Ecomateriales, IIC).

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope), utiliza las interacciones entre un haz de electrones de alta energía con la materia para formar una imagen tridimensional de una muestra, permitiendo la observación y caracterización mediante contraste topográfico o composicional. El SEM es capaz de obtener imágenes con aumentos entre 10x a 100,000x mediante el uso de un haz de electrones acelerados por un potencial eléctrico entre 5 a 30 kV, siendo 25 kV el potencial más utilizado para su aceleración.

Todos los microscopios electrónicos de barrido constan de un cañón electrónico en una columna de alto vacío, del orden de 10⁻⁵ mm de Hg, en la cual se genera un haz de electrones de alta energía, mediante un filamento de tungsteno o LaB₆. Este haz es colimado por una serie de lentes electrónicas y focalizado sobre la muestra analizada. Los detectores registran las señales originadas por la interacción entre el haz de electrones y la muestra, que son procesadas y visualizadas en el sistema final de observación (monitor o pantalla de computadora).

El haz de electrones después de incidir en la muestra presenta dos tipos de electrones con información (figura 12):

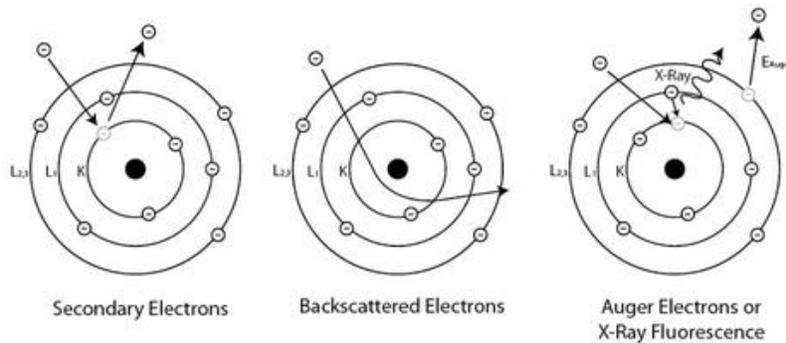


Figura 12. Tipos de electrones generados entre la interacción del haz de electrones y la muestra.

Electrones secundarios: son electrones que han sido dispersados inelásticamente con energía baja del orden 20-50 eV, son electrones que solo llegan a la superficie de la muestra permitiendo obtener imágenes de máxima resolución.

Electrones retrodispersados: son electrones dispersados elásticamente con energías cercanas al haz incidente 10-30 keV. Interactúan con zonas más profundas permitiendo la detección de la variación en la composición en la muestra.

Electrones Auger: se producen cuando un electrón es arrancado de una de las capas internas de un átomo por choque con un electrón incidente del haz de electrones, dejando una vacante la cual será ocupada por un electrón de un nivel externo, liberando energía.

Por lo que se utilizó esta técnica para obtener micrografías de los MOFs y observar los cambios en la morfología generada por el tratamiento térmico. Las mediciones

fueron realizadas en un microscopio electrónico de barrido JEOL Instruments JSM 6490LV (Laboratorio de Ecomateriales, IIC).

Difracción de Rayos X (DRX)

La Difracción de Rayos X es una técnica que permite conocer la estructura cristalina de un material, esto se produce por la interacción de rayos X, radiación electromagnética con una longitud de onda corta, con rangos de 0.5 a 2.5 Å, con la muestra y pueden ocurrir dos procesos:

- a) Los fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía, con la misma longitud de onda que el haz incidente, dando origen al fenómeno de difracción.
- b) Los fotones sufren un choque inelástico al incidir sobre el blanco aumentando la temperatura de la muestra o da lugar al fenómeno de fluorescencia

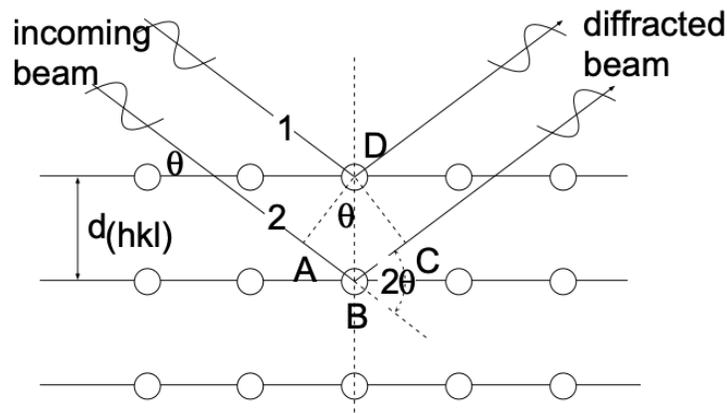


Figura 13. Relación entre la difracción de rayos X y la ley de Bragg

La ley de Bragg, ecuación (4), establece la condición que debe cumplirse para que ocurra la difracción, la cual es un fenómeno de dispersión en la que participan un

gran número de átomos dispuestos periódicamente en una red, como se observa en la figura 13. La posición de un átomo dentro de la celda unidad se describe normalmente usando coordenadas fraccionarias. La simetría traslacional de una estructura cristalina se caracteriza mediante la red de Bravais.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4)$$

Un difractograma de rayos x recoge los datos de intensidad en función del ángulo de difracción (2θ) obteniéndose una serie de señales. Los datos más importantes obtenidos a partir de un difractograma son los siguientes:

Posición de las señales: expresada en valores de 2θ

Intensidad de señal. se pueden tomar como alturas de las señales o para trabajos de más precisión las áreas. A la señal más intenso se le asigna un valor de 100 y el resto se escala respecto a éste.

Perfil de señal: aunque se utiliza menos que los anteriores la forma de las señales también proporciona información útil sobre la muestra analizada.

Por lo que esta técnica fue utilizada para determinar los patrones de difracción que servirán para determinar los planos relacionados de la estructura cristalina. En análisis se realizó en un difractómetro de rayos X PANalytical X'Pert PRO a temperatura ambiente con una radiación monocromática de Cu 1.5418 Å, en un intervalo 2θ de 5° a 90° con un paso de 0.05 cada 0.5 s. (Laboratorio de Servicios Profesionales, FCQ).

Análisis Termogravimétricos (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es un método de análisis térmico en el que la masa de una muestra se mide a lo largo del tiempo a medida que cambia la temperatura o a una temperatura constante durante un tiempo determinado. Se utiliza para analizar las características y composición de los materiales, las tasas de descomposición y evaporación, la oxidación, la pureza del material y muchas otras propiedades.

El aparato de termogravimetría (Figura 14) consiste en un equilibrio físico que contiene una bandeja o navicilla, hecha de material resistente al calor (platino o alúmina). La bandeja contiene la muestra que estará sujeta a temperaturas de hasta 1000 ° C o más. Durante el procedimiento de calentamiento, la atmósfera del horno se mantiene por el flujo de una mezcla gaseosa inerte u oxidativa. El gas sale del horno a través de un orificio de salida. Antes de que comience el análisis, el equilibrio físico se establece en una posición nula.

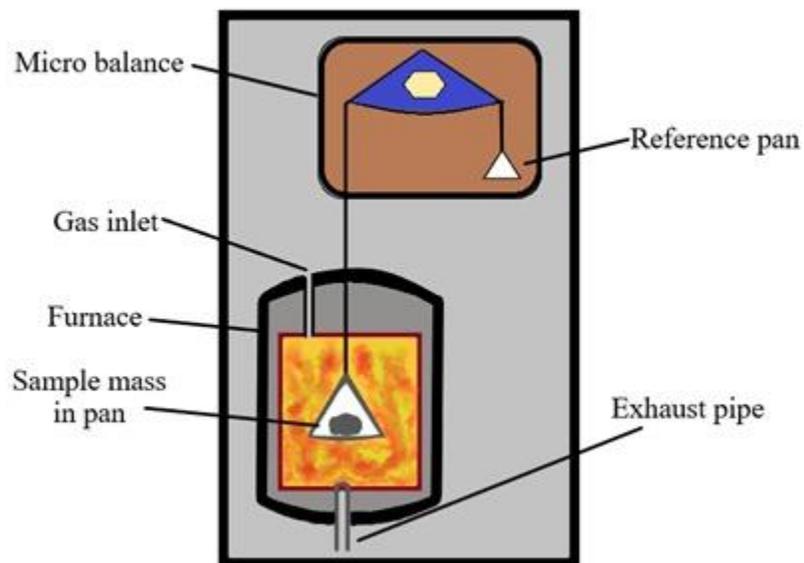


Figura 14. Diagrama conceptual de un analizador termogravimétrico

Cualquier disminución en la masa de la muestra inicial “m1” conduce a una alteración en el nivel nulo del equilibrio físico. Esto inicia un mecanismo de corriente eléctrica a través de fotodiodos, lo que hace que la balanza vuelva a su posición nula. La cantidad de corriente eléctrica utilizada para restablecer el equilibrio a su nivel inicial depende del grado de reducción de masa (que ahora es “m2”). Por lo tanto, el cambio en la masa ($m_1 - m_2$) se puede cuantificar y los datos se pueden enviar al software de la computadora. Esto permite el cálculo de un análisis gráfico de la disminución de la masa de la muestra en función del aumento de la temperatura donde la masa de la muestra se representa gráficamente frente a la temperatura.

La presentación gráfica puede representar los siguientes aspectos:

1. Sin cambios en la masa de la muestra
2. Disminución constante de la masa seguida de una meseta; pérdida de contenido de humedad
3. Descomposición de masa en una o varias etapas (aparición de escalera de mano)
4. Aumento de la masa; reacción oxidativa

Con esta técnica se determinó las temperaturas de descomposición de los MOFs prístinos, además de conocer la temperatura mínima necesaria para convertir los MOFs en estructuras a base de carbón en atmósfera de nitrógeno, la medición se

realizó de 25 a 850 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en un equipo Linseis STA PT1600. (Laboratorio de Ecomateriales, IIC)

Análisis de Fisisorción (BET):

El área de superficie es una medida de la superficie expuesta a una muestra sólida en la escala molecular. La teoría de BET (Brunauer, Emmet y Teller) es el modelo más popular para determinar el área; los resultados según el modelo de Langmuir también están disponibles. Las muestras a menudo se preparan por calentamiento, mientras se evacua o hace fluir el gas de manera simultánea sobre la muestra para eliminar impurezas. Luego, las muestras preparadas se enfrían con nitrógeno líquido y se analizan midiendo el volumen del gas adsorbido a presiones específicas.

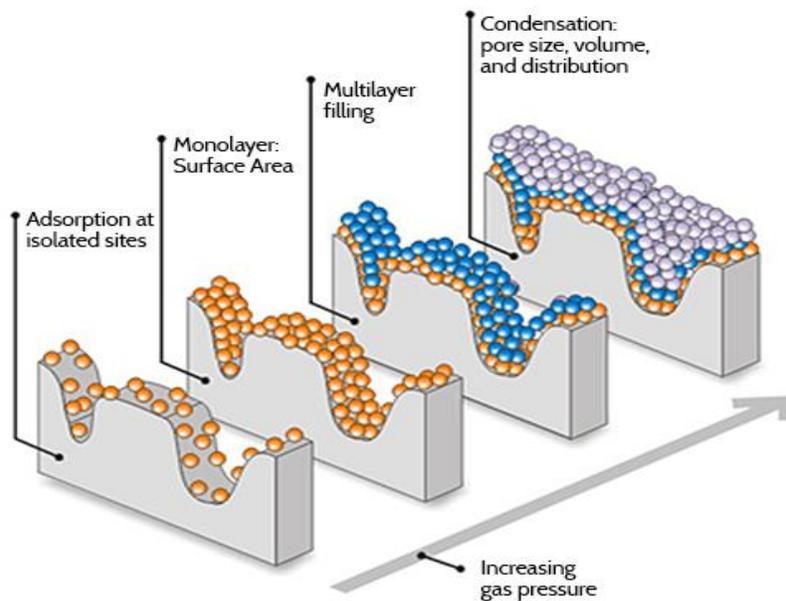


Figura 15. Diagrama de proceso para determinar área superficial.

La teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET) tiene como objetivo explicar la adsorción física de las moléculas de gas en una superficie sólida y sirve como base para una técnica de análisis importante para la medición del área superficial específica de los materiales.

Esta teoría es una extensión de la teoría de Langmuir, que es una teoría para la adsorción molecular monocapa, a la adsorción multicapa con las siguientes hipótesis:

- *Las moléculas de gas se adsorben físicamente en un sólido en capas infinitamente.*
- *Las moléculas de gas solo interactúan con capas adyacentes.*
- *La teoría de Langmuir se puede aplicar a cada capa.*
- *La entalpía de adsorción para la primera capa es constante y mayor que la segunda (y superior).*
- *La entalpía de adsorción para las segundas capas (y superiores) es la misma que la entalpía de licuefacción.*

Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un 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. Hay seis isotermas de adsorción estándares para gases en sólidos como se muestra en la Figura 16.

El tipo I, se asocia con sólidos microporosos que tienen superficies externas relativamente pequeñas (por ejemplo, carbón activado, zeolitas moleculares y ciertos tipos de óxidos). La cantidad limitante de adsorción es gobernada por el volumen accesible de microporos en lugar del área superficial interna.

El tipo II, es la forma normal de una isoterma obtenida con un material adsorbente no poroso o macroporoso. Este tipo de isoterma representa una adsorción monocapa-multicapa. El punto B de la Figura 16 es usualmente interpretado como la formación completa de la monocapa y el inicio de una adsorción en multicapas.

El tipo III, no es muy común, pero hay un número de sistemas (por ejemplo, nitrógeno en polietileno) que dan isotermas con curvatura gradual. Indica interacciones adsorbato-adsorbentes débiles.

El tipo IV, se caracteriza por una curva de histéresis causada por condensación capilar en mesoporos. Este tipo de isotermas se da en muchos adsorbentes mesoporosos industriales.

Una isoterma tipo V no es común. Esta relacionada a la isoterma tipo III en donde las interacciones adsorbato-adsorbente son débiles. Se obtiene con ciertos adsorbentes porosos.

Una isoterma tipo VI, donde la forma de los escalones depende del sistema y la temperatura, representa una adsorción en multicapas sobre una superficie uniforme no porosa.

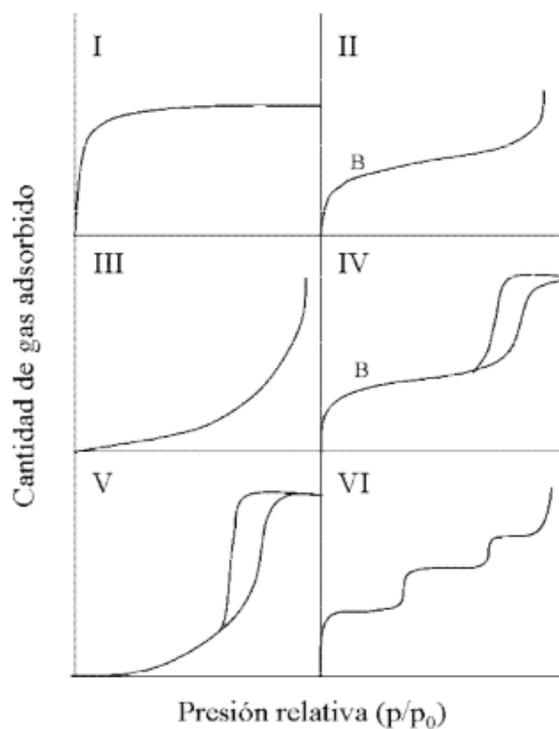


Figura 16. Isothermas de adsorción

Con este método se determinó el área superficial de las muestras analizadas, dato importante para conocer el área de contacto y el tamaño de poro para difusión de la solución. Se empleó nitrógeno como gas adsorbido con una temperatura de desorción de 150 °C y un tiempo total de análisis de 15 horas en un equipo QuantumChrome Instruments NOVA 2000e. (Laboratorio de Ecomateriales, IIC)

Análisis Raman:

La espectroscopia Raman pertenece a la categoría de espectroscopia vibratoria. Esto significa que analiza una muestra químicamente, mediante el uso de la luz para crear (excitar) movimiento molecular, e interpretar esta interacción después.

Se basa en la dispersión inelástica de la luz (Figura 17) que se produce cuando la materia es irradiada por una fuente de luz monocromática. Después de que esta luz monocromática haya interactuado con la muestra, una parte muy pequeña de ella ha cambiado su longitud de onda, a este efecto se le conoce como efecto Raman y es el que brindará información sobre la molécula.

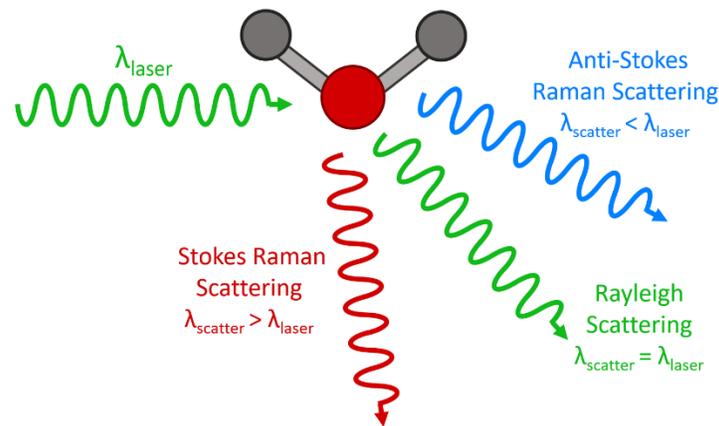


Figura 17. Dispersión de la luz y efecto Raman.

La luz dispersa puede ser:

Elástica (dispersión Rayleigh), la energía liberada tiene la misma frecuencia que la de la radiación incidente.

Inelástica (dispersión Raman), la energía liberada tiene una frecuencia mayor (Raman Anti-Stockes) o menor que la de la radiación incidente (Raman Stockes).

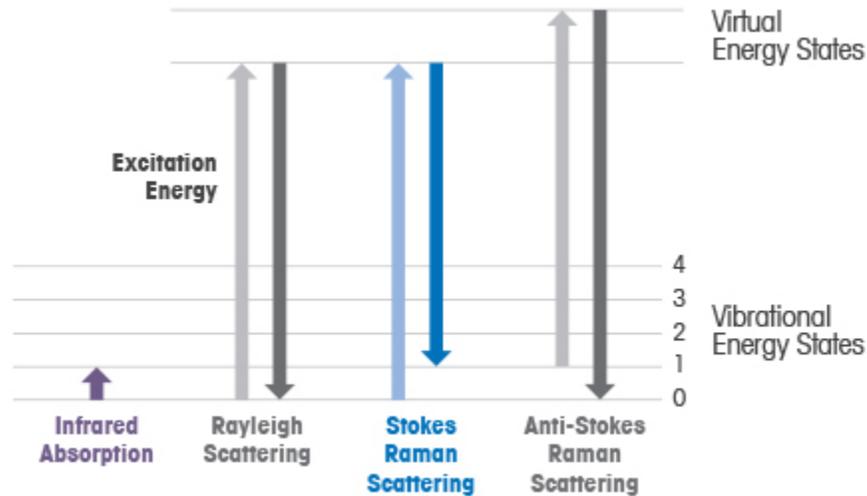


Figura 18. Diagrama de niveles de energía representando el efecto Raman

Para adquirir espectros Raman, sólo tienes que enfocar el láser en la muestra que deseas investigar. Sin embargo, esa muestra no debe mostrar fluorescencia al láser utilizado para la excitación. Si ese es el caso, la fluorescencia cubrirá la mayor parte del efecto Raman, ya que es tan débil en comparación.

Después de que la luz láser ha irradiado la muestra, la luz dispersa se pasa a través de un filtro (para deshacerse de cualquier luz del láser de excitación). Luego se dirige a una rejilla, que distribuye las partes inelásticas como un prisma y de acuerdo con la longitud de onda. Al final, estos rayos se dirigen a un sensor CCD que luego emite un espectro dependiendo de la intensidad

Esta técnica fue empleada como complemento de los análisis FT-IR para determinar, las interacciones moleculares presentes en los MOFs, también sirve para observar la cristalinidad y polimorfismo formado en las muestras, se analizaron

con láser de 405 y 633 nm en un equipo AIST-NT AFM OMEGASCOPE, HE002. (LACIMAV, PIIT).

Espectroscopía Ultravioleta-Visible

La espectroscopia ultravioleta-visible es un tipo de espectroscopia de absorción en la que se ilumina una muestra con rayos electromagnéticos de varias longitudes de onda en el rango ultravioleta (UV) y visible (VIS), normalmente entre 280 a 800 nm. Según la sustancia, la muestra absorbe parcialmente los rayos de luz ultravioleta o visible. El resto de la luz, es decir, la luz transmitida, se registra como una función de la longitud de onda mediante un detector adecuado. El detector produce entonces el espectro UV-VIS único de la muestra (también conocido como el espectro de absorción).

La luz absorbida por la muestra queda en relación con la ley de Lambert-Beer, ecuación 5, la cual establece que la cantidad de energía que absorbe una solución es proporcional al paso de luz y a la concentración.

$$A = \varepsilon \cdot d \cdot C$$

Donde:

ε = absortividad molar ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

d = paso de luz (cm)

C = concentración ($L \cdot mol^{-1}$)

La absorptividad molar es una constante física única de la muestra que está relacionada con la capacidad de la muestra de absorber luz a una determinada longitud de onda.

Se usó esta técnica de caracterización para determinar el rango de absorción de luz, con esta característica, las muestras presentan dos zonas de absorción que corresponden a los enlaces de los óxidos de metales de transición y los enlaces del anillo benceno del ligando. El rango de análisis fue de 240 a 800 nm en el equipo Agilent Technologies Cary 5000. (Laboratorio de Ecomateriales, IIC).

4.2 Síntesis de los materiales

4.2.1. Síntesis de M-MOF

Se preparó una solución 0.2 M del metal (Mn, Co, Cu) a partir de sus nitratos en una mezcla de etanol/agua/DMF (2:1:1), a esta solución se le agregó 0.002 mol de ácido trimésico, después se llevó a agitación por 15 min a 400 rpm, una vez obtenida una solución homogénea se trasvasó a un recipiente de teflón, el cual fue sellado dentro de un reactor metálico para reacciones solvotermales. El reactor se calentó dentro de una estufa a 125 °C durante 20 horas, transcurrido el tiempo, el reactor se dejó enfriar para filtrar el material obtenido, se realizaron cinco lavados con metanol para después dejar secar, en la Figura 19, se observan los pasos a seguir. Los materiales obtenidos se caracterizaron por FESEM, EDS, DRX, UV-Vis, TGA, Raman y FTIR

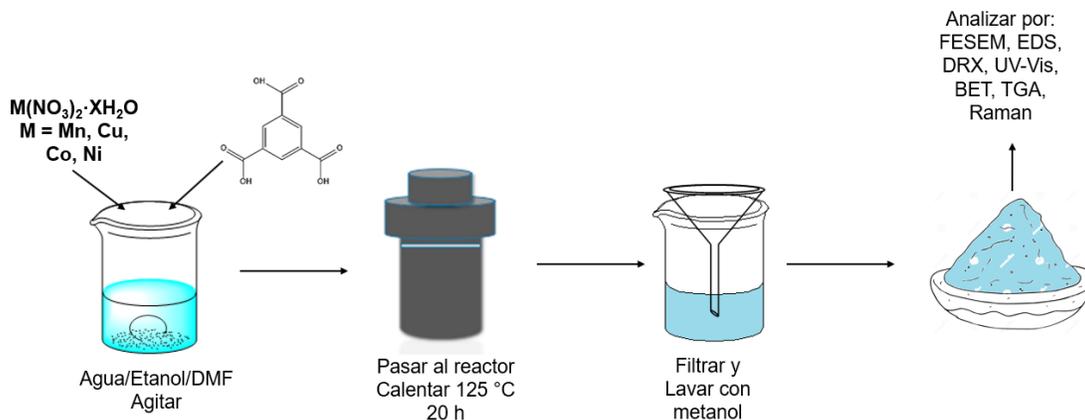


Figura 19. Esquema de síntesis de los MOFs monometálicos

4.2.2. Síntesis de MnM-MOF

Se pesaron 0.4 g del MOF MnBTC más 0.0004 moles de otro metal (Co, Cu, Ni), relación 10:1 de Mn:M, después se añadieron 20 mL de una mezcla de etanol/agua/DMF (2:1:1), se llevó a agitación durante 15 min a 400 rpm y un calentamiento de 80 °C, una vez obtenida una suspensión homogénea se trasvasó a un recipiente de teflón para reacción solvotermal. El recipiente de teflón fue puesto dentro de un reactor metálico el cual se calentó dentro de una estufa a 80 °C por 20 horas, transcurrido el tiempo se dejó enfriar el reactor para filtrar el material obtenido, se hicieron 5 lavados con metanol del material para después dejar secar. Los materiales obtenidos se caracterizaron por FESEM, EDS, DRX, UV-Vis, TGA, Raman y FTIR tal como se observa en la Figura 20.

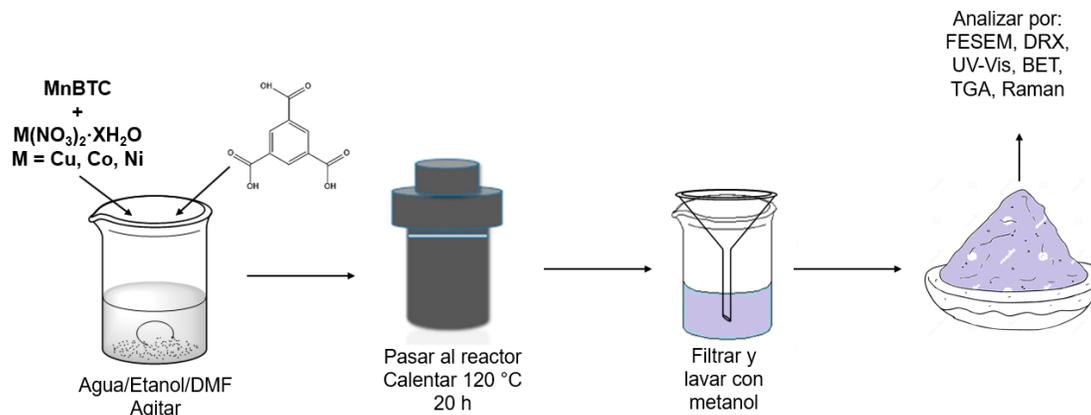


Figura 20. Esquema de síntesis de los MOFs bimetálicos.

4.2.3. Pirólisis del MOF

Se colocó el MOF mono o bimetalico en la navicilla de combustión, para introducir la navicilla con el material dentro de un tubo cerámico. El tubo cerámico se introdujo dentro de un horno tubular, del cual se sellaron las extremidades del horno para evitar pérdidas de calor. El tubo fue cerrado con tapones metálicos con salidas para manguera, las cuales se usaron como entrada y salida para el gas de nitrógeno, mismo que se aplicó con un flujo de 40 mL/min durante 5 min antes del calentamiento.

Se programó el horno hasta 750 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, una vez que la temperatura alcanzó los 250 °C, el flujo de nitrógeno se redujo a 25 mL/min, al llegar a los 750 °C se mantuvo la temperatura durante una hora para conversión completa del material, completada la hora, se dejó enfriar el horno manteniendo el flujo de nitrógeno. Cada material obtenido de la pirólisis fue analizado por FESEM, DRX, EDS, XPS como se muestra en la Figura 21.

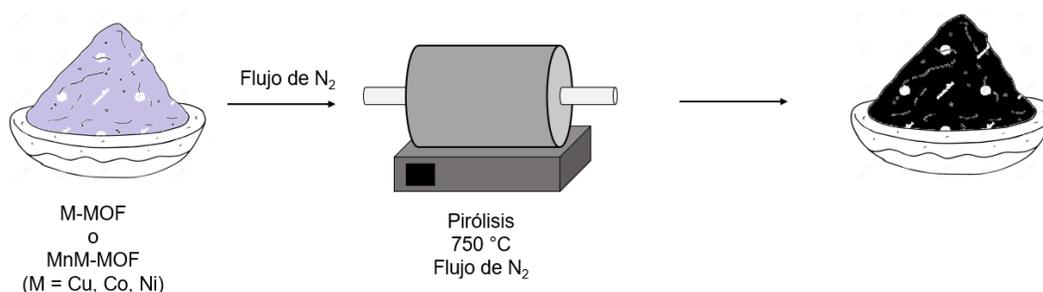


Figura 21. Esquema de síntesis de los materiales a base de carbono derivados de MOFs

4.2.4. Capacidad como catalizador en agua

En un reactor Pyrex de 3 salidas, se colocaron 100 mL de agua desionizada, un agitador magnético y 0.05 g del material catalizador. Antes de iniciar se dejó en la oscuridad 15 min para evitar desarrollo de reacciones con la luz y se cerraron las salidas de la siguiente manera:

Salida 1. Manguera de nitrógeno

Salida 2. Manguera hacia manómetro

Salida 3. Tapón con septa

Se burbujeó con nitrógeno la solución durante 10 minutos, después se tomó una muestra de la parte superior del reactor de 1 mL con jeringa para gases y se analizó en el cromatógrafo de gases, se consideró como blanco cuando el análisis no presentó resultados de hidrógeno y se procedió a encender la lámpara de luz visible (350-450 nm)

Se tomaron muestras de acuerdo con los siguientes tiempos: 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180 minutos de encendido de la lámpara. Terminado el tiempo de análisis se

apagó la lámpara y se recogió el material mediante filtración, en la figura 22 se observa un esquema del proceso de reacción y análisis.



Figura 22. Esquema de análisis para evaluación de la evolución de hidrógeno.

5. Resultados y Discusiones

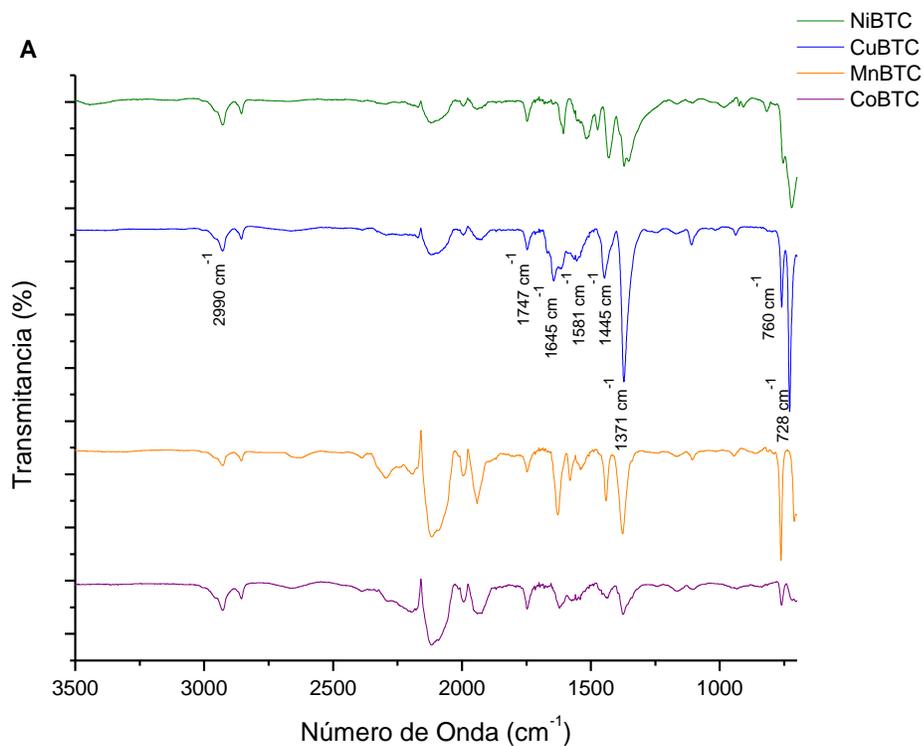
5.1 Análisis Infrarrojo

Los materiales obtenidos se analizaron en primera instancia por espectroscopia infrarroja, donde los primeros materiales a analizar fueron los MOF monometálicos seguido de los MOFs bimetálicos

La mayoría de las bandas mostradas en el espectro FTIR para M-BTC (M=Mn, Cu, Co, Ni) y el espectro MnM-BTC (M=Cu, Co, Ni), **Figura 23 'A'**, corresponden a bandas características del ácido trimésico (ácido 1,3,5-benzentricarboxílico). Entre 1630-1370 cm⁻¹ corresponden a estiramientos del oxígeno en el grupo carbonilo (O-CO), donde las bandas a 1630 y 1560 cm⁻¹ corresponden a estiramientos asimétricos del grupo O-C-O, mientras que las bandas a 1441 y 1369 cm⁻¹ corresponden a los estiramientos simétricos del mismo grupo. Las bandas de

estiramiento simétrico se muestran más intensas en el espectro debido a que el MOF de M-BTC presenta una estructura tal que permite el estiramiento simétrico de las bandas O-CO ya que no muestra un impedimento por parte de los enlaces con los iones de metal.

Las bandas que aparecen entre $2290\text{-}2980\text{ cm}^{-1}$ corresponden a vibraciones de estiramientos C-H de moléculas de dimetilformamida (solvente que se utilizó para la síntesis) que quedó atrapado dentro de la estructura del MOF, de igual manera se observa una pequeña banda en 1750 cm^{-1} , esta banda corresponde a tensión del enlace C=O de la amida. Mientras que alrededor de $760\text{-}730\text{ cm}^{-1}$ se observan bandas producidas por movimientos vibratorios de los enlaces C-H dentro y fuera del plano aromático.



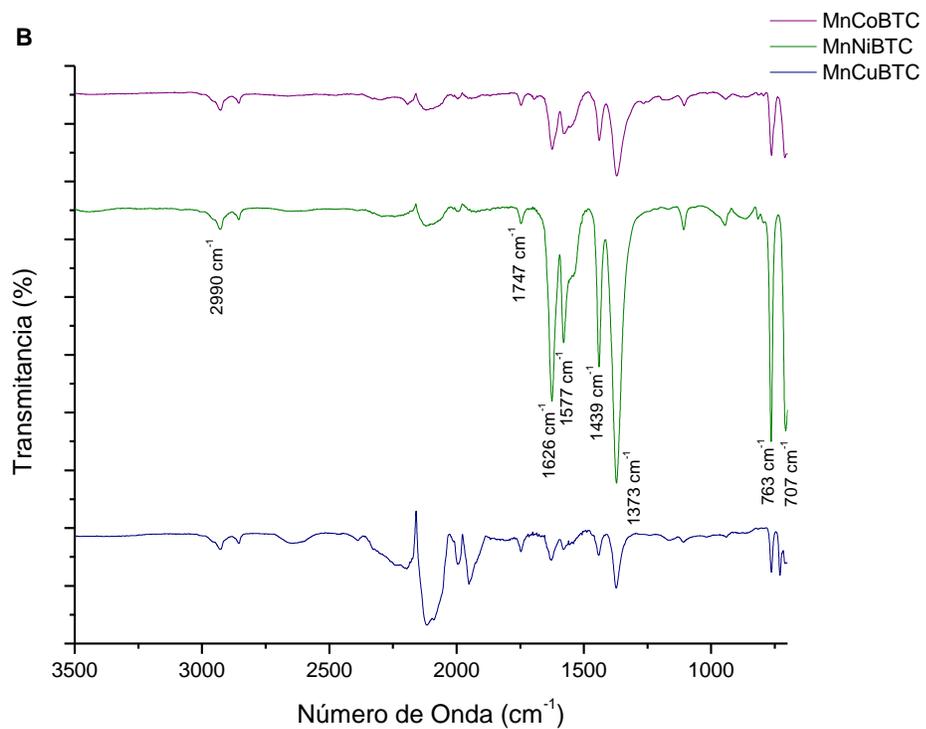


Figura 23. Espectro FTIR de **A)** MOFs monometálicos y **B)** MOFs bimetálicos

El espectro infrarrojo de los MOFs MnM-BTC (M=Cu, Co, Ni), **Figura 23 'B'**, las bandas también corresponden a señales características del ácido trimésico (ácido 1,3,5-benzentricarboxílico). Al igual que el espectro de los MOFs monometálicos, los estiramientos del oxígeno en el grupo carbonilo (O–CO) presentes entre 1630-1370 cm^{-1} , donde 1626 y 1577 cm^{-1} corresponden a estiramientos asimétricos, mientras que a 1439 y 1373 cm^{-1} corresponden a los estiramientos simétricos del mismo grupo. Las bandas de estiramiento simétrico se muestran más intensas ya que la posición de los átomos en la estructura y la interacción entre iones metálicos y oxígeno solo permiten el estiramiento simétrico de las bandas O-C-O

Al igual que los MOFs monometálicos, los MOFs bimetalicos muestra bandas que aparecen entre 2290-2980 cm^{-1} correspondiente a vibraciones de estiramientos C-H de dimetilformamida, también aparece la pequeña banda en 1750 cm^{-1} , correspondiente a la tensión del enlace C=O de la amida. Alrededor de 760-730 cm^{-1} se observan bandas producidas por movimientos vibratorios de los enlaces C-H dentro y fuera del plano aromático.

La información que nos indica la formación de un MOF, es que la banda característica de un ácido carboxílico por tensión del enlace O-H correspondiente al ligando ácido trimésico, no se presenta en los espectros, banda que aparecería entre (3500-3000 cm^{-1}), además la banda que corresponde a la tensión C=O (1750 cm^{-1}) en este caso corresponde al C=O del grupo amida de la molécula dimetilformamida que al C=O del grupo carboxilo, la banda C=O del grupo carboxilo suele ser intensa y un poco ancha mientras que la del grupo amida es más angosta. Esta ausencia de bandas se debe a que ambos oxígenos del grupo carboxilo se

encuentran en coordinación con el ion metálico

En los espectros infrarrojos de los MOFs monometálicos las bandas que corresponden a los MOFs de manganeso y cobre, presentan una mayor intensidad comparado con los MOFs de níquel y cobalto, este fenómeno se relaciona con la morfología de la muestra, utilizando el mismo método de síntesis, el material MOF de manganeso y cobre se encontraban en forma sólida en polvo, mientras que de la síntesis de los MOFs de cobalto y níquel se obtuvieron cristales de tamaño considerable, debido a esto se consideraron los siguientes aspectos: los enlaces de un cristal son más rígidos comparados con los enlaces de una molécula orgánica, este factor se considera que está afectando la intensidad de las bandas que aparecen en los espectros de IR, además que al ser cristales grandes (tamaño en milímetros), hay menor contacto con el láser infrarrojo y las vibraciones observadas en el espectro corresponden solo al de los enlaces cercanos a la superficie del cristal que son los que alcanzan a absorber la radiación infrarroja.

Al contrario, en los MOFs bimetálicos, al incorporarse los iones de níquel y cobalto la intensidad de las bandas aumentó, es decir que, al obtener una muestra en polvo o de partícula pequeña, hay una mayor área para absorber la energía emitida por el infrarrojo.

Con la información obtenida se puede inferir tres puntos:

1. Las bandas de los enlaces C-H y C=O, corresponden a la molécula de dimetilformamida que se encuentra como solvente contaminante en el polímero de coordinación

2. El enlace C-O, pertenece al carbonilo que reaccionó con los iones metálicos para formar el polímero de coordinación, además por la estructura que presenta el MOF, se deduce que el oxígeno corresponde a (C-O-M), por la cadena de polímero formado (C-O-M-O-C).
3. El tamaño de la partícula es un factor importante para poder elucidar mejor las bandas correspondientes a los enlaces del MOF.

5.2 Análisis UV-Visible

Las muestras obtenidas se analizaron por espectrofotometría UV-Visible, **Figura 24**, de esta manera se obtuvieron los rangos de absorción. De acuerdo con los espectros se observa que los MOFs que contienen cobre, cobalto y níquel absorben en la región del espectro visible, mientras que la muestra correspondiente solamente a manganeso absorbe en la región del ultravioleta, estos resultados concuerdan con las características de los metales de transición, las muestras que contienen cobre, cobalto y níquel presentan coloración, azul, morado y verde respectivamente, mientras que la de manganeso es blanco.

Los MOFs que contienen cobre, de coloración celeste-azul, absorben en el rango de luz visible, el MOF monometálico de cobre, CuBTC, absorbe en el rango de 520 a 830 nm, mientras que la muestra bimetalica de MnCuBTC presenta un ligero desplazamiento hacia el rojo, mostrando una absorción en el rango de 550 a 850 nm.

Los MOFs con cobalto en su matriz presentan coloración morado-rosado, estos materiales absorben en el rango de luz visible, el MOF monometálico de cobalto, CoBTC absorbe en el rango de 425 a 700 nm, por otro lado, el MOF bimetalico, al

igual que el bimetalico de cobre, presenta un desplazamiento hacia el rojo, comenzando a absorber a 450 nm y terminando en 690 nm.

Los MOFs con níquel, de coloración verde, presentan dos bandas de absorción una entre 350 a 530 nm y la otra inicia su absorción en 550 nm terminando en el área del infrarrojo, el MOF bimetalico con níquel también muestra dos bandas de absorción con menor intensidad y menor rango de absorción, quedando entre 400 – 450 nm e iniciando la segunda banda en 580 nm.

El desplazamiento batocrómico que se observa en las muestras bimetalicas, **Figura 25**, está relacionado con la incorporación de dos metales en la estructura, al incorporar otro metal a la estructura se requiere de una menor energía para poder llevar a cabo las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ del ligando al metal, el manganeso crea un puente entre el ligando y el metal incorporado facilitando así la transferencia de energía.

Todos los espectros de absorción muestran una absorbancia en el área del ultravioleta, esta absorción corresponde a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del grupo benceno del ligando.

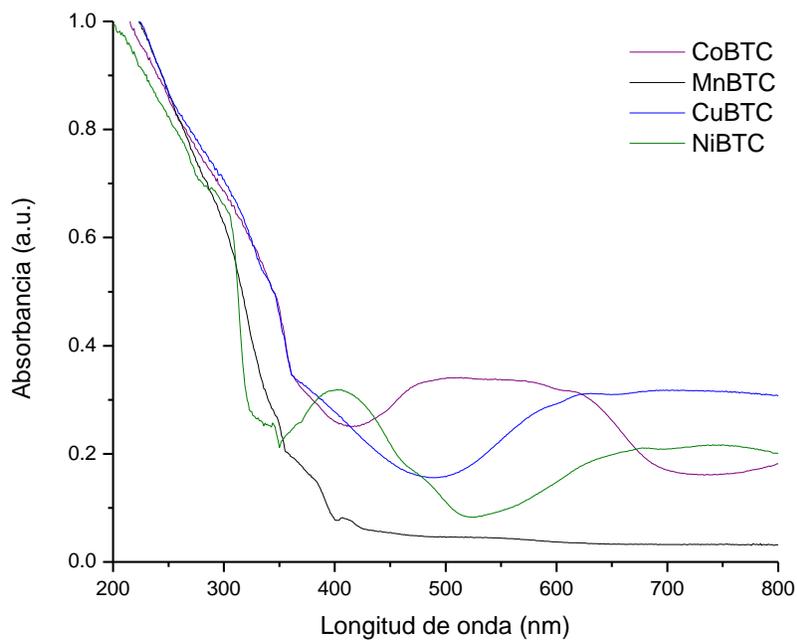


Figura 24. Espectros UV-Vis correspondiente a los MOFs monometálicos de cobalto, manganeso, cobre y níquel.

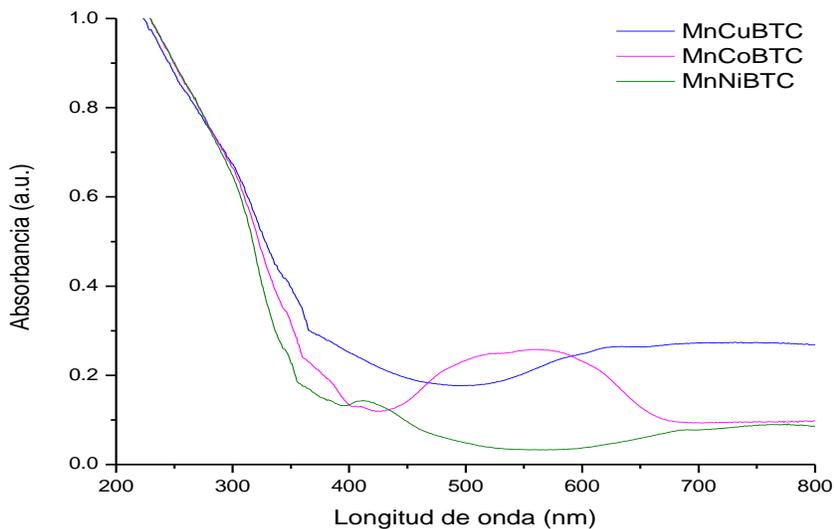


Figura 25. Espectros UV-Vis correspondiente a los MOFs bimetálicos de manganeso-cobalto, manganeso-cobre y manganeso-níquel.

5.3 Análisis Termogravimétricos

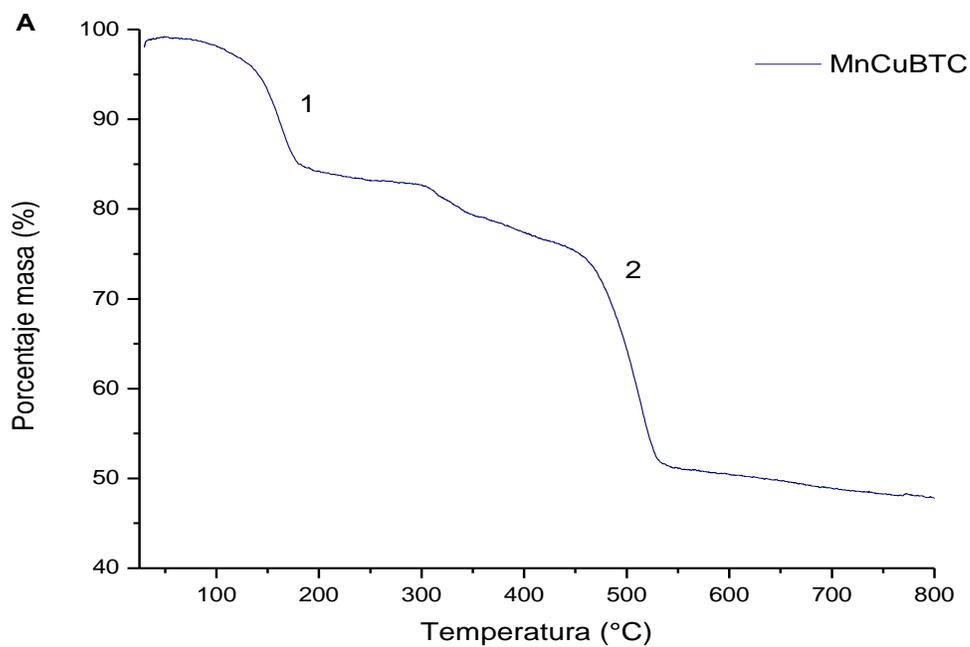
Se realizaron estudios termogravimétricos para determinar la temperatura mínima a la cual se debía realizar el tratamiento térmico de los MOFs bimetálicos y así poder obtener la estructura a base de carbón.

De acuerdo a los resultados observados para los tres MOFs bimetálicos, **Figura 26**, se observa que hay dos pasos de pérdida de masa, el paso 1, se observa en el rango de temperatura entre 150 – 200 °C, esta pérdida de masa se le atribuye a moléculas de agua que se encontraban dentro de las estructuras o en coordinación con los metales utilizados para la síntesis, de los tres MOFs el de MnCuBTC es el que sufre mayor pérdida por presencia de moléculas de agua, reduciendo su masa un 15% del peso original, esto puede deberse a las características intrínsecas del MOF de Cu, el cual posee gran área superficial y capacidad de coordinación con moléculas de agua.

En el paso 2, se observa la mayor parte de pérdida de masa en los tres MOFs bimetálicos, esta pérdida se encuentra en el rango de 450 a 550 °C, esta segunda curva se relaciona con la descomposición y pérdida de cualquier otra molécula coordinada con el metal, como puede ser nitratos, eliminación de moléculas de DMF y aire atrapadas en la estructura, la descomposición de los anillos aromáticos para formación de carbón amorfo, así como la formación de los óxidos de los metales involucrados.

En las tres curvas termogravimétricas se logra observar que después de los 600 °C, las pérdidas de masa comienzan a disminuir, llegados a 700 °C, las pérdidas de masa son mínimas, por lo que se estableció la temperatura de 750 °C como una

temperatura en la cual las estructuras no muestran cambios y/o pérdidas de masa indicando el final de la reacción por pirólisis del material.



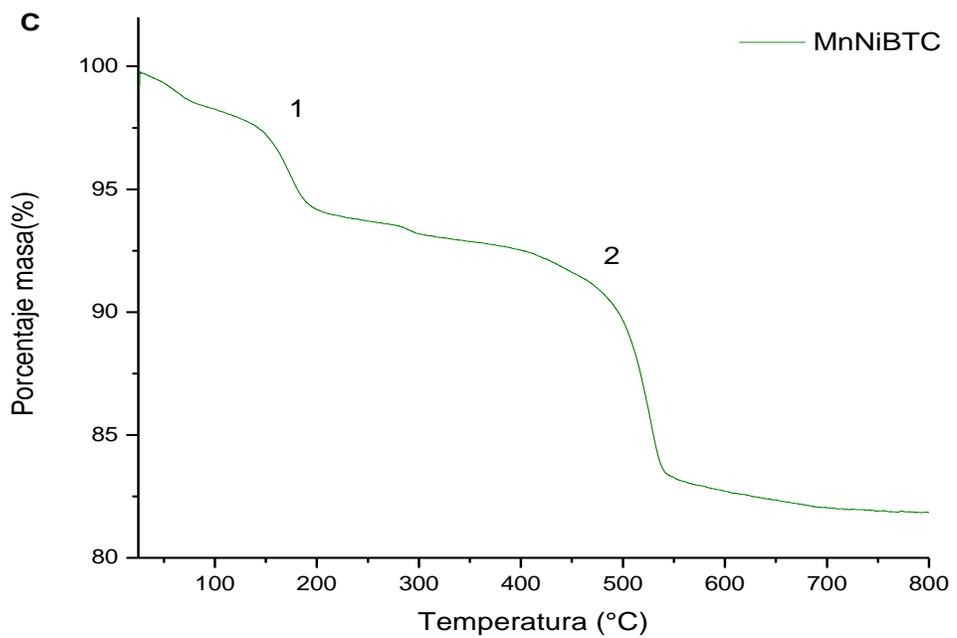
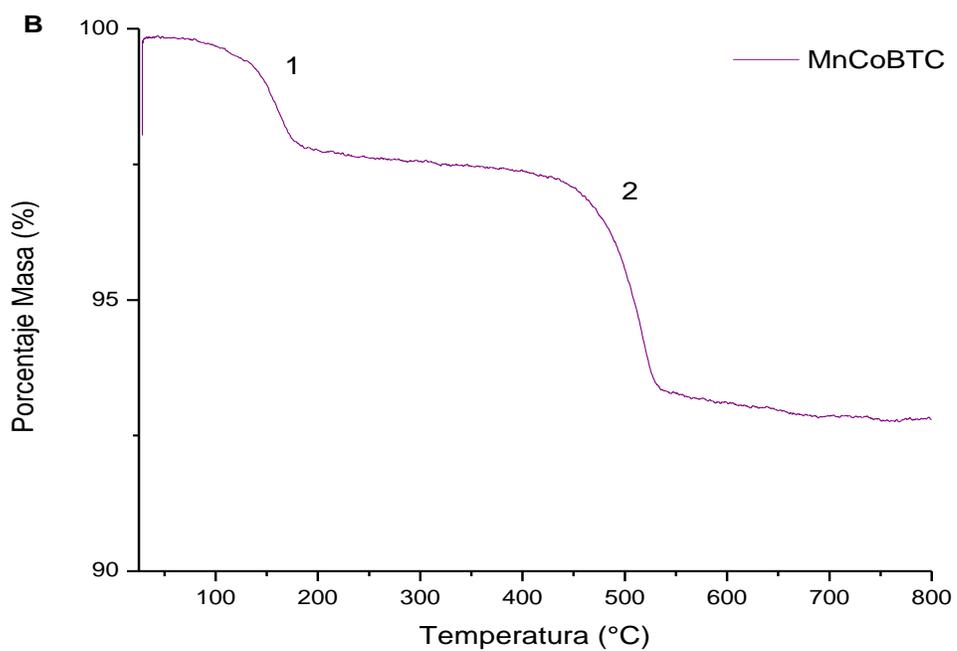


Figura 26. Análisis de TGA de MOFs bimetálicos A) MnCuBTC, B) MnCoBTC y C)

5.4 Difracción de Rayos X

En los difractogramas mostrados en la **Figura 27**, se aprecian las señales del MOF de manganeso con ácido trimésico, cuyo patrón de difracción fue comparado con el reportado anteriormente por Mahanti (2016). Se muestran sus señales principales que corresponden a los planos (110) en 10.60° , (200) en 16.41° , (211) en 21.02° , (222) en 29.46° , (400) en 38.11° , (332) en 42.61° y (431) en 46.60° . Las intensidades de las señales muestran que la estructura del MOF mantiene su cristalinidad con el método solvotermal. Además, el patrón de difracción se comparó con difractogramas de ácido trimésico, óxidos e hidróxidos de manganeso no mostrando relación alguna, asegurando la obtención del MOF de MnBTC con buen grado de pureza.

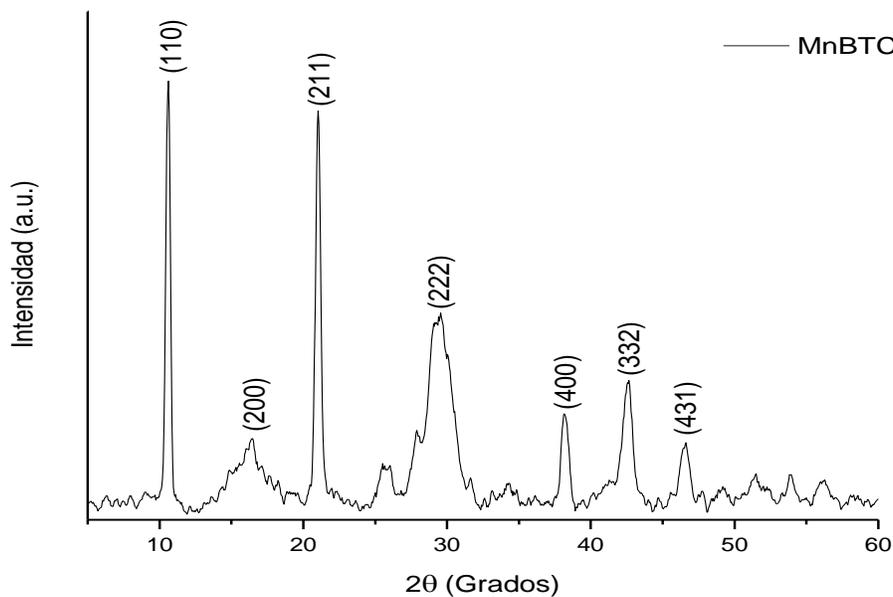


Figura 27. Patrón de difracción del MOF de MnBTC

En los difractogramas mostrados en la **Figura 28**, se aprecian las señales del MOF de níquel con ácido trimésico, cuyo patrón de difracción fue comparado con el reportado anteriormente por Yakoob (2019). Se muestran sus señales principales que corresponden a los planos (211) en 10.98° , (321) 15.22° , (211) 17.66° , (202) 18.71° , (004) 20.11° , (600) 22.07° , (311) 27.14° , (114) 28.58° , (400) 29.38° y (022) en 35.48° . De igual manera se compararon los MOFs de CuBTC y CoBTC con los reportados por Nobar (2018) y Xuan (2018). El MOF de cobalto muestra reflexiones en los planos (201) 21.68° , (200) 26.22° , (331) 35.27° , (322) 41.84° y (402) en 44.57° señales principales reportadas para este MOF, mientras que para el MOF de CuBTC se reportan los siguientes planos característicos, (200) en 6.74° , (220) 9.5° , (220) 11.61° , (400) 13.44° , (440) 19.04° , (551) en 25.97° .

Los difractogramas obtenidos se compararon con patrones de difracción de óxidos e hidróxidos de níquel, cobalto y cobre. Los MOFs de los primeros dos metales no mostraron relación alguna, asegurando la obtención del MOF de NiBTC y CoBTC con buen grado de pureza.

Durante el análisis del MOF CuBTC se observó que presenta reflexiones en las posiciones 35.22° (002), 36.20° (-111) y 39.01° (111) que no corresponden al CuBTC, al compararse con la base de datos se determinó que estas señales corresponden al óxido de cobre (II), la formación del óxido está relacionada con diferentes factores, entre ellas el exceso de reactivo de nitrato de cobre en la reacción es una de las causas más probables para la formación de este compuesto.

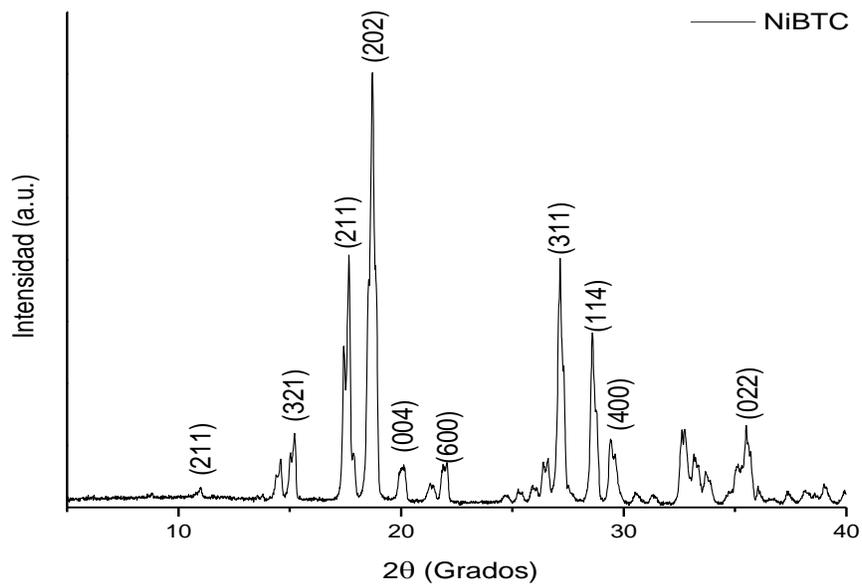


Figura 28. Patrón de difracción del MOF de NiBTC.

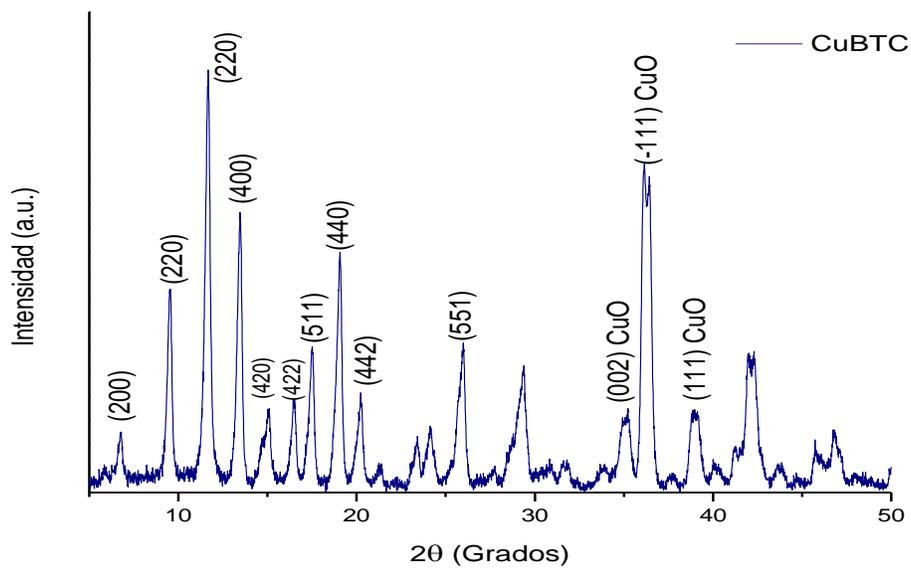


Figura 29. Patrón de difracción del MOF de CuBTC

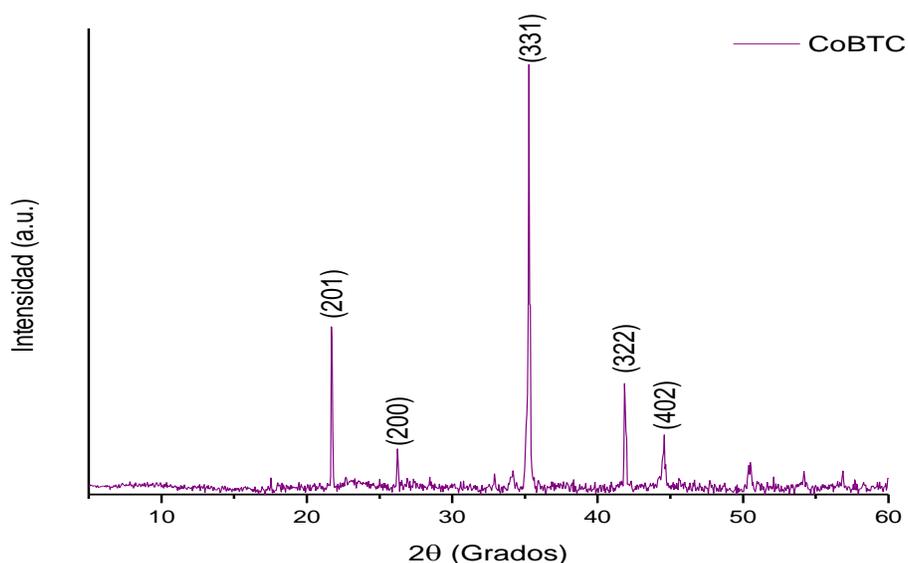


Figura 30. Patrón de difracción del MOF de CoBTC

Se realizaron los análisis de difracción para los MOFs bimetálicos, los resultados obtenidos muestran patrones de difracción característicos en su mayoría con el MOF del metal que se encuentra en mayor concentración, en este caso las señales observadas corresponden en su mayoría al MOF de manganeso. Como se observa en la **Figura 31**, el MOF de MnCuBTC, presenta reflexiones correspondientes principalmente al MOF de MnBTC y cinco reflexiones en menor intensidad que corresponden al MOF de CuBTC. Este resultado está relacionado con la capacidad de formación entre los metales y el ligando, debido a que el manganeso presenta una constante de formación menor al resto de los metales, por tal razón se sintetizó primero y después al MnBTC se le fue incorporado los otros metales. El cobre al poseer una constante de formación más alta que el manganeso, es capaz de reemplazar los iones manganeso, formando partículas de MOF CuBTC y esto se logra observar en el difractograma donde se ven señales correspondientes a ambos

MOFs, en esta síntesis se observa de acuerdo con los patrones de difracción de MnCuBTC con trazas de CuBTC. Las señales del MnCuBTC relacionadas con el MnBTC, se observan más anchas y ligeramente desplazadas, esto indica la formación de un MOF bimetalico, es decir, al incorporarse un metal adicional en la estructura de diferente radio iónico, la red se ve ligeramente deformada sin perder su estructura cristalina original.

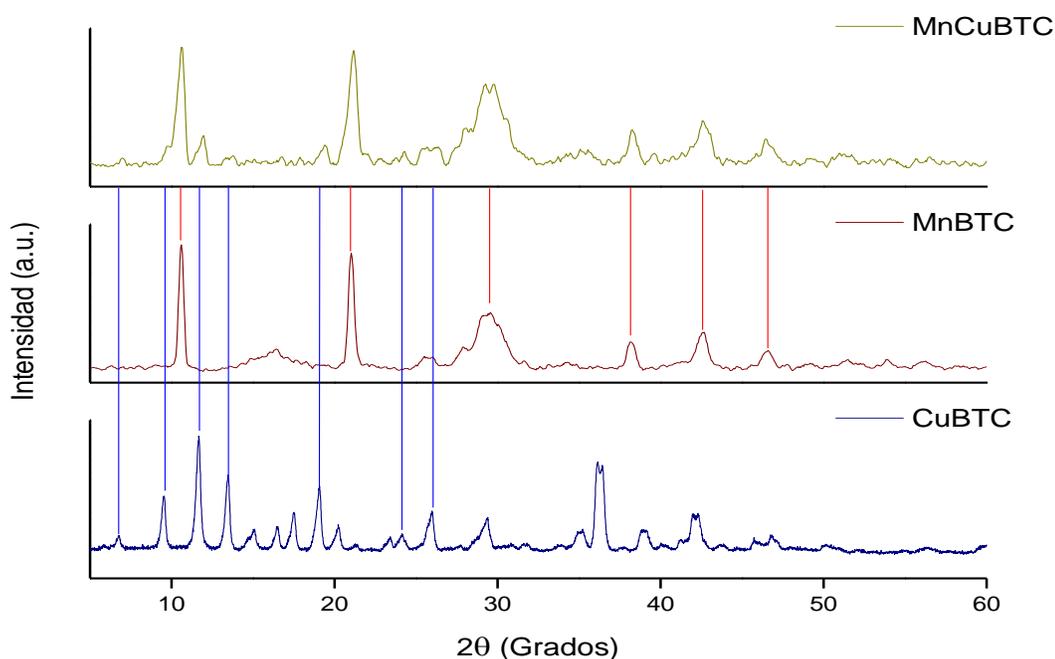


Figura 31. Patrón de difracción del MOF MnCuBTC y su comparativa con los MOFs monometálicos de MnBTC y CuBTC

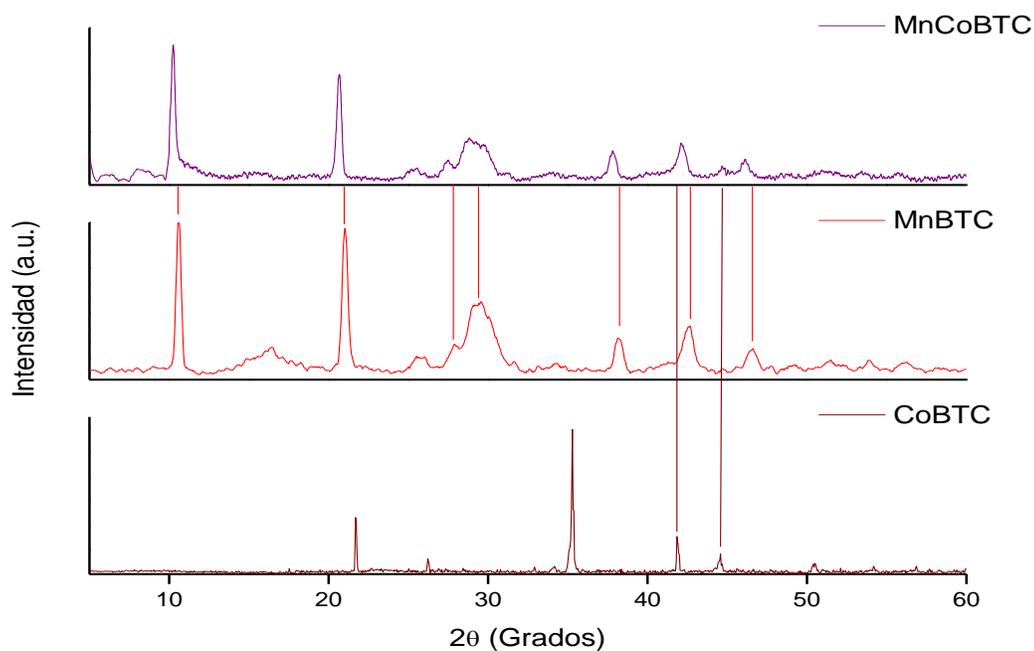


Figura 32. Patrón de difracción del MOF MnCoBTC y su comparativa con los MOFs monometálicos de MnBTC y CoBTC

Este mismo comportamiento se observa en los MOFs bimetálicos de MnCoBTC y MnNiBTC, **Figuras 32** y **Figura 33**, las señales de los bimetálicos se observan menos intensas y un poco más anchas comparadas con los monometálicos, este comportamiento también se le atribuye a la incorporación de otro metal en la estructura de la red cristalina del MOF de MnBTC. Como resumen del comportamiento observado en los patrones de difracción se puede asegurar que el patrón de difracción base corresponde al de MnBTC deformado por la incorporación de otro metal, en este caso, cobre, cobalto y níquel, siendo el bimetálico de cobre el único capaz de desplazar completamente a los iones de manganeso y formar su red monometálica

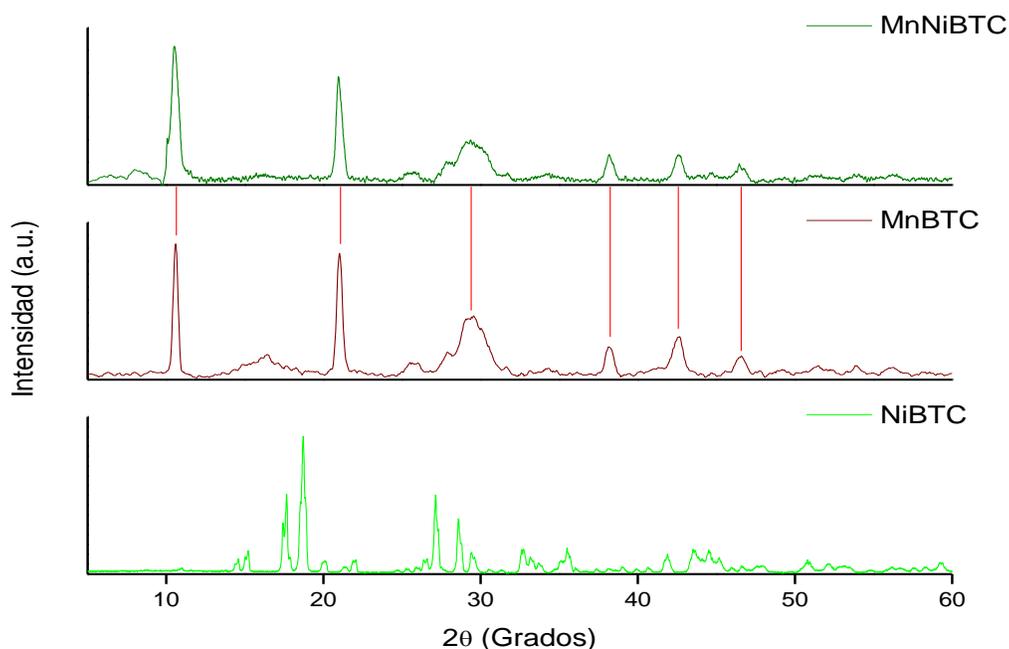


Figura 33. Patrón de difracción del MOF MnNiBTC y su comparativa con los MOFs monometálicos de MnBTC y NiBTC

Después del tratamiento térmico a 750 °C en nitrógeno realizado a los MOFs bimetálicos, se les realizaron pruebas de difracción para poder determinar el tipo de material obtenido, conocer si era un material a base de carbono, óxidos o metal en estado basal.

En la **Figura 34**, se observa los patrones de difracción del MnCuO@C los cuales fueron comparados con la base de datos, los resultados arrojan la presencia de óxidos de los metales manganeso y cobre. Las señales correspondientes a MnO son las más visibles en el difractograma, esto se debe a que como se mencionó anteriormente, el manganeso es el metal que se encuentra en su mayoría (80%) comparado con el resto de los metales.

Se observan reflexiones que corresponden al MnO₂ y Mn₂O₄ como son los planos

(400) para el β - MnO_2 , el cual se forma en temperaturas entre 150 a 500 $^\circ\text{C}$, y los planos (112), (220) y (400) para el Mn_2O_4 . También se observan algunas señales que corresponden a los planos (-110) y (-220) del CuO , se cree que la reflexión del plano (111) también aparece, pero se encuentra solapado por la reflexión del plano (111) y (220) del MnO y MnO_2 respectivamente.

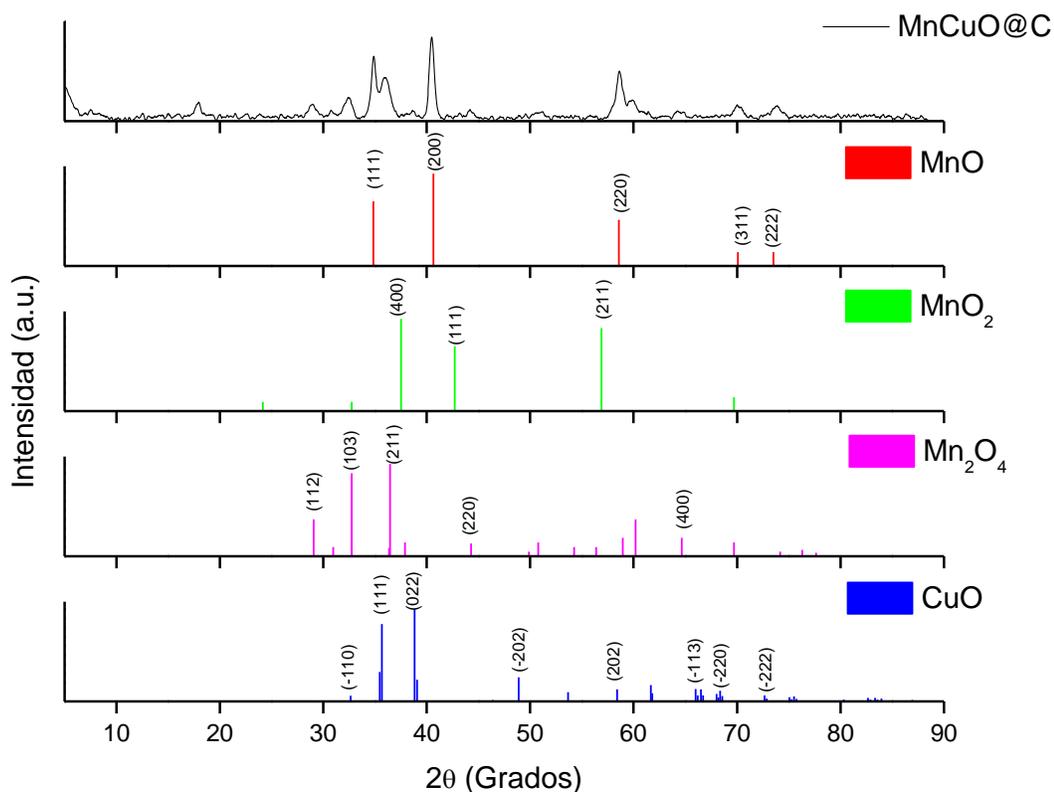


Figura 34. Patrones de difracción de MnCuO@C comparado con óxidos de manganeso y de cobre.

En la **Figura 35**, de MnCoO@C , se observa un comportamiento similar donde se observan planos que corresponden al MnO como son el (111), (200), (220), (311) y (221), también algunas reflexiones correspondientes al Mn_3O_4 como son (112), (211) y (220), el CoO hace su presencia mostrándose en las señales

correspondientes a los planos (222) y (511). Además de la identificación de los óxidos presentes también se determinó la presencia de carbón amorfo y la incorporación de ambos metales en la estructura, esta identificación es observada por la presencia y formación de ambos óxidos metálicos.

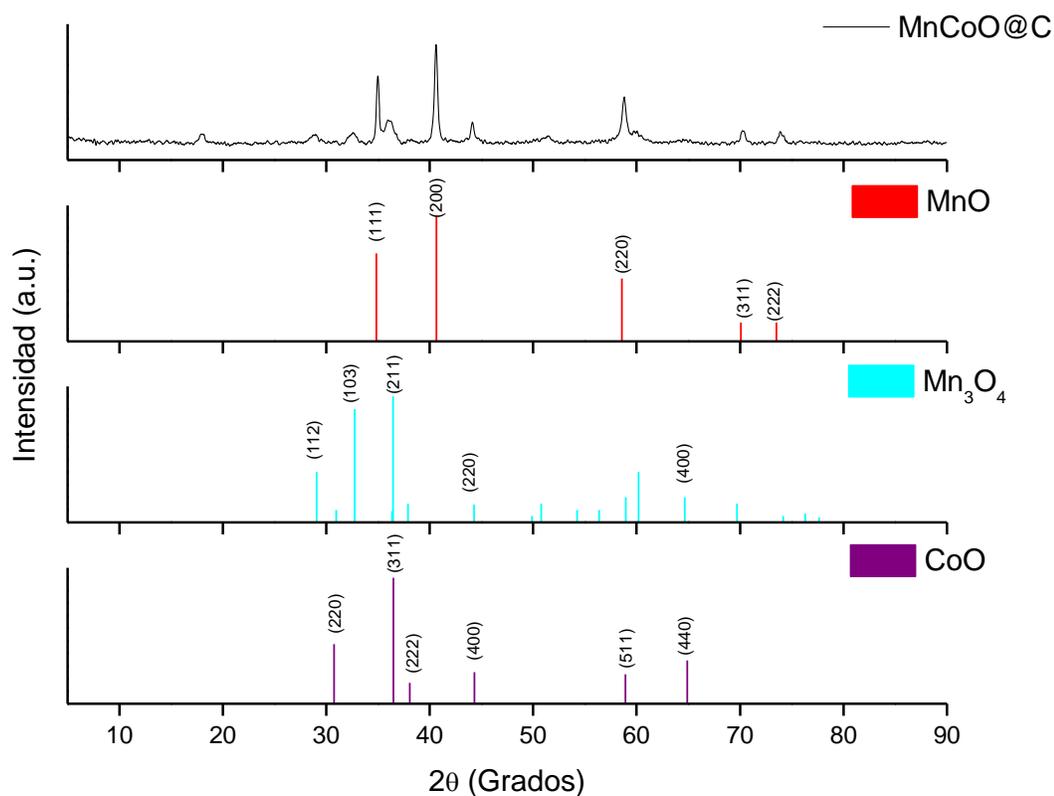


Figura 35. Patrones de difracción de MnCoO@C comparado con óxidos de manganeso y de cobalto.

En la **Figura 36**, el MOF bimetalico de MnNiO@C, muestra un comportamiento similar donde se observan planos que corresponden al MnO como son el (111), (200), (220), (311) y (221), también algunas reflexiones correspondientes al Mn₃O₄ como son (112), (211) y (220), el NiO hace su presencia mostrándose en las señales

correspondientes a los planos (111) y (311). Además de la identificación de los óxidos presentes también se determinó la presencia de carbón amorfo y la incorporación de ambos metales en la estructura, esta identificación es observada por la presencia y formación de ambos óxidos metálicos.

Los resultados muestran la obtención de óxidos de los metales que se encontraban en la estructura, la forma y ruido de los patrones de difracción muestran la presencia de carbón amorfo en el material, además se muestra una tendencia donde las reflexiones de los metales incorporados se encuentran en posiciones cercanas a los planos (111) y (311) del óxido de manganeso formado.

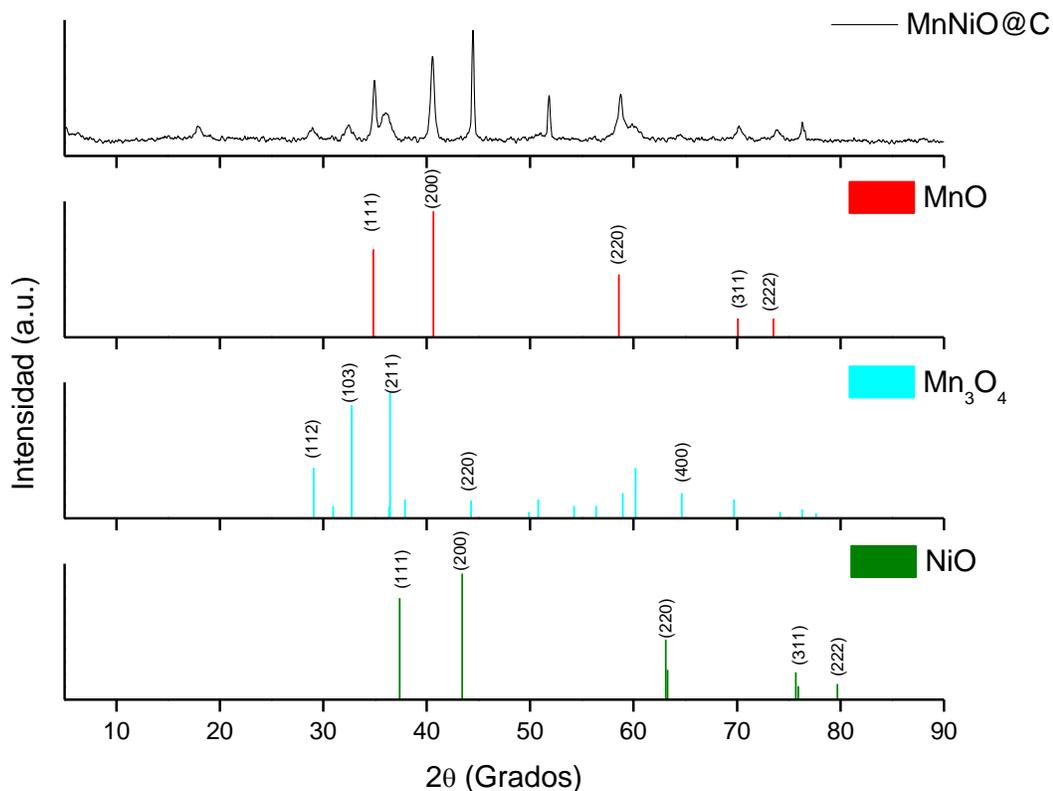


Figura 36. Patrones de difracción de MnNiO@C comparado con óxidos de manganeso y

de níquel

5.5 Espectrometría de Rayos X

Los análisis de XPS se realizaron para identificar los estados de oxidación y composición de los materiales a base de carbono realizados en el proyecto. Los resultados de los análisis de los derivados de carbono bimetálicos a partir de MOFs mostraron la presencia de iones metálicos los cuales se encuentran en forma de óxidos de estos dentro de la estructura carbonosa. En el MnCuO@C, las señales observadas en la **Figura 37**, muestra los estados de oxidación que corresponden a cada elemento componente del material: Cu²⁺ a 963 y 952 eV, Cu 2p a 952 y 944 eV, Mn 2p a 653 y 641 eV, C 1s en 284 eV, y O 1s a 530 eV, con una relación de 2:1 entre el manganeso y el cobre.

La relación entre manganeso y los otros dos iones metálicos, cobalto y níquel, muestra una diferente proporción, mostrando una relación 1:1 entre manganeso y cobalto, con las señales características de los iones de cobalto en 795 y 720 eV para Co 2p, **Figura 38**, mientras que para el níquel presenta una relación de 4:1 de manganeso-níquel con los iones níquel en Ni²⁺ 879 y 861 eV, y Ni 2p a 873 y 855 eV, **Figura 39**. Este último muestra una mayor proporción de manganeso en comparación con el níquel, este comportamiento era un resultado esperado debido a la capacidad de los metales para reaccionar con el ácido trimésico.

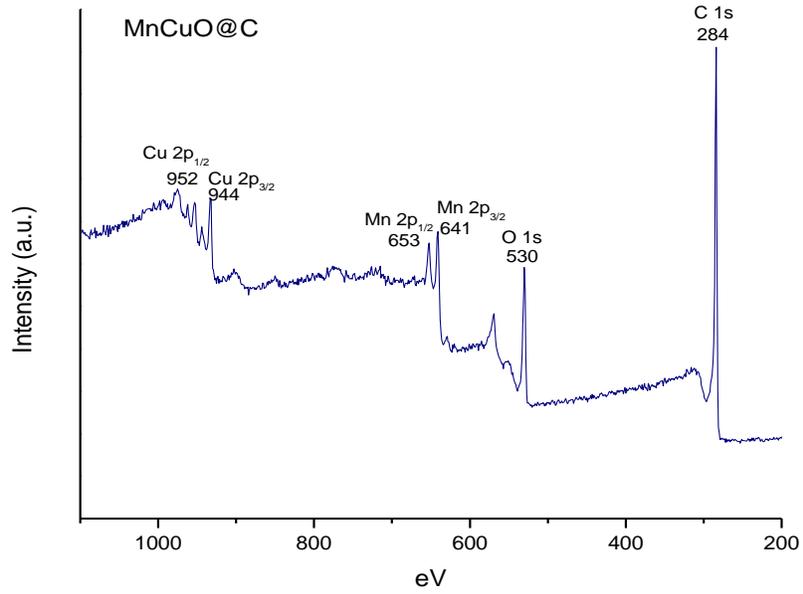


Figura 37. XPS de MnCuO@C

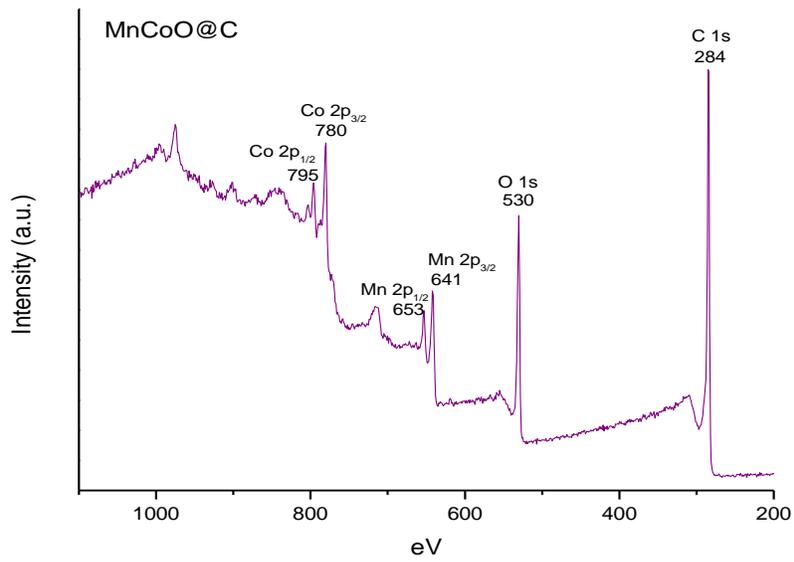


Figura 38. XPS de MnCoO@C

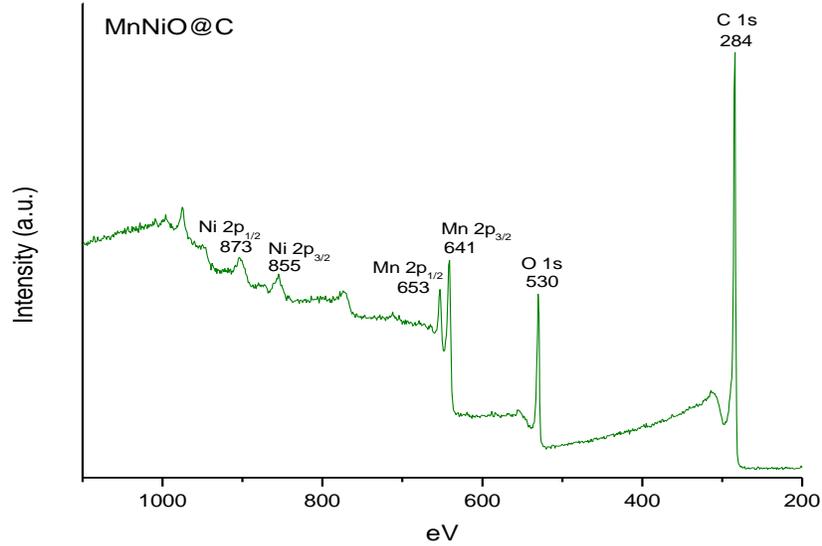


Figura 39. XPS de MnNiO@C

5.6 Micrografías de Barrido Electrónico (SEM)

Para análisis de morfología de los materiales y tamaño de partícula, se realizaron estudios por FESEM, donde se observó la forma que tomaban los materiales, antes y después de llevar a cabo el tratamiento térmico.

A continuación, se muestran las micrografías correspondientes a los MOFs monometálicos sintetizados, **Figura 40**.

Como se puede observar el MOF de MnBTC presenta partículas de forma indefinida, además en la micrografía se observa la unión de estas partículas formando cúmulos los cuales alcanzan tamaños considerables superando las 2 micras, mientras que el rango de tamaño de partícula se encuentra entre 210-690 nm. Por los tamaños de partícula y las imágenes obtenidas se puede decir que se

tiene una buena distribución, además se observa que puede formar aglomeraciones pequeñas que, por la morfología del MOF, provee de poros al material que posteriormente ayudará a obtener un material poroso a base de carbón con gran área superficial

Mientras tanto los MOFs de cobre, cobalto y níquel presentan morfologías características ya reportadas previamente, se observa que la morfología para el MOF de Cu-BTC 'B', en su mayoría es romboédrica con tamaños de partícula entre 250–510 nm, dicha morfología es característica al MOF de cobre con ácido trimésico de acuerdo con lo reportado por Nobar (2018).

La morfología mostrada para el MOF de CoBTC 'C' es una morfología observada y reportada por Qiao (2019), la cual muestra esferas formadas por pequeñas partículas aglomeradas, estas esferas, en otras micrografías tomadas de la misma muestra, se observan huecas, esta característica de esfera hueca es lo que lo convierte en un material aplicable para almacenamiento de gases y que de conservar parte de su morfología después del tratamiento térmico, nos sirve para almacenar las moléculas de agua que se desean reaccionar para separación y producción de hidrógeno.

El MOF de NiBTC, desde su síntesis se observaron cristales verdes de gran tamaño, el cual para poder realizar los análisis se pulverizó, en las micrografías, **Figura 40 'C'** para este material se observan los trozos de los cristales que fueron previamente pulverizados y que su tamaño rondaba el tamaño en milímetros. Al ser cristales se espera un área superficial reducida comparada con el resto de los MOFs sintetizados, de acuerdo con lo reportado previamente para el MOF de níquel, su

morfología se observa como pequeños cristales hexagonales que forman erizos, en este caso, los cristales si presentaban una forma hexagonal, y formaban erizos, pero de tamaño milimétrico.

En general con las imágenes obtenidas se puede decir que se tiene una buena distribución de las partículas, además se observa que pueden formar diferentes morfologías y aglomeraciones pequeñas que provee de poros al material que posteriormente ayudará a obtener un material poroso a base de carbón con área superficial suficiente para entrar en contacto con el agua reactante.

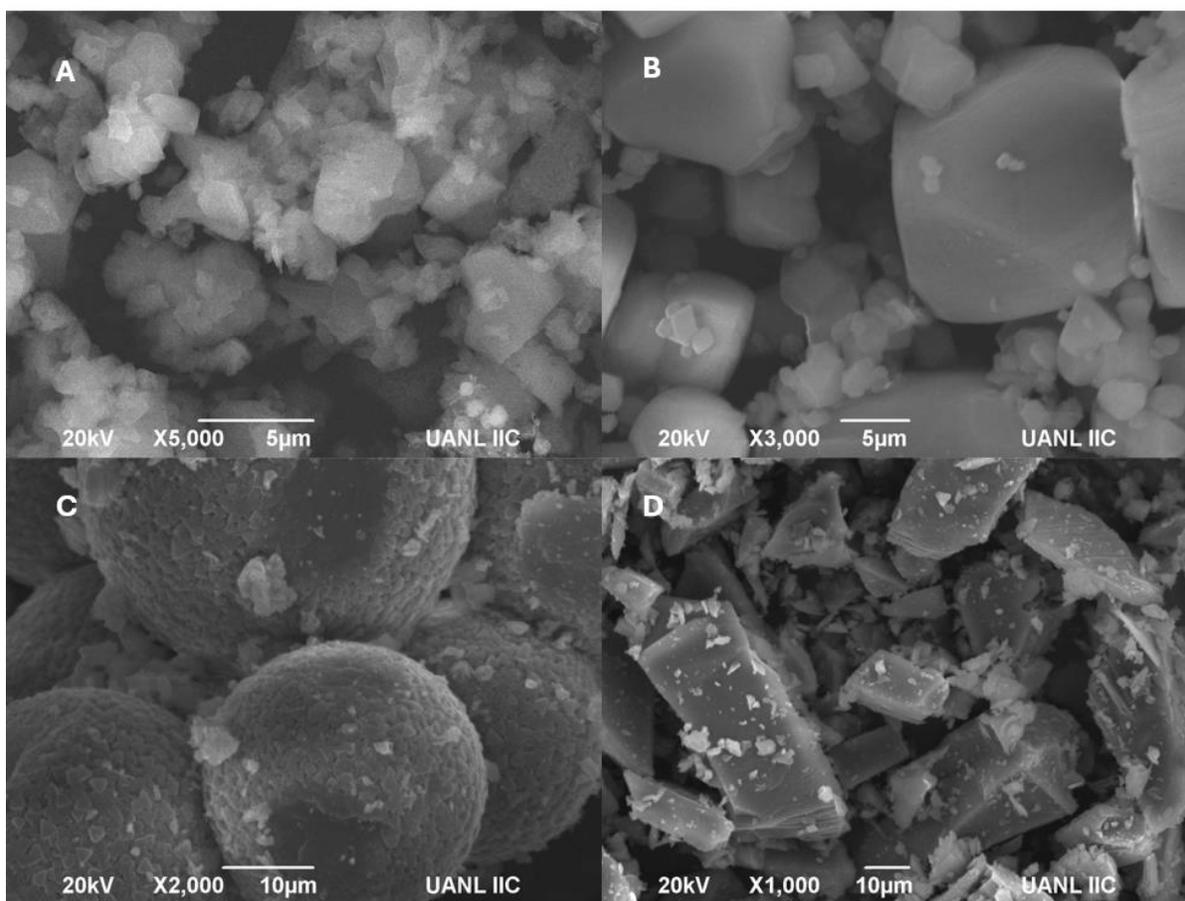


Figura 40. Micrografías SEM de A) MnBTC, B) CuBTC, C) CoBTC y D) NiBTC

En las siguientes micrografías, **Figura 41**, se observa el cambio de morfología de los MOFs monometálicos al incorporarse un metal a la estructura. En la **Figura 41**

'A', se observa la morfología adquirida por el MOF de MnCuBTC, comparado con sus individuales, esta morfología presenta características únicas, se observan pequeñas partículas deformes aglomeradas, también algunas partículas más grandes con partículas pequeñas acumuladas y adheridas en la superficie, se espera que este aglomeramiento de pequeñas partículas, le de propiedades como una alta área superficial que permita el contacto entre el catalizador y el agua.

En la **Figura 41 'B'** y **Figura 41 'C'** las micrografías para MnCoBTC y MnNiBTC respectivamente, muestran similitudes en su morfología, esto se debe a la incorporación de otros metales en la estructura, estos dos metales, cobalto y níquel, se comportan de manera muy similar al reaccionar con el ligando de ácido trimésico, este puede ser un factor que afecte la morfología al integrarse en el MOF de manganeso, también se considera que al tener una constante de formación menor, no se incorpora rápidamente en la estructura, si no que sea crea un equilibrio donde el MOF de manganeso previamente formado, se disuelve por acción del calor, presión y ambiente ácido proveniente de los nitratos de los metales, para volverse a formar después de la competencia con los otros metales, volviendo a adquirir la misma red cristalina, pero con morfologías diferentes, tipo barras o ramas, en lugar de cristales irregulares o esferas huecas.

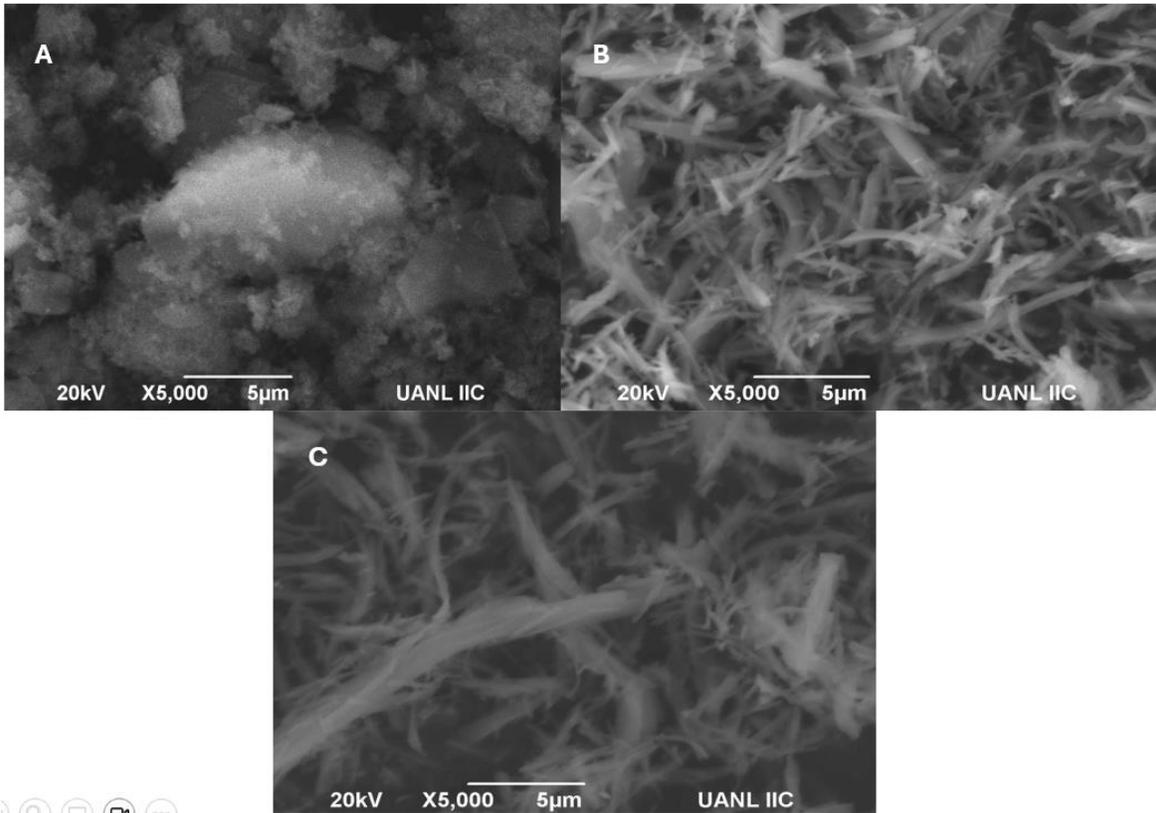


Figura 41. Micrografías SEM de A) MnCuBTC, B) MnCoBTC y C) MnNiBTC

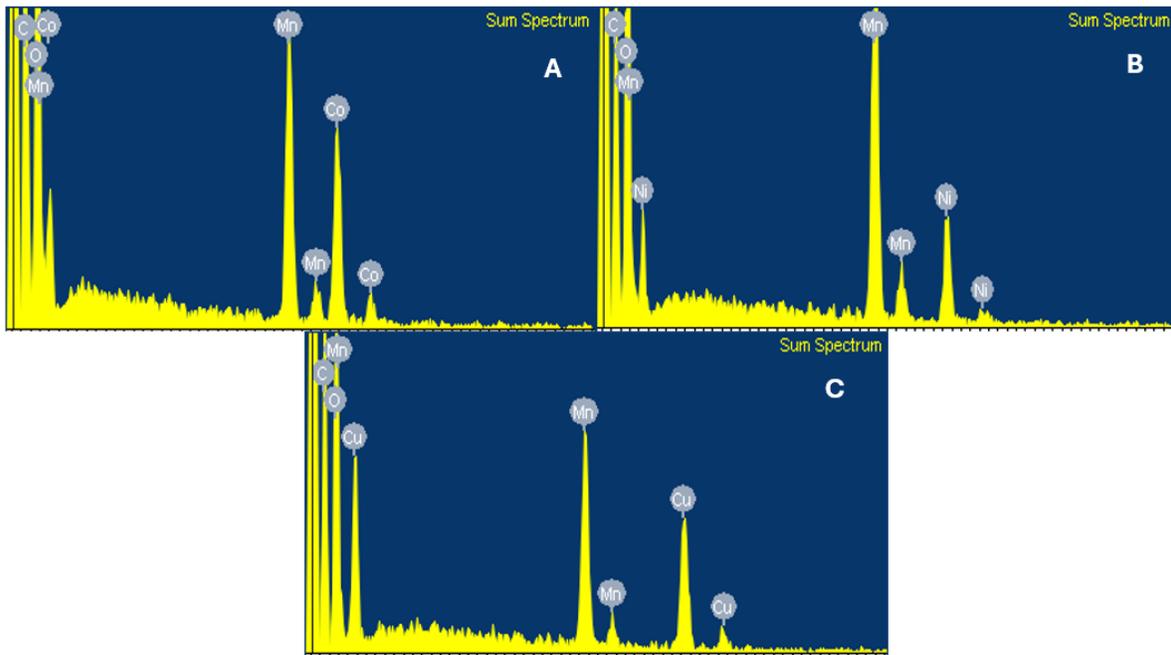


Figura 42. Análisis EDS de los MOFs bimetálicos, A) MnCoBTC, B) MnNiBTC y C)

MnCuBTC

Se realizaron análisis de EDS, **Figura 42**, para determinar la proporción de los metales presentes en la estructura, de acuerdo con los resultados arrojados se obtuvo un estimado de la relación estequiométrica de los metales, obteniendo 1:1 para el MOF de MnCuBTC, 2:1 para el MOF de MnNi_{0.5}BTC y 1:1 para MnCoBTC, con esta información superficial se puede predecir la cantidad de iones manganeso que fueron desplazados de la estructura original de MnBTC.

Después del tratamiento térmico, se observa que la morfología de los MOFs bimetálicos precursores se conservan en cierta medida. En la **Figura 43 'A'**, correspondiente a MnCuO@C, se observa una masa con incrustaciones de pequeñas partículas en la superficie, partículas identificadas como óxidos de los metales manganeso y cobre, cubiertas en su mayoría por carbono, además en la micrografía se observa que la masa contiene pequeños huecos o agujeros, estos agujeros formados por la acumulación de oxígeno durante el tratamiento térmico del MOF, dicha acumulación al seguir subiendo la temperatura rompe en la superficie generando estos huecos, además por la forma de la masa, se cree que hubo una fusión de las partículas que previamente estaban aglomeradas. Las pequeñas partículas incrustadas en la superficie de carbono se esperan que sirvan como sitios activos para llevar a cabo las reacciones de oxidación/reducción del agua para formación de hidrógeno.

En las micrografías correspondientes al MnCoO@C y MnNiO@C, **Figura 43 'B'** y **Figura 43 'C'**, respectivamente, la morfología se mantiene en medida, lo nuevo que se logra apreciar en ambos materiales es la formación de pequeños racimos conformados por partículas esféricas, los cuales se encuentran adheridos

principalmente a los extremos de las barras o ramas conformadas por carbono, estos pequeños racimos al realizarse su análisis por EDS se encontró que se conformaban por óxidos de manganeso y óxidos de cobalto o níquel respectivamente, con un poco de carbono superficial, estos pequeños racimos son los que se espera resulten como sitios activos para la reacción de catálisis de separación de agua para producción de hidrógeno.

El carbono detectado en la superficie de las partículas de óxidos incrustadas en la masa de carbono amorfo observadas en los tres derivados de carbono beneficiará a la estabilidad de material para evitar la rápida descomposición y oxidación de este.

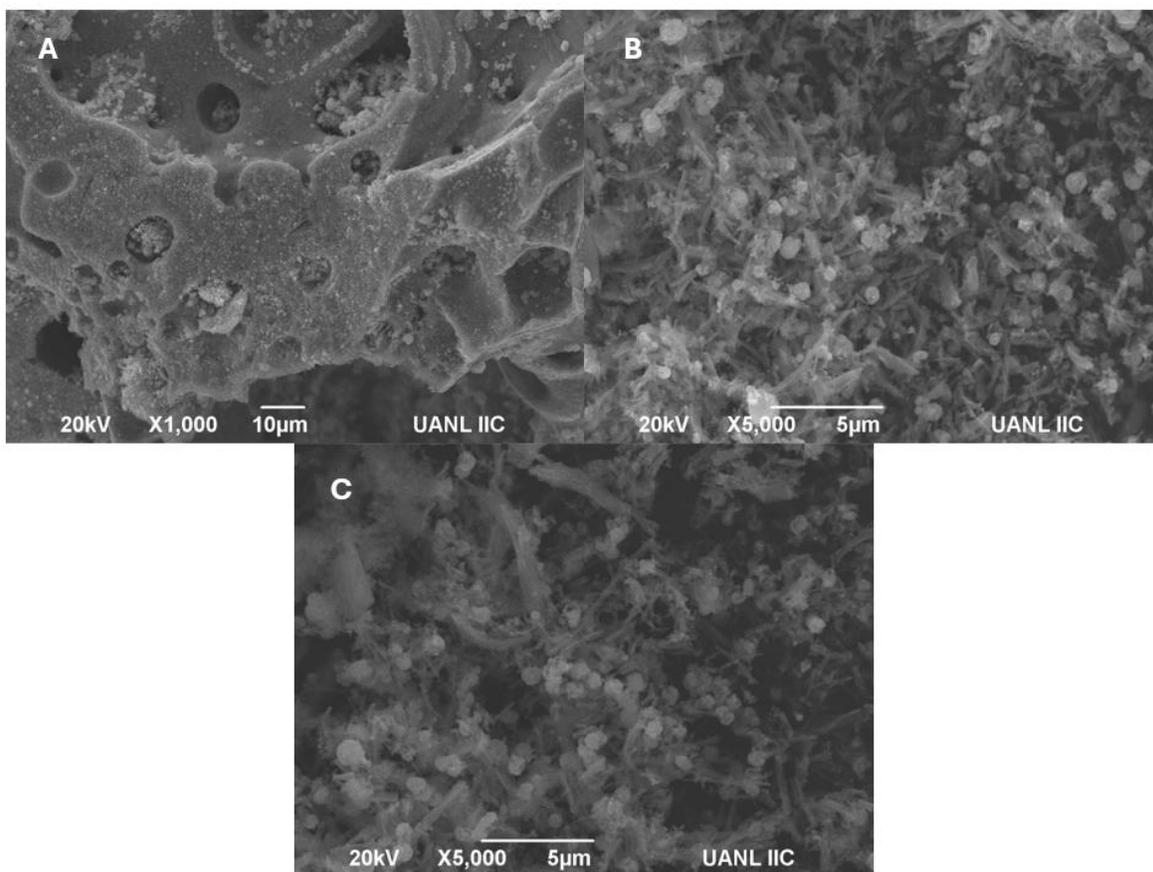


Figura 43. Micrografías SEM de A) MnCuO@C, B) MnCoO@C y C) MnNiO@C

5.7 Análisis de Fisisorción (BET)

Se realizaron análisis de fisisorción para determinar el área superficial de los MOFs monometálicos y bimetálicos, con los resultados obtenidos es posible determinar el área de contacto y la capacidad fotocatalítica que tendrá cada material.

En la **Tabla 2**, se muestran los resultados de área superficial y tamaño de poro de los MOFs antes del tratamiento térmico. De acuerdo con los resultados el MOF que presenta una mayor área superficial es el CuBTC, resultado esperado para este MOF que es estable y ampliamente estudiado. Mientras que los demás MOFs bimetálicos muestran un área superficial menor, esto se debe a la formación misma del MOF, relacionada con la estructura, es posible que la red formada por el MOF presente deformaciones que cierran las áreas donde se formaría un poro, disminuyendo su área superficial.

En los MOFs bimetálicos el área superficial se ve considerablemente reducida comparada con los MOFs monometálicos, esta disminución de área se atribuye a la incorporación de los metales y los defectos formados en las estructuras de los MOFs, al incorporarse el metal en la estructura puede pasar dos cosas

1. El metal incorporado se instala en uno de los poros o espacios de la red del MOF
2. El metal incorporado desplaza a unos de los iones metálicos de la estructura original

De acuerdo a los resultados de DRX, se puede decir que ocurrió la segunda opción, un desplazamiento de los iones de manganeso sustituidos por los metales incorporados, debido a la diferencia de radio iónico, la estructura del MOF original

se deforma y se forman defectos, los cuales pueden disminuir o incrementar el tamaño de poro, en este caso, el tamaño de poro de los bimetálicos es mucho mayor que el de los monometálicos, con este aumento de tamaño de poro el área superficial se ve afectada de forma negativa, efecto que se observa en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Análisis de fisisorción de los MOFs monometálicos y bimetálicos

Muestra	Área Superficial	Tamaño de Poro
MnBTC	560.2 m ² /g	1.7 Å
CuBTC	2327.3 m ² /g	1.2 Å
CoBTC	341.1 m ² /g	1.1 Å
NiBTC	274.8 m ² /g	2.1 Å
MnCuBTC	584.1 m ² /g	9.4 Å
MnCoBTC	203.4 m ² /g	6.1 Å
MnNiBTC	151.5 m ² /g	2.0 Å

5.8 Evolución de Hidrógeno

Después de la obtención del material se procedió evaluar su aplicación como fotocatalizador, de acuerdo con la **Tabla 3** se obtuvieron los siguientes resultados después de 3 horas de reacción. En la **Figura 44** se observa la evolución de hidrógeno a través del tiempo.

Tabla 3. Producción de hidrógeno a partir de los materiales a base de carbono sintetizados

Material	µmol/g
MnO@C	164.6
MnCuO@C	888.19

MnCoO@C	251.29
MnNiO@C	147.64

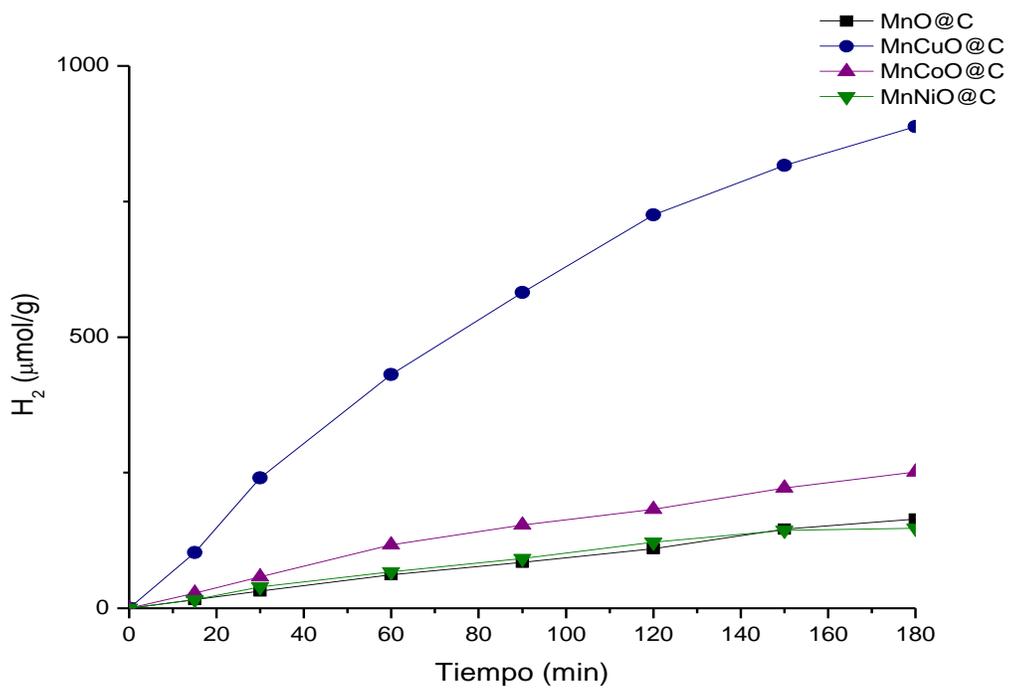


Figura 44. Producción de hidrógeno con el paso del tiempo producido por los materiales a base de carbono sintetizados

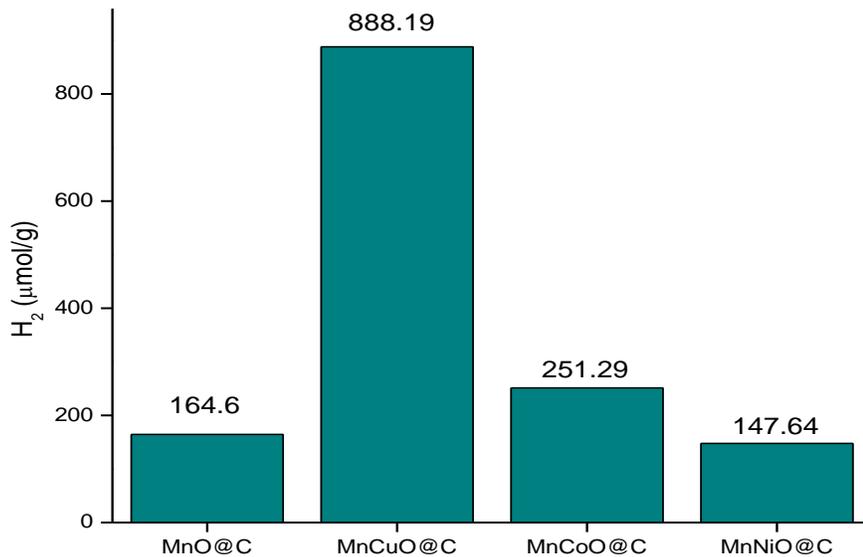


Figura 45. Producción de hidrógeno de los materiales a base de carbono

De acuerdo con los resultados obtenidos, la evolución de hidrógeno que presentan los materiales a base de carbono incrementa con el paso del tiempo en forma casi lineal, a excepción del material de MnCuO@C, que presenta una producción exponencial y mucho mayor de hidrógeno, después de 3 horas de reacción. Relacionando los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales, se puede confirmar que el material MnCuO@C presentaría mejores resultados.

El análisis DRX muestra la combinación de 3 tipos de óxidos de manganeso y óxido de cobre presente en la muestra, como se cuestionó en el marco teórico, la combinación de los distintos óxidos de manganeso, así como los óxidos de cobre incrustados en la estructura de carbono presentan actividad fotocatalítica hacia el agua para producción de hidrógeno.

En las micrografías de FESEM, la morfología de este material se observa

mesoporosa, con partículas incrustadas en la superficie, estas pequeñas partículas se consideran sitios activos y los poros observados en la superficie del material indica que mantiene parte de su área superficial a pesar de la sinteresis que sufrió el MOF durante el tratamiento térmico.

El MOF de MnCoO@C presentó una evolución ligeramente mayor que el MnO@C mientras que el MnNiO@C mostró un resultado menor que el monometálico, estos resultados se relacionan con las características intrínsecas de los óxidos de cobalto y níquel, los óxidos de cobalto presentan una mayor actividad catalítica para reacciones de oxidación del agua, reportado por Qiao (2019) y Nail (2015), liberando protones que después mediante este mismo catalizador se volverán a unir para formar hidrógeno gas.

En la **Figura 46** se propone el mecanismo de reacción que ocurre entre el fotocatalizador y el agua. En el cual las moléculas de agua entran en contacto con los sitios activos o centros metálicos del catalizador, los oxígenos se separaran de la molécula del agua debido a la carga electropositiva de los centros metálicos, uniéndose a estos, esta reacción se llevará en cadena hasta formar peroxiácidos, liberando por interacción de las moléculas de agua, los protones, y una vez estabilizada la carga de los oxígenos unidos al metal, se liberaran en forma de O₂, terminando la reacción de oxidación del agua, después, los protones liberados serán atraídos por la superficie del centro metálico que posee una carga negativa generada por la reacción de oxidación del agua, ésta carga compensará a los protones para unirse y formar el hidrógeno llevando a cabo la reacción de reducción de los protones. Para elucidar mejor el mecanismo de reacción se recomienda

obtener la energía de banda, de esta manera se podrá discutir mejor los resultados obtenidos, principalmente para los materiales con cobalto y níquel.

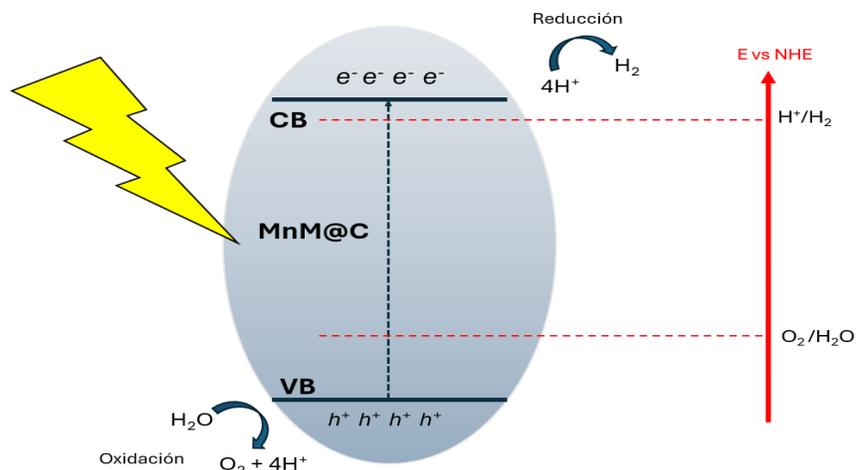


Figura 46. Representación del mecanismo de reacción de los materiales a base de carbono sintetizado

La morfología adquirida de ambos materiales a pesar de presentar partículas tipo racimo, no proporcionaron una base lo suficientemente grande con sitios activos en los cuales se puedan llevar a cabo las reacciones de evolución de hidrógeno.

Para mejorar la capacidad fotocatalítica de estos materiales es necesario modificar las condiciones de síntesis del MOF precursor. Se propone realizar un estudio más exhaustivo de las estructuras y morfologías así como análisis de fisisorción para los MOFs de MnCoBTC y MnNiBTC a diferentes temperaturas de síntesis y solventes para lograr la obtención de una estructura con mayor área superficial, así como sitios activos que se encuentren debidamente incrustados en la base de carbono, entre más desprotegidas se encuentren las partículas de los óxidos metálicos éstas reaccionaran hasta llegar al punto donde se verán afectadas por el medio de reacción, motivo principal por lo que este proyecto usa un soporte a base de

carbono.

6. Conclusiones

Las pruebas de FTIR, UV-Vis, DRX Y BET muestran que los MOF bimetálicos fueron sintetizados con éxito, los análisis EDS muestran una relación 1:1 de los metales en el MOF de MnCuBTC y MnCoBTC, mientras que para el MOF de MnNiBTC la relación de manganeso-níquel es de 2:1.

Se obtuvieron los materiales bimetálicos a base de carbono MnCuO@C, MnCoO@C, MnNiO@C, mediante pirolisis directa en medio de nitrógeno, mismos que fueron caracterizados por DRX, XPS y SEM

Los análisis DRX confirman que los materiales a base de carbono muestran presencia de partículas de óxidos de los metales los cuales sirven como sitios activos para llevar a cabo las reacciones de evolución de hidrógeno.

El material MnCuO@C presenta la mayor producción de hidrógeno debido a su área superficial, porosidad y sitios activos proporcionados por el MOF precursor de MnCuBTC, además, la estabilidad y formación de enlaces entre el ligando y el cobre, proporciona poros y sitios activos que corresponden a una estructura HKUST-1, después del tratamiento térmico el XPS confirma la relación entre iones metálicos en forma de óxidos con proporciones de 1:1, 2:1 y 4:1 para MnCu, MnCo y MnNi respectivamente.

El mecanismo propuesto muestra que la evolución de hidrógeno se genera en dos pasos, primero la oxidación del agua por contacto con los sitios activos (centros de óxidos metálicos) para la formación de oxígeno y después se da la unión de los

protones en los mismos sitios activos que reaccionaron anteriormente para la formación del hidrógeno gas.

Se propone un estudio más exhaustivo de la síntesis de los MOFs bimetálicos para obtener una estructura con mayor área superficial y porosidad que beneficie las reacciones de fotocatalisis para producción de hidrógeno gas realizando un diseño de experimentos y tomando como variables la temperatura y los solventes.

7. Referencias

1. Y. Guan, J. Y. Shan, Y. Zhou, Y. Hang, R. Li, Y. Liu, B. Liu, Q. Nir, B. Bruckner, K. Feng, K. Hubacek, Burden of the global energy price crisis on households, *Nature Energy*, 2023, 8, 304-316. <https://doi.org/10.1038/s41560-023-01209-8>
2. M. Mosses, Types of renewable energy, EDF Energy, 2020. <https://www.edfenergy.com/energywise/renewable-energy-sources>
3. D. Whilsson, Hydrogen: Why this time is different, *Economist Impact*, 2022, https://impact.economist.com/sustainability/projects/the-future-of-hydrogen/hydrogen-why-this-time-is-different.html?utm_medium=cpc.adword.pd&utm_source=google&ppccampaignID=19495686130&ppcadID=&utm_campaign=a.22brand_pmax&utm_content=conversion.direct-response.anonymous&gad_source=1&gclid=CjwKCAjwoPOwBhAeEiwAJuXRh6hHbKSlpNv1n6P493VsmXPXXJiDg0mrCVsHsvL7xm4NuLg6JNQelhoCPxkQAvD_BwE&gclsrc=aw.ds
4. M. Tengler, M. Bravante, Aumenta perspectiva de demanda de hidrógeno: Gráfico, *Bloomberg*, 2021. https://es-us.noticias.yahoo.com/aumenta-perspectiva-demanda-hidr%C3%B3geno-gr%C3%A1fico-123953687.html?guccounter=1&guce_referrer=aHR0cHM6Ly93d3cuZ29vZ2xILmNvbS8&guce_referrer_sig=AQAAAJvDCJYrTsy8_iLUwZi6BFcaliRJo84Cflun88QtKu8M521suxlVqFBOQn7n35ALwg72nWUUndNsHlhmOrYDLFxW8XmD_jhgqE_sEtRbAbCkh5T-eSSrHQoQ--yJWmyL7X4XljmyaLliCnMaU6oSbnbZ-jJ6bDHMiBDn666NNP8mT

5. I. Galán, Firmamos una alianza con Masdar para coinvertir 15.000 millones en eólica marina e hidrógeno verde en Alemania, Reino Unido y EEUU, Noticias Iberdrola, 2023. <https://www.iberdrola.com/sala-comunicacion/noticias/detalle/iberdrola-y-masdar-firman-una-alianza-para-coinvertir-15000-millones-en-eolica-marina-e-hidrogeno-verde-en-alemania-reino-unido-y-eeuu>
6. Anglo American, Hydrogen: Decarbonising Anglo American and the planet through innovation in hydrogen technology, Anglo American Company, 2022. <https://www.angloamerican.com/sustainable-mining-plan/healthy-environment/hydrogen#:~:text=As%20part%20of%20our%20FutureSmart,sites%20using%20renewable%20energy%20sources.>
7. V. Smink, Hidrógeno verde: 6 países que lideran la producción de una de las "energías del futuro" (y cuál es el único latinoamericano), BBC News Mundo, 2021. <https://www.bbc.com/mundo/noticias-56531777#:~:text=Petroleras%20como%20Repsol%2C%20BP%20y,producci%C3%B3n%20de%20este%20combustible%20renovable.>
8. L. Baharudin, M. Watson, Hydrogen applications and research activities in its production routes through catalytic hydrocarbon conversion, *Reviews in Chemical Engineering*, 2017, 32. [10.1515/revce-2016-0040](https://doi.org/10.1515/revce-2016-0040)
9. P. Hota, A. Das, D. Maiti, A short review on generation of green fuel hydrogen through water splitting, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.09.264>
10. A. Belousov, E. Suleimanov, Application of metal–organic frameworks as an alternative to metal oxide-based photocatalysts for the production of industrially important organic chemicals, *Green Chemistry*, 2021, 17. <https://doi.org/10.1039/D1GC01690C>
11. AFP, Consumo de energías fósiles es 80% del total, igual que hace 10 años; principal responsable del calentamiento global, *El Economista*, junio 2021. <https://www.eleconomista.com.mx/arteseideas/Consumo-de-energias-fosiles-es-80-del-total-igual-que-hace-10-anos-el-principal-responsable-del-calentamiento-global-20210615-0009.html>
12. Marco Jurídico del Reporte de Avance de Energías Limpias, Anexo II, Secretaría de Energía de México, 2020.

<https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/610964/Cap10> -

[_Marco Juridico Reporte Avance de Energias Limpias WEB.pdf](#)

13. La Transición Energética de México, Secretaría de Energía de México, 2021.

<https://base.energia.gob.mx/prodesen22/Capitulo3.pdf>

14. Acción por el Clima, ¿Qué son las energías renovables?, Organización de las Naciones

Unidas, 2019. <https://www.un.org/es/climatechange/what-is-renewable-energy>

15. P. T. Cervantes, El ABC del hidrógeno verde y su avance en México, Forbes México,

septiembre 2023. <https://www.forbes.com.mx/el-abc-del-hidrogeno-verde-y-su-avance-en-mexico/>

16. E. Verdú, Hidrógeno renovable. Una alternativa para reducir emisiones, Repsol

Company, 2020. <https://www.repsol.com/es/tecnologia-digitalizacion/technology-lab/reduccion-emisiones/hidrogeno-renovable/index.cshtml>

17. L. Zarza, ¿Qué es el Hidrógeno verde?, Iagua, agosto 2019.

<https://www.iagua.es/respuestas/que-es-hidrogeno-verde>

18. T. Cantos, Usos y Aplicaciones del Hidrógeno, Ariema, agosto 2019.

<https://www.ariema.com/usos-y-aplicaciones-del-hidrogeno>

19. Linde, Producción de Hidrógeno, LINDEMEX, extraído en marzo 2024.

<https://www.linde.mx/gases/hydrogen>

20. Z. Abdin, A. Zafaranloo, A. Rafiee, W. Mérida, W. Lipinski, K. Khalilpour, Hydrogen as an

energy vector, renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020, 120.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109620>

21. Sostenibilidad, ¿Qué es el combustible fósil? La energía que se obtiene de la materia

orgánica, BBVA, noviembre 2022. [https://www.bbva.com/es/sostenibilidad/que-es-el-](https://www.bbva.com/es/sostenibilidad/que-es-el-combustible-fosil-la-energia-que-se-obtiene-de-la-materia-organica/)

[combustible-fosil-la-energia-que-se-obtiene-de-la-materia-organica/](#)

22. M. O. Navarro, Reformado de metano con transportadores sólidos de oxígeno –

Chemical looping reforming-, Instituto de Carboquímica, septiembre 2021 (Doctorado).

Universidad de Zaragoza.

<https://digital.csic.es/bitstream/10261/63365/1/Reformado%20de%20metano...-Tesis.pdf>

23. T. Hills, D. Leeson, N. Florin, P. Fennell, Carbon Capture in the Cement Industry: Technologies, Progress, and Retrofitting, *Environmental Science & Technology*, 2015, 50, 368-377. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03508>
24. G. Pratt, Electrólisis de hidrógeno, Crowcon Detecting Gas, marzo 2022. <https://www.crowcon.com/es/blog/hydrogen-electrolysis/>
25. S. Kumar, R. Kaur, S. Sharma, Recent reports on hydrogen evolution reactions and catalysis, *Results in Chemistry*, 2022, 4, 100613. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100613>
26. W. Zhao, Z. Chen, X. Yang, X. Qian, C. Liu, D. Zhou, T. Sun, M. Zhang, G. Wei, P. D. Dissanayake, Y. S. Ok, Recent advances in photocatalytic hydrogen evolution with high-performance catalysts without precious metals, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 132, 110040. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110040>
27. J.A. Urrutia, T. O. García, M. Sola, A. Poater, Green Energy by Hydrogen Production from Water Splitting, Water Oxidation Catalysis and Acceptorless Dehydrogenative Coupling, *Inorganics*, 2023, 11, 88. <https://doi.org/10.3390/inorganics11020088>
28. Y. Wada, Y. Kani, K. Ishida, N. Ota, M. Ueno, Radiolytic hydrogen evolution in a closed vessel, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2018, 55, 1481-1489. <https://doi.org/10.1080/00223131.2018.1519466>
29. S. Z. Baykara, Experimental solar water thermolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29, 1459-1469. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.02.011>
30. C. D. Millholland, Industrial Uses of Catalysts, ThermoFisher Scientific. Enero 2021. <https://www.thermofisher.com/blog/materials/characterizing-the-effectiveness-of-industrial-catalysts/>
31. Limón A. Energía Solar en México: su potencial y aprovechamiento, octubre de 2018. <http://ciep.mx/energia-solar-en-mexico-su-potencial-y-aprovechamiento>
32. E. Serrano, Síntesis de nanoestructuras semiconductoras NÚCLEO/CORAZA/CORAZA con potencial aplicación en sistemas para conversión de energía (Doctorado), 2013, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza
33. B. Zhu, R. Zou, Q. Xu, Metal-Organic Framework Based Catalysts for Hydrogen Evolution, *Advanced Energy Materials*, 2018, 8, 1801193. 10.1002/aenm.201801193

34. P. Kulesza, L. Zak, I. Rutkowaska, B. Dembinska, S. Zoladek, K. Miecznikowski, E. Negro, V. Noto, P. Zelenay, Elucidation of role of graphene in catalytic designs for electroreduction of oxygen. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2018, 9, 257-264. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.05.012>
35. C. Blanco, J. Bermejo, H. Marsh, R. Menendez, Chemical and physical properties of carbon as related to brake performance, *Wear*, 1997, 213, 1-12. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(97\)00221-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(97)00221-4)
36. K. Cui, S. Maruyama, Multifunctional graphene and carbon nanotube films for planar heterojunction solar cells. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2019, 70, 1-21. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.09.001>
37. Z. Liu, Q. Ling, Y. Cai, L. Xu, J. Su, K. Yu, X. Wu, J. Xu, B. Hu, X. Wang, Synthesis of carbon-based nanomaterials and their application in pollution management, *Nanoscale Advanced Materials*, 2022, 4, 1246-1262. 10.1039/D1NA00843A
38. P. Zhang, J. Zhang, S. Dai, Mesoporous Carbon Materials with Functional Compositions, *Chemistry Europe*, 2016, 23, 1986-1998. <https://doi.org/10.1002/chem.201602199>
39. M. K. Lam, C. G. Khoo, K. T. Lee, Scale-up and commercialization of algal cultivation and biofuels production, *Biofuels from Algae (Second Edition)*, Capítulo 19, 2019, 475-506. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64192-2.00019-6>
40. P. Kumar, *Synthesis Methods for Carbon-Based Materials*, Handbook on Synthesis Strategies for Advanced Materials, Springer, 2021, 367-420. https://doi.org/10.1007/978-981-16-1892-5_10
41. C. P. Raptopoulou, *Metal-Organic Frameworks: Synthetic Methods and Potential Applications*, Materials (Basel), 2021, 14, 310. 10.3390/ma14020310
42. J. I. Feldblyum, E. A. Keenan, A. J. Matzger, S. Maldonado, Photoresponse Characteristics of Archetypal Metal–Organic Frameworks, *Journal of Physical Chemistry*, 2012, 116, 3112-3121. <https://doi.org/10.1021/jp206426w>
43. S. Yuan, L. Feng, K. Wang, J. Pang, M. Bosch, C. Lollar, Y. Sun, J. Qin, X. Yang, P. Zhang, et.al. Stable Metal–Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications, *Advanced Materials*, 2018, 30, 1704303. <https://doi.org/10.1002/adma.201704303>

44. X. Li, Q. Dong, Q. Tian, A. Sial, H. Wang, H. Wen, B. Pan, K. Zhang, J. Qin, C. Wang, Recent advance in metal- and covalent-organic framework-based photocatalysis for hydrogen evolution, *Materials Today Chemistry*, 2022, 26, 101037. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101037>
45. V. V. Butova, M. A. Soldatov, A. A. Guda, K. A. Lomachenko, C. Lamberti, Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization, *Russian Chemical Reviews*, 2016, 85. 10.1070/RCR4554
46. J. Bedia, V. M. Ramos, M. P. Garzón, A. G. Avilés, J. J. Rodríguez, C. Belver, Characterization of Metal Organic Frameworks for Photocatalytic Water Purification, *Catalysts*, 2019, 9, 52. <https://doi.org/10.3390/catal9010052>
47. J. Hwang, R. Yan, M. Oschatz, B. V. Schmidt, Solvent mediated morphology control of zinc MOFs as carbon templates for application in supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6, 23521-23530. 10.1039/C8TA07700B
48. Y. Xiao, M. Li, J. Chen, X. Lian, Y. Huang, X. C. Huang, The missing MIL-101(Mn): geometrically guided synthesis and topologically correlated valence states, *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2022, 23. <https://doi.org/10.1039/D2QI01894B>
49. N. Sachiner, S. Demirci, M. Yildiz, Preparation and Characterization of Bi-metallic and Tri-metallic Metal Organic Frameworks Based on Trimesic Acid and Co (II), Ni (II), and Cu (II) Ions, *Journal of Electronic Materials*, 2016, 46, 790-801. <https://doi.org/10.1007/s11664-016-4969-4>
50. L. Chen, H. F. Wang, C. Li, Q. Xu, Bimetallic metal-organic frameworks and their derivatives, *Chemical Science*, 2020, 21. <https://doi.org/10.1039/D0SC01432J>
51. W. Hong, M. Kitta, Q. Xu, Bimetallic MOF-Derived FeCo-P/C Nanocomposites as Efficient Catalysts for Oxygen Evolution Reaction, *Small Methods*, 2018, 2, 1800214. 10.1002/smt.201800214
52. F. Dawood, Hydrogen production for energy: An overview, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45, 3847-3869. 10.1016/j.ijhydene.2019.12.059
53. Y. Zhu, Q. Lin, H. Tahini, Z. Shao, H. Wang, Metal oxide-based materials as an emerging family of hydrogen evolution electrocatalysts, *Energy & Environmental Science*, 2020, 13, 3361-3392. <https://doi.org/10.1039/D0EE02485F>

54. H. T. Chung, H. L. Tsai, E. C. Yang, P. H. Chien, C. C. Peng, Y. C. Huang, Y. H. Liu, A New Manganese Coordination Polymer Containing 1,2,4-Benzenetricarboxylic Acid, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, 2009, 3661-3666. <https://doi.org/10.1002/ejic.200900375>
55. A. A. Dubale, I. N. Ahmed, X. H. Chen, C. Ding, G. H. Hou, R. Feng, X. Meng, X. Yang, M. Kie, A highly stable metal–organic framework derived phosphorus doped carbon/Cu₂O structure for efficient photocatalytic phenol degradation and hydrogen production. *Journal of Materials Chemistry*, 2019, 7, 6062-6079. <https://doi.org/10.1039/C8TA12544A>
56. B. Zhang, Y. Zheng, T. Ma, C. Yang, Y. Peng, Z. Zhou, M. Zhou, S. Li, Y. Wang, C. Cheng, Designing MOF Nanoarchitectures for Electrochemical Water Splitting. *Advanced Materials*, 2021, 33, 2006042. <https://doi.org/10.1002/adma.202006042>
57. J. Chen, R. Abazari, K. A. Adegoke, N. W. Maxakato, O. S. Bello, M. Thair, S. Tasleem, S. Santi, A. M. Kirillov, Y. Zhou, Metal–organic frameworks and derived materials as photocatalysts for water splitting and carbon dioxide reduction. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 469, 214664. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214664>
58. M. Yue, H. Lambert, E. Pahon, R. Roche, S. Jemei, D. Hissel, Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 146, 111180. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111180>
59. N. Zaman, N. Iqbal, T. Noor, Advances and challenges of MOF derived carbon-based electrocatalysts and photocatalyst for water splitting: A review, *Arabian Journal of Chemistry*, 2022, 15, 1878-5352. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.103906>
60. N. Y. Huang, H. He, H. Li, P. Q. Liao, X. M. Chen, A metal-organic framework with in-situ generated low-coordinate binuclear Cu(I) units as the highly effective catalyst for photodriven hydrogen production, *Chemical Communications*, 2020, 56, 6700-6703. [10.1039/C9CC09589F](https://doi.org/10.1039/C9CC09589F)
61. O. Kharissova, B. I. Kharissov, I. E. Ulyand, T H. García, Catalysis using metal–organic framework-derived nanocarbons: Recent trends. *Journal of Materials Research*, 2020, 35, 2190-2207. doi:10.1557/jmr.2020.166
62. R. Nivetha, A. Sajeev, A. M. Paul, K. Gothandapani, S. Gnanasekar, P. Bhardwaj, G. Jacob, R. Sellappan, V. Raghavan, K. Chandar, Cu based Metal Organic Framework (Cu-

MOF) for electrocatalytic. *Material Research Express*, 2020, 7, 114001. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abb056>

63. T. Sattar, Cu@nano-bio-MOF-7 composite: having more potential for in vitro drug adsorption/release and photocatalytic water splitting as compared to its parent nano-bio-MOF-7, *Applied Nanoscience*, 2018, 8, 1831-1841. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0844-3>

64. S. Qiao, J. Guo, d. Wang, L. Zhang, A. Hassan, T. Chen, C. Feng, Y. Zhang, J. Wang, Core-shell cobalt particles Co@CoO loaded on nitrogen-doped graphene for photocatalytic water-splitting, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 45, 1629-1639. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.157>

65. S. Zhao, Y. Zhang, Y. Wu, L. Zhang, H. Hu, L. Jin, ZIF-derived hierarchical pore carbons as high-performance catalyst for methane decomposition. *Journal of the Energy Institute*, 2022, 100, 197-205. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2021.11.015>

66. T. Yoshinaga, M. Saruyama, A. Wiong, Y. Ham, Y. Kuan, R. Niishiro, S. Akiyama, et.al. Boosting Photocatalytic Overall Water Splitting by co doping into Mn₃O₄ Nanoparticles as Oxygen Evolution Cocatalyst. *Nanoscale*, 2018, 10, 10420-10427. <https://doi.org/10.1039/C8NR00377G>

67. W. H. Chen, J. E. Lee, H. S. Jang, S. S Lam, G. H. Rhee, K. J. Jeon, M. Hussain, Y. K. Park. A review on the visible light active modified photocatalysts for water splitting for hydrogen production. *International Journal of Energy Research*, 2021, 46, 5467-5477. <https://doi.org/10.1002/er.7552>

68. World Bank Group, *Global Economics Prospect*. Washington: World Bank Publications, 2022.

69. J. L. X. Zhan, MOF-derived tunable spin-state Mn^{III} doped g-C₃N₄ photocatalysts with enhanced photocatalytic activity. *Separation and Purification Technology*, 2022, 302, 122146. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122146>

70. Y. Seo, P. Sun, Self-assembled bimetallic cobalt–manganese metal–organic framework as a highly efficient, robust electrode for asymmetric supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2020, 335, 135327. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135327>

71. Ch. Neelu, L. R. Shi, Z. Jiujun, Photochemical Water Splitting: Materials and Applications. Electrochemical Energy Storage and Conversion, 2017, CRC Press.
72. L. Jing, F. Jianrui, L. Lele, W. Boyuan, R. Peng, S. Wei, Ch. Peng, A Metal.Organic-Framework-derived (Zn_{0.95}Cu_{0.05})_{0.6}Cd_{0.4}S Solid Solution as Efficient Photocatalyst for hydrogen evolution reaction. Applied Materials & Interfaces, 2020. 10.1021/acsami.9b19257
73. Y. B. Huang, J. Liu, Y. C. Deng, Y. Y. Qian, X. H. Jia, M. M. Ma, C. Yang, K. Liu, Z. J. Wang, S. C. Qu, and Z. G. Wang, The application of perovskite materials in solar water splitting. *Journal of Semiconductors.*, 2020, 41(1), 011701. <http://doi.org/10.1088/1674-4926/41/1/011701>
74. R. H. Gao, Q. Ge, N. Jiang, H. Cong, M. Liu, Y. Q. Zhang, Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalytic materials for hydrogen evolution. Photocatalysis and Photochemistry, 2022, 10. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.1048504>
75. B.A. Nail, J. M. Fields, J. Zhao, J. wang, M. J. Greaney, R. L. Brutchey, F. E. Osterloh, Nickel Oxide Particles Catalyze Photochemical Hydrogen Evolution from Water—Nanoscaling Promotes P-Type Character and Minority Carrier Extraction. *ACS Nano*, 2015, 9, 5135-5142. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b00435>
76. B. Jiang, Z. Li, MOF-derived Co, Ni, Mn co-doped N-enriched hollow carbon for efficient hydrogen evolution reaction catalysis. *Journal of Solid State*, 2021, 295. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121912>
77. M. P. Kalamuei, K. Motevalli, M. Aliabadi, Rice-like MnO₂ nanoparticles: simple and novel thermal decomposition synthesis, characterization and photocatalytic activity using new precursor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 5 4631-4635. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4340-9>
78. M. Ipohorski, P. B. Bozzano, Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales. *Ciencia e Investigación*, 2013, 63(3).
79. C. Liu, Y. Liu, Z. Xiang, D. Liu, Q. Yang, Bimetallic MOF-Derived Sulfides with Heterojunction Interfaces Synthesized for Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021 60(30), 11439–11449. doi:10.1021/acs.iecr.1c01838
80. M. Nadeem, G. Yasin, M. H. Bhatti, M. Mehmood, M. Arif, L. Dai, Pt-M bimetallic

nanoparticles (M = Ni, Cu, Er) supported on metal organic framework-derived N-doped nanostructured carbon for hydrogen evolution and oxygen evolution reaction. *Journal of Power Sources*, 2018, 402, 34–42. doi:10.1016/j.jpowsour.2018.09.00

81. Y. Gong, L. Sun, J. Hu, F. Xie, H. Tan, Y. Qu, Y. Zhang, Mixed-metal MOF-derived Co–Mn–O hollow spheres as anodes for lithium storage. *Materials Today Energy*, 2021, 21, 100825. doi:10.1016/j.mtener.2021.100825

82. H. Reinsch, N. Stock, Formation and characterization of Mn-MIL-100. *CrystEngComm*, 2013, 15(3), 544–550. doi:10.1039/c2ce26436f