

Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales

POLÍMEROS DE COORDINACIÓN COMO SOPORTE CATALÍTICO PARA LA SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO Y SU APLICACIÓN EN LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO

Tesis para obtener el grado de Maestro
en ciencias de los materiales.

Que presenta

IQ. JOSE MANUEL JURADO FLORES

Asesores:

Dra. Ana Marisela Maubert Franco

Dra. Elizabeth Rojas García

Dedicatorias

A mi madre Lucía que con sus palabras fuertes me enseñó el camino de la rectitud, a mis hermanos Rafael y Cecilia con sus enseñanzas me demostraron los caminos a seguir, a mi hermana Susana que con su luz siempre me ilumine y a mi amigo Armando por las calles recorridas.

Agradecimientos

A Dios por otorgarme fuerzas y convicción para seguir mis ideales.

A mi familia por estar conmigo durante todo este tiempo.

A la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, mi alma mater que siempre me ha abierto sus puertas y cobijado con su infinita sabiduría.

A mis asesoras, las doctoras Ana Maricela Maubert y Elizabeth Rojas por su brindarme los recursos necesarios para la realización del proyecto, por compartir su conocimiento y su infinita paciencia.

A la Doctora Deyanira Ángeles Beltrán por los análisis de MEB, por sus clases y asesoramiento en todo momento.

A la doctora Mónica Calatayud por sus dirección durante la estancia de investigación en la Universidad Pierre and Marie Curie de Paris, Francia.

Al CONACYT por la beca otorgada durante el periodo de estudios de maestría.

Al COMECYT por la beca otorgada en las últimas instancias de los estudios de maestría.

A mis amigos, nuevos mejores amigos y compañeros de laboratorio por su compañía y eterno cariño (Araceli, Naomi, Gloria, Abraham, Miguel, Pallares, Jessica, Crystal, Martha, Ross, Marcos, Gabriel, Quique, Carolina, Aldo, Lesly y Diana)

Contenido

Lista de figuras.....	8
Lista de tablas.....	9
RESUMEN.....	11
1. INTRODUCCIÓN.....	13
2. Justificación.....	16
3. Antecedentes.....	17
3.1 Perspectiva mundial de comercio y ambiente.....	17
3.2 Hidrógeno.....	18
3.2.1 Métodos de producción de hidrógeno.....	20
3.2.2 Métodos de almacenamiento de H ₂	23
3.2.3 Fisisorción y quimisorción de H ₂	30
3.2.4 Calor de adsorción.....	31
3.3 Nanotubos de carbono.....	32
3.3.1 Tipos de nanotubos de carbono.....	35
3.3.2 Métodos de síntesis de los NTCs.....	37
3.3.3 Mecanismos de crecimiento de NTC.....	39
3.3.3.2 Crecimiento de NTCs de base.....	40
3.3.4 Precursores y catalizadores de NTC.....	41
3.3.5 Propiedades de NTCs.....	43
3.3.6 Aplicaciones de NTCs.....	44
3.3.7 Adsorción de H ₂ en NTCs.....	45
3.4 MOFs.....	47
3.4.1 Síntesis de MOFs.....	48
3.4.2 Aplicaciones de MOFs.....	49

3.4.3 Optimización de geometría de estructuras de MOFs	50
3.5 Estado del arte	52
4. OBJETIVOS	55
4.1 OBJETIVO GENERAL	55
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	55
5. HIPÓTESIS.....	56
6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	57
6.1 Síntesis de los materiales.....	57
6.1.1 Síntesis de MOFs BTC	57
6.1.2 Síntesis de MOFs MIL-53	60
6.1.3 Síntesis de los NTCs.....	62
6.1.3.1 Purificación de NTCs	64
6.2 Caracterización de los materiales	65
6.3 Evaluación de NTCs en la adsorción de H ₂	¡Error! Marcador no definido.
7. Resultados.....	67
7.1 Caracterización de MOFs	67
7.2 Caracterización de los NTCs	72
7.2.1 Caracterización de los NTCs obtenidos de los MOF BTC y MIL-53	72
7.2.2 Caracterización de los NTCs purificados.....	81
7.3 Evaluación de NTCs en la adsorción de H ₂	107
7.4 Intensidades Raman	110
7.5 Determinación de las condiciones óptimas de síntesis de los NTCs.....	113
7.5.1 Caracterización de NTCs sintetizados con nuevas condiciones	115
7.7 Posible mecanismo de formación de los NTCs a partir de MOFs.....	127
7.8 Simulación de la estructura de Fe-BTC y la adsorción de H ₂	132

7.9 Calor isostérico en NTCs	136
8. Discusión de resultados.....	138
8.1 Síntesis de MOFs	138
8.2 Análisis de la síntesis de los NTCs.....	140
8.3 Análisis de las nuevas condiciones de síntesis.....	141
8.4 Análisis de áreas BET de NTCs con las nuevas condiciones.....	143
8.5 Análisis de adsorción de H ₂ en NTCs.....	144
8.6 Análisis de espectroscopia Raman <i>In situ</i>	145
9. Conclusiones	148
Apéndice A.....	151
10 Bibliografía.....	161

Lista de figuras

- Fig. 3.1 Generación mundial de CO₂ en GT aproximadamente desde el inicio de la revolución industrial.*
- Fig. 3.2 Principio fundamental de la electrólisis del agua*
- Fig. 3.3 Diagrama de fases de H₂*
- Fig. 3.4 Tanques de almacenamiento de H₂ gas.*
- Fig. 3.5 Densidad de H₂ a 25°C*
- Fig. 3.6 Sistemas de almacenamiento subterráneo en formaciones de sal*
- Fig. 3.7 Tipos de materiales adsorbentes en los cuales se almacena H₂.*
- Fig. 3.8 Formas alotrópicas del carbono*
- Fig. 3.9 Estructuras de fullerenos*
- Fig. 3.10 Micrografías de Iijima (TEM)*
- Fig. 3.11 Micrografía de TEM realizada por Oberlin et al., en 1976*
- Fig. 3.12 Sección transversal de un NTC*
- Fig. 3.13 Definición del vector de enrollamiento*
- Fig. 3.14 NTCPS sintetizados por PLV*
- Fig. 3.15 Imágenes TEM de NTCPM en espiral sintetizados con C₂H₂ a 700 °C.*
- Fig. 3.16 Esquema del método por arco eléctrico*
- Fig. 3.17 Esquema del método en horno de vaporización láser*
- Fig. 3.18 Esquema del sistema CVD*
- Fig. 3.19 Crecimiento ortogonal de CNTs a partir de un sustrato de Al₂O₃.*
- Fig. 3.20 Esquema de crecimiento de NTCs de punta*
- Fig. 3.21 Esquema de crecimiento de NTCs de base*
- Fig. 3.22 Imágenes TEM in situ de nucleación y crecimiento de NTCPS*
- Fig. 3.23 Diagramas esquemáticos de almacenamiento de H₂ en NTCPS*
- Fig. 3.24 Diagramas de almacenamiento de H₂ en NTCPM*
- Fig. 3.25 Componentes de la estructura básica de un MOF*
- Fig. 3.26 Estructura del MOF MIL-53 Fe con sus poros abiertos y cerrados*
- Fig. 3.27 Curva de disociación de una molécula diatómica.*
- Fig. 6.1 Esquema de la síntesis de MOFs BTC.*
- Fig. 6.2 MOFs en síntesis, a) Fe-BTC, b) Co-BTC y c) Ni-BTC, d) Co-BTC filtrada, e) Co-BTC seca y f) Ni-BTC filtrada.*
- Fig. 6.3 Esquema de las síntesis MIL-53.*
- Fig. 6.4 MOFs en síntesis MIL-53 (Fe), MIL-53 (80%Ni20%Fe).*
- Fig. 6.5 Condiciones de síntesis de NTCs.*
- Fig. 6.6 Equipos y componentes utilizados en la síntesis de NTCs*
- Fig. 6.7 Esquema de purificación de NTC.*
- Fig. 7.1 Comparación de los patrones de difracción de MOFs Co-Fe-BTC y Ni-Fe-BTC.*
- Fig. 7.2 Patrones de difracción de rayos-X de las MOFs tipo MIL 53 de Co, Ni y Fe.*
- Fig. 7.3 Espectros de FTIR de MOFs Co, Ni y Fe BTC en sus diferentes composiciones.*
- Fig. 7.4 Espectros de FTIR de MOFs MIL-53 Co, Ni y Fe en sus diferentes composiciones.*
- Fig. 7.5 Espectros de Raman de MOFs BTC Co y Ni-Fe en sus diferentes composiciones.*
- Fig. 7.6 Espectros de Raman de MOFs MIL-53 Co y Ni-Fe en sus diferentes composiciones.*
- Fig. 7.7 Patrones de difracción de NTCs Co y Ni-Fe BTC sin purificar.*
- Fig. 7.8 Patrones de difracción de NTCs MIL-53 Co y Ni-Fe BTC sin purificar.*
- Fig. 7.9 Espectros Raman de NTCs Co-Fe BTC y Ni-Fe BTC.*
- Fig. 7.10 Espectros Raman de NTCs Co-Fe BTC y Ni-Fe BTC.*
- Fig. 7.11 Micrografías (MEB) de NTCs de MOFs BTC de Fe, Ni y Co.*
- Fig. 7.12 Micrografías (MEB) de MOFs de Co-Fe-BTC.*
- Fig. 7.13 Micrografías (MEB) de MOFs de Ni-Fe-BTC.*
- Fig. 7.14 Micrografías (MEB) de NTCs de MOFsMIL-53 de Ni y Co.*
- Fig. 7.15 Micrografías (MEB) de NTCs de MOFsMIL-53 de Co-Fe.*
- Fig. 7.16 Micrografías (MEB) de NTCs de MOFsMIL-53 de Ni-Fe.*
- Fig. 7.17 Diámetros de estructuras de carbono*
- Fig. 7.18 Diámetros de fuera de los rangos de NTCs.*

Fig. 7.19 Patrones de difracción de NTCs Co-Fe BTC purificados con S y N
 Fig. 7.20 Patrones de difracción de NTCs Ni-Fe BTC purificados con S y N
 Fig. 7.21 Patrones de difracción de NTCs MIL-53 Co-Fe purificados con S y N
 Fig. 7.22 Patrones de difracción de NTCs MIL-53 Ni-Fe purificados con S y N
 Fig. 7.23 Espectros Raman de NTCs Co-Fe BTC purificados con S y N
 Fig. 7.24 Espectros Raman de NTCs Ni-Fe BTC purificados con S y N
 Fig. 7.25 Espectros Raman de NTCs MIL-53 Co-Fe purificados con S y N
 Fig. 7.26 Espectros Raman de NTCs MIL-53 Ni-Fe purificados con S y N
 Fig. 7.27 Purificación de 24 horas a NTCs 80Co20Fe BTC y NTCs 50CoFe BTC
 Fig. 7.28 Purificación de 2.5 horas de NTCs MIL-53 50CoFe
 Fig. 7.29 Isotermas de adsorción de N₂ a -196.15°C de NTC BTC
 Fig. 7.30 Isotermas de adsorción de N₂ a -196.15°C de NTC MIL-53
 Fig. 7.31 Isotermas de adsorción de N₂ a -196.15°C; a) NTCs BTC sin purificar, b) NTC MIL-53 sin purificar.
 Fig. 7.32 Distribución de diámetro de poros en NTC
 Fig. 7.33 Isotermas de adsorción de H₂ a -196.15°C y 101.33 kPa en NTCs BTC purificados.
 Fig. 7.34 Isotermas de adsorción de H₂ a -196.15°C y 101.33 kPa en NTCs MIL-53 purificados.
 Fig. 7.35 Análisis térmico Raman de la MOF 20Co80Fe BTC de 25 a 400°C.
 Fig. 7.36 Nuevas condiciones de síntesis propuestas para los NTCs.
 Fig. 7.37 Patrones de difracción de NTC NC purificados Fe-BTC y 80Co20Fe BTC
 Fig. 7.38 Comparación de espectros Raman de NTCs y NTCs NC
 Fig. 7.39 Imágenes MEB NTC NC Fe-BTC purificados.
 Fig. 7.40 Micrografías MEB NTC NC Fe-BTC purificados.
 Fig. 7.41 Micrografías de NTC NC 80Co20Fe BTC.
 Fig. 7.42 Imágenes MEB NTC NC 80Co20Fe BTC purificados.
 Fig. 7.43 Isotermas de adsorción de NTC NC Fe-BTC y NTC NC 80Co20Fe BTC.
 Fig. 7.44 Distribución de poros NTC Fe-BTC N.
 Fig. 7.45 Comparación de la adsorción de H₂ de NTCs sintetizados con NC y NTCs con condiciones normales.
 Fig. 7.46 Sistema de adsorción de H₂ seguido por espectroscopia Raman. (Láser verde 532 nm).
 Fig. 7.47 Análisis Raman In situ de NTC 80Co20Fe BTC 2.5 S
 Fig. 7.48 Análisis Raman In situ de NTC Ni BTC 2.5 S.
 Fig. 7.49 Análisis Raman In situ de NTC NC Fe BTC 2.5 S.
 Fig. 7.50 Análisis Raman In situ de MWCNT funcionalizados comerciales.
 Fig. 7.51 Análisis Raman In situ de SWCNT funcionalizados comerciales.
 Fig. 7.52 Patrones de DRX de la MOF precursora, muestra reducida y NTCs en orden ascendente.
 Fig. 7.53 Espectros Raman de NTC sin crecimiento.
 Fig. 7.54 Formación de NTCs a partir de MOFs como fuente primaria de carbono.
 Fig. 7.55 MOF Fe-BTC, geometría optimizada con el funcional PBE D3.
 Fig. 7.56 Configuración de la molécula de H₂ perpendicular (izquierda) y paralela (derecha)
 Fig. 7.57 Comparación de isotermas de adsorción a 77 y 298 K de NTCs.
 Fig. 7.58 Calor isostérico de NTCs
 Fig. 8.1 Comparación de patrones de DRX Fe-BTC experimentales (naranja, izq.) y Baseolite F300 comercial y sintetizados por I. al. (derecha) comparación de espectros FTIR
 Fig. 8.2 Patrón de difracción y espectro IR de Ni-BTC obtenidos por Israr et. al.
 Fig. 8.3 NTC MIL-53 80Co20Fe, crecimiento de punta.
 Fig. 8.4 Purificación de NTCs; eliminación del precursor metálico por medio de las mezclas S y N
 Fig. 8.5 Comparación de espectros Raman SC de NTC 50NiFe BTC.
 Fig. 8.6 reactor de cuarzo para caracterización Raman In situ.

Lista de tablas

Tabla 3.1 Propiedades físicas del H₂

Tabla 3.2 Densidad energética del H₂ en estados de agregación y diversos combustibles.

Tabla 3.3 Fuentes y tecnologías para la producción de H₂
Tabla 3.4 Metas de la DOE para sistemas de almacenamiento
Tabla 3.5. Trabajos realizados de síntesis de NTCs.
Tabla 3.6. Estudios de almacenamiento de H₂ en NTC.
Tabla 3.7. Trabajos de adsorción de H₂ en MOFs (simulaciones).
Tabla 3.8. Trabajos de simulación de estructuras de MOFs.
Tabla 6.1 Precursores utilizados en la síntesis de los MOFs BTC.
Tabla 6.2. Precursores utilizados en la síntesis de los MOFs MIL-53.
Tabla 7.1 Porcentajes de composición de NTCs EDS.
Tabla 7.2 Comparación de los análisis EDS en NTCs purificados
Tabla 7.3 Áreas específicas de NTCs BTC.
Tabla 7.4 Áreas específicas de NTCs MIL-53.
Tabla 7.5 Adsorciones de H₂ en muestras de NTCs
Tabla 7.6 Intensidades de bandas Raman de NTCs BTC.
Tabla 7.7 Intensidades de bandas Raman de NTCs MIL-53.
Tabla 7.8 Intensidades de bandas Raman en NTC NC purificados
Tabla 7.9 Porcentajes de composición de NTCs NC EDS
Tabla 7.10 Propiedades texturales de los NTC NC purificados
Tabla 7.11 Resultados de estructuras optimizadas con los 3 funcionales planteados.
Tabla 7.12 Valores de energía y parámetros de red para ambas configuraciones de la molécula de H₂.
Tabla 7.13 Energías de adsorción de H₂.
Tabla 8.1 Áreas específicas e H₂ adsorbido de NTCs.
Tabla 8.2 Cantidad de H₂ adsorbido en NTC.
Tabla 8.3 Ubicación de bandas Raman en NTC comerciales.
Tabla 8.4 Ubicación de bandas Raman en NTC sintetizados.

RESUMEN

En este trabajo se plantea la síntesis de nanotubos de carbono (NTC) por el método CVD para el almacenamiento de hidrógeno, utilizando MOFs tipo BTC y MIL-53 con diferentes composiciones de Fe, Ni y Co, éstos fueron utilizados como catalizadores y/o soportes catalíticos, además como fuente primaria de carbono. Los MOFs y NTCs sintetizados se caracterizaron por diferentes técnicas (DRX, FTIR, MEB Área BET y espectroscopia Raman), obteniendo como resultado los patrones y espectros característicos de cada muestra reportados en la literatura. Una vez sintetizados los NTCs, también se incorporaron varias modificaciones al método de síntesis para determinar las condiciones óptimas del crecimiento de los NTCs, con el fin de darles aplicación en el almacenamiento de H₂. Se evaluó la adsorción de H₂ a dos distintas temperaturas (-196.15 y 25°C) para obtener el calor de adsorción. La espectroscopia Raman In situ se utilizó para determinar los sitios óptimos de adsorción en los NTCs. Además como un estudio adicional, se realizó la simulación de la estructura de la MOF Fe-BTC por medio de un estudio computacional así como la adsorción de H₂ en ella.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad la humanidad está consumiendo de manera desmedida los recursos naturales; por lo que, la necesidad de tener nuevas fuentes de energía limpias es indispensable. El hidrógeno es el candidato por excelencia para sustituir a los combustibles de fuentes fósiles, ya que posee un calor de combustión tres veces mayor al de la gasolina; su combustión limpia, que obtiene como subproducto agua y la cero emisión de carbono (1) lo hace idóneo para cubrir las necesidades ambientales que se requieren en la actualidad.

Los sistemas de almacenamiento de H_2 en la actualidad están en función del estado de agregación y resultan ineficientes debido a la falta de versatilidad y alto costo; por lo que, en los últimos años han surgido nanomateriales de elevadas áreas específicas que prometen almacenar al H_2 de forma eficiente y segura, entre estos materiales se encuentran los nanotubos de carbono (NTCs). Los NTCs son estructuras cilíndricas compuestas de carbono, que por sus propiedades potencializan la mejora en el almacenamiento de gases como el hidrógeno. Existen diferentes métodos, fuentes y precursores para la producción de NTCs; sin embargo, el método de deposición química en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés) es el método más usado en la síntesis de NTCs dado que es una tecnología simple y flexible. Con este método se puede descomponer un hidrocarburo gaseoso para tomarlo como fuente de carbono y así obtener a los NTCs; adicionalmente, se necesita un catalizador o soporte catalítico para esta reacción. Las estructuras metal orgánicas denominadas MOFs (por sus siglas en inglés) son catalizadores idóneos para la síntesis de los NTCs, ya que son materiales compuestos de iones metálicos que están interconectados por un ligando orgánico, este último proporcionará una fuente primaria de carbono. En trabajos previos en nuestro grupo se ha demostrado que los materiales metal-orgánicos (MOFs por sus siglas en inglés) son buenos candidatos para el crecimiento de NTCs por el método CVD. A. Lujano observó que los MOFs basados en hierro mostraron el mayor crecimiento de NTCs (2); sin embargo, la cantidad de NTCs que se obtienen aún es baja, por lo cual es importante explorar nuevas condiciones de síntesis y MOFs.

Por ello, en este proyecto se explorarán otros MOFs, así como se determinarán las condiciones óptimas para un mayor crecimiento de NTCs, incrementando de esta manera su capacidad de adsorción de hidrógeno. Finalmente, los sitios óptimos donde la molécula de hidrógeno es adsorbida preferencialmente, serán determinados mediante espectroscopia Raman con reactor de cuarzo a alta presión.

2. Justificación

El hidrógeno es un combustible ideal que puede ser obtenido de fuentes renovables y limpias. Su combustión sólo produce vapor de agua. Un gran número de estudios se han realizado relacionados con su obtención; sin embargo, poco se ha estudiado de su almacenamiento. La baja densidad del hidrógeno gaseoso hace difícil su almacenamiento, dado que para almacenar grandes cantidades de este gas es necesario el uso de grandes volúmenes, lo que hace difícil su manipulación y además debido a las altas presiones que se generan lo hace altamente peligroso. Por ello es necesario el desarrollo de nuevos métodos que permitan almacenar el hidrógeno gaseoso en volúmenes pequeños. Este tipo de almacenamiento puede darse en materiales sólidos como zeolitas, nanotubos de carbono, materiales metal-orgánicos, entre otros. Recientemente, se ha mostrado que los NTCs son buenos candidatos para el almacenamiento de hidrógeno dado que es posible almacenar grandes cantidades de este gas; sin embargo, su obtención aún es muy costosa. Se propone el uso de los MOFs como catalizadores o soportes catalíticos y fuente primaria de carbono, lo cual permitirá obtener NTCs con características texturales, estructurales y morfológicas adecuadas para el almacenamiento de hidrógeno.

3. Antecedentes

3.1 Perspectiva mundial de comercio y ambiente

Debido al acelerado crecimiento del comercio y actividad industrial a raíz de la revolución industrial, el medio ambiente ha sufrido deterioros importantes por el uso desmedido de los recursos naturales; la quema de combustibles fósiles, la tala indiscriminada y el deficiente manejo de desechos sólidos, han contribuido de manera perjudicial al estado del planeta.

Desde el siglo XIX se detectó el efecto invernadero, Joseph Fourier fue el primero en descubrirlo, consideraba que la tierra se mantenía estable térmicamente por que la atmósfera retenía el calor como si estuviera debajo de un cristal (como un invernadero), no fue hasta los años 70s y 80s que se obtuvo suficiente evidencia de que el efecto invernadero causaba el aumento de la temperatura global. John Tyndall en 1859 descubrió que el CO₂, el metano (CH₄) y el vapor de agua impiden el paso de la radiación infrarroja, de modo que, permiten la acumulación de calor en la atmósfera. En 1905 August Arrhenius, planteó que la quema de combustibles fósiles incrementaría la temperatura del planeta, siendo el principal actor de este fenómeno el CO₂, el cual es producto de su combustión (3). La generación de CO₂ se ha incrementado de manera sustancial en las últimas décadas debido al aumento en la demanda de energía y en consecuencia, el efecto invernadero también se ha incrementado.

En 2016, la concentración promedio de CO₂ (403 ppm) fue aproximadamente 40% más elevada que a mediados del siglo XIX, con un crecimiento promedio de 2 ppm/año en los últimos diez años. También se han registrado aumentos significativos en los niveles de metano y óxido nitroso (N₂O) (4).

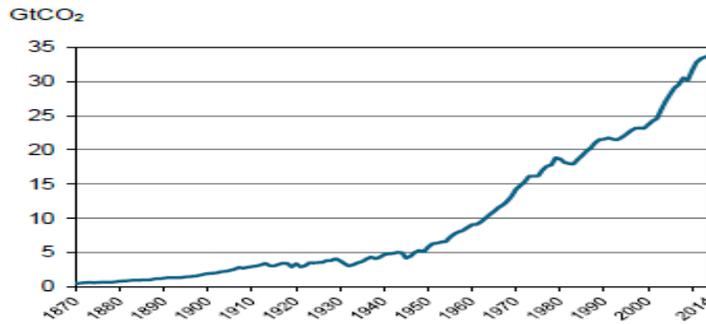


Fig. 3.1 Generación mundial de CO₂ en GT aproximadamente desde el inicio de la revolución industrial (4).

3.2 Hidrógeno

En la actualidad, la producción de energía se está viendo rebasada por la demanda de ésta misma, debido al incremento de la población y una mejor calidad de vida. La combustión desmedida de las fuentes fósiles como el petróleo y el carbón no satisfacen los requerimientos ambientales que en la actualidad se deben de cumplir; por ende, la generación de energías limpias es indispensable para conservar el equilibrio del ecosistema global y detener los cambios climáticos que afectan al planeta. El hidrógeno, se ha convertido en el candidato más prometedor para la sustitución de los combustibles a base de carbono que actualmente están en el mercado mundial. A pesar de que el hidrógeno puede suministrar la demanda energética de todos los vehículos automotores del mundo (1), con su alto calor de combustión, 572 kJ/mol (tres veces mayor que el de la gasolina) (1), se tiene el inconveniente de que no existe un sistema de almacenamiento fiable y rentable a bordo de los vehículos.

El hidrógeno no es una fuente primaria de energía ya que no existe libremente en la naturaleza (5), a pesar de que es el elemento más abundante en el universo, y solo es un portador de energía, por lo tanto tiene que ser producido (6). Cabe recalcar que el H₂ posee un carácter limpio y no contaminante cuando se usa como combustible, esto dependerá de la materia prima que se utilice para obtenerlo, del proceso y del origen de la energía requerida (7).

El hidrógeno es un gas incoloro, inodoro, insípido, altamente inflamable, el cual es mucho más ligero que el aire. Es un gas diatómico y es el típico caso que presenta enlace covalente. La tabla 3.1 enlista las propiedades físicas del H₂.

Tabla 3.1 Propiedades físicas del H₂

Propiedad	Valor	Observaciones
T ebullición	20.384 K (-252.8 °C)	101.325 kPa (8)
T fusión	13.95 K (-259.2 °C)	7.075 kPa (9)
T inflamación	255 K (-18.15 °C)	(9)
T autoignición	844.3 K (571.2 °C)	(9)
T crítica	32.97 K (-240.18 °C)	(8)
densidad (g)	0.08235 kg/m ³	101.325 kPa; 15°C (8)
densidad (l)	70.849 kg/ m ³	101.325 kPa; -252.8 °C (8)
solubilidad en agua	0.0182 cm ³ / 1 cm ³	101.325 kPa; 20 °C (9)
Volumen esp.	11.983 m ³ /kg	101.3258 kPa; 25 °C (8)
Cp (g)	0.0288 kJ/(mol K)	101.325 kPa; 25 °C (9)
Cv (g)	0.0205 kJ/(mol K)	101.325 kPa; 25 °C (9)
Viscosidad (g)	8.3969E-05 Poise	101.325 kPa; 15°C (9)
Calor latente de fusión	58.089 kJ/kg	101.325 kPa; -259.2 °C (9)
Calor latente de v	448.69 kJ/kg	101.325 kPa; -252.8 °C (9)
P c	1296 kPa	(9)
densidad c	31.263 kg/ m ³	(9)

Debido a sus características, posee una alta densidad energética en base másica (120 MJ/kg) comparada con el gas natural (50 MJ/kg) y la nafta (48 MJ/kg) en cambio su densidad energética en base volumétrica (10.37 MJ/Nm³) es baja comparada contra el

gas natural (39 MJ/Nm³) (6). En la tabla 3.2 se observa una comparación de las densidades energéticas de diversos combustibles.

Tabla 3.2 Densidad energética del H₂ en estados de agregación y diversos combustibles (modificada de (10))

	Energía almacenada			
	Densidad (kg/m ³)	Volumen (kWh/m ³)	Volumen (kWh/Nm ³)	Masa (kWh/kg)
H ₂ líquido (100 KPa; -252,8°C)	70.71	2375	3	33.59
H ₂ gas (30000 KPa; 25°C)	20.55	690		
H ₂ gas (70000 KPa; 25°C)	47.96	1611		
Gas natural (100 KPa; 25°C)	0.65	9.1	10	13.93
Butano líquido (25°C)	550	7000	33	12.73
Gasolina	750	9.27	-----	12.36

La energía que proporciona el H₂ es mayor comparada con otros combustibles, dependiendo de su estado de agregación. Para licuar el H₂ tiene que ser por debajo de -240.18 °C y este proceso consume aproximadamente el 40% de la energía que será generada (1), sin considerar las grandes pérdidas que se tienen debido a la diferencia de temperaturas con el ambiente. En el caso del estado gaseoso se logra una menor densidad y contenerlos en recipientes a presiones altas, resulta poco práctico en aplicaciones móviles; además, los contenedores deben de ser de un grosor considerable para soportar la presión y evitar la difusión del gas por las paredes.

3.2.1 Métodos de producción de hidrógeno

Como ya se ha mencionado el hidrógeno no es un recurso energético, ya que tiene que ser producido a partir de diferentes métodos y empleando diversas fuentes de energía, los métodos son muy variados. En la producción es de vital importancia el balance económico y energético porque en estos dos aspectos radica la

sustentabilidad del proyecto; el tercer aspecto a considerarse es el almacenamiento, el H_2 es un elemento muy ligero y se deben tener en cuenta los costos de dicho almacenamiento. El H_2 puede obtenerse de la ruptura de la molécula de H_2O por acción de la electricidad (electrólisis), el calor (termólisis), la luz solar (fotoelectrólisis) y la acción biológica (biofotólisis) (11). Para clasificar los métodos de producción de H_2 , éstos se distinguen por su fuente y tecnología.

Tabla 3.3 Fuentes y tecnologías para la producción de H_2 , ■ representa la fuente que requiere de cierta tecnología. La letra C indica que requiere captura de CO_2 (12).

Fuentes y tecnologías		Agua					Sólidos			
		Electrólisis y medio ambiente	Electrólisis de alta temperatura	Ciclos termoquímicos	Reducción de óxidos metálicos	Biofotólisis	Fotoelectrólisis	Reformado, pirólisis y gasificación	Plasma	Fermentación
Renovables	Eólica	■								
	Biomasa						C	C	C	
	Solar térmica con concentración		■	■	■			■		
	Solar FV	■								
	Luz solar					■	■			
Fósiles	Combustibles fósiles						C			
Nuclear	Nuclear Gen II y III	■								
	Nuclear Gen IV		■	■	■			C		

a) Energía solar y eólica

Los sistemas de electrólisis del agua se espera que sean uno de los medios principales para producir H_2 a gran escala. La electrólisis es muy adaptable para la conversión de energía solar, ésta se puede lograr indirectamente a través de energía de baja tensión o por la fotoelectrólisis, el requerimiento mínimo para llevar a cabo este proceso es de 1.229 V. (13). La electrólisis del agua es la descomposición de su molécula en hidrógeno y oxígeno. Se aplica un potencial para causar reacciones electroquímicas entre dos electrodos (12). Cuando la fuente de energía disponible es renovable (solar o eólica), entonces puede ser H_2 producido sin la generación de contaminantes (14).

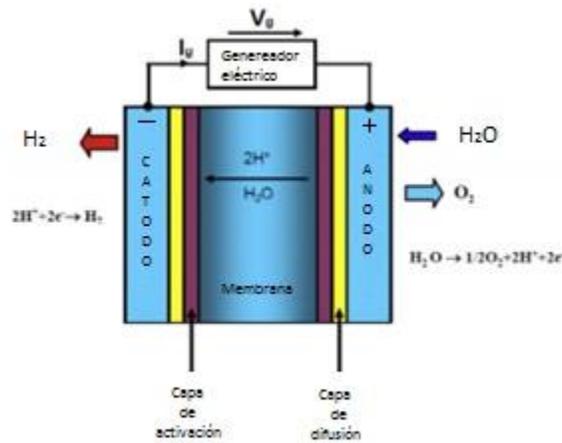


Fig. 3.2 Principio fundamental de la electrólisis del agua (modificado de (14))

b) Biomasa

La biomasa se puede obtener de forma abundante ya que principalmente son residuos tales como: residuos de la industria alimenticia, agrícolas, orgánicos, sólidos urbanos y los subproductos de las biorrefinerías. Entre los métodos para producir H_2 a partir de la biomasa se encuentran la gasificación de la biomasa, la pirólisis y el reformado con vapor (15).

c) Combustibles fósiles

La producción de H_2 a partir de hidrocarburos es una tecnología desarrollada a través de los años y actualmente es la responsable de la mayoría de la generación de H_2 a nivel mundial (7). Los principales métodos son el reformado de hidrocarburos y la pirólisis con los cuales hacen frente a la actual demanda ya que hasta la fecha el H_2 producido proviene del gas natural (48%), el 30% lo aportan los aceites pesados y naftas y con un 18% el carbón (16).

El reformado de hidrocarburos de manera general, transforma la materia prima a H_2 . El reformado con vapor (SR por sus siglas en inglés), consiste en la conversión del hidrocarburo y vapor de agua a H_2 y óxidos de carbón (16).

3.2.2 Métodos de almacenamiento de H₂

El almacenamiento de H₂ es el reto más importante para ser usado como combustible en diferentes ámbitos como en automóviles, viviendas e industrias. Sin embargo, hasta el momento no se tiene un sistema fiable y rentable para su uso energético. Este proceso, dependiendo de su estado de agregación, tiene sus respectivas complicaciones dadas sus propiedades y características (gas, líquido o sólido).

La molécula de H₂ se presenta en diferentes formas dependiendo de la presión y temperatura y se representan en el diagrama de fases del H₂ de la figura 3.3 (5)

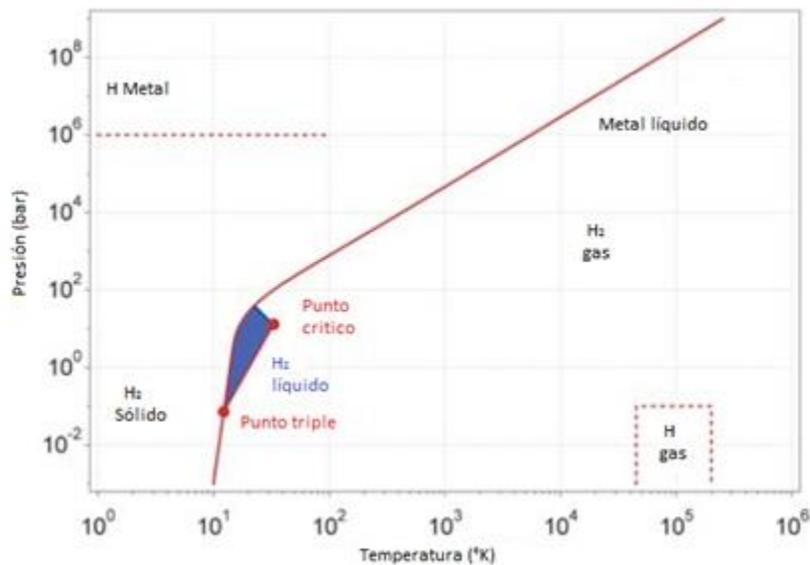


Fig. 3.3 Diagrama de fases de H₂ (5).

El hidrógeno a bajas temperaturas (-262 °C) es un sólido, con una densidad de 70.6 Kg/m³ y es un gas a temperaturas más altas (0°C y 1 atm) con una densidad de 0.089886 kg/m³ (5). Con estos datos se puede establecer que los métodos de almacenamiento están en función de su estado de agregación y está descrita por la ecuación de Van der Waals (5).

$$p(V) = \frac{nRT}{V-nb} - a \cdot \frac{n^2}{V^2} \quad \text{Ec.1}$$

Donde: p = presión del gas, V = volumen, T = temperatura absoluta, R = constante universal de los gases (8.314 J/K mol), a = interacción dipolo o constante de repulsión ($2.476 \times 10^{-2} \text{ m}^6 \cdot \text{Pa/mol}^2$) y b = volumen ocupado por las moléculas de H_2 (2.661 mol/m^3).

El almacenamiento de H_2 , como ya se ha mencionado resulta difícil debido a sus propiedades físicas (tabla 3.1), a modo de ejemplificar las dificultades existentes se tiene que 5 kg de H_2 gas a 273.15 K y 101.325 kPa ocupa un volumen aproximado de 55 m^3 mientras que en estado líquido a 20.39 K ocupa un volumen de 0.07 m^3 (17). En ambos casos, un volumen tan grande y una temperatura tan baja, resulta inviable en casi cualquier tipo de aplicación, sobre todo para aplicaciones móviles, por lo tanto, se han desarrollado diferentes métodos y procesos para su almacenamiento.

3.2.2.1 Gas comprimido

El almacenamiento de H_2 en fase gas se realiza a altas presiones en cilindros voluminosos y pesados debido a los materiales con los que están contruidos. El acero de alta calidad y el aluminio pueden soportar presiones de 1100 MPa y 50 MPa respectivamente (5).



Fig. 3.4 Tanques de almacenamiento de H_2 gas.

Los valores de presión varían desde los 1.38 MPa en contenedores cilíndricos para uso de laboratorios, 20 MPa , consumiendo el 10% de la energía contenida (5), (7); en equipos avanzados logran entre 70 y 80 MPa con el 15% de consumo de energía contenida y densidades menores a 40 kg/m^3 (7).

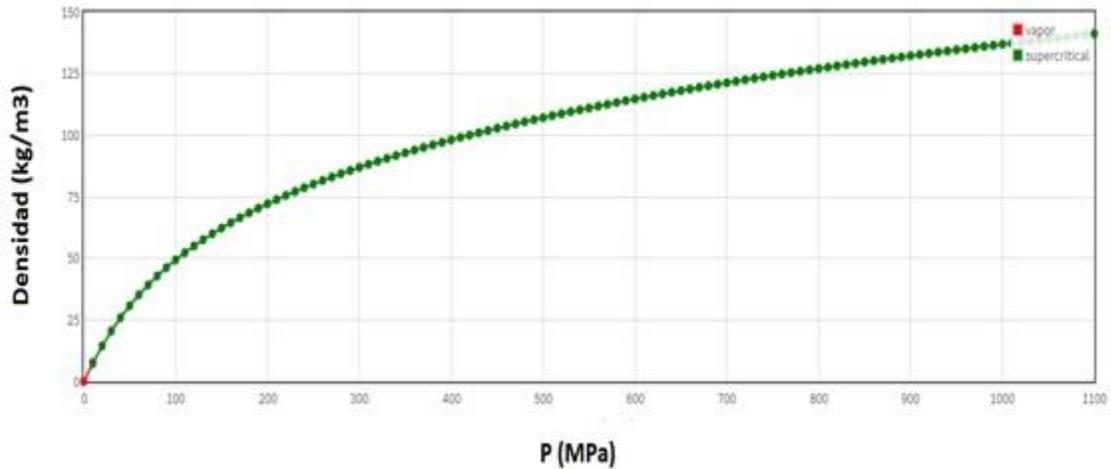


Fig. 3.5 Densidad de H₂ a 25°C (18)

- *Depósitos subterráneos*: Existen depósitos subterráneos de varios millones de Nm³ a presiones de 3 y 6 MPa (cavernas y pozos de gas natural agotados) (19). Algunos operan en la actualidad almacenando gas natural en depósitos subterráneos construidos en formaciones de sal que es lo ideal, ya que poseen una resistencia moderadamente alta y fluye plásticamente sellando fracturas que se convertirían en rutas de fuga del gas (20).



Fig. 3.6 Sistemas de almacenamiento subterráneo en formaciones de sal (izquierda), minas abandonadas (centro) y rocas porosas (derecha) (20).

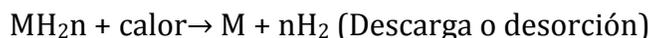
3.2.2.2 Hidrógeno líquido

Al almacenar el H₂ en estado líquido, se logra aumentar la masa con respecto a su volumen, esto se logra con el proceso de licuefacción y es debido a que la temperatura logra descender a menos de 32.97 K (T_c), sin importar la presión a la cual se lleve el proceso. Debido al gradiente de temperatura con respecto al ambiente presenta

pérdidas por evaporación, en particular en periodos prolongados de almacenamiento (6). La temperatura de almacenamiento en contenedores criogénicos es de $-252\text{ }^{\circ}\text{C}$ a P ambiente y su densidad es de 70.8 kg/m^3 ligeramente superior a la del estado sólido 70.6 kg/m^3 (5), el proceso consume el 40 y 30 % de la energía contenida (21). La licuefacción es posible cuando las fuerzas de interacción tipo Van der Waals y cuadrupolo-cuadrupolo superan la energía térmica (kT) y con este hecho se pueden almacenar en recipientes con densidades relativamente altas (1). Uno de los desafíos para este método es aumentar la eficiencia en el proceso y la optimización de contenedores aislantes que eviten la evaporación del gas (20).

3.2.2.3 Hidruros metálicos

Son compuestos binarios o diatómicos formados por hidrógeno y un metal. En estos compuestos, el hidrógeno siempre tiene valencia -1 (20). El proceso consiste en la formación de enlaces covalentes reversibles de metales y aleaciones cuando reaccionan con H_2 , los metales del grupo V (metales de transición) son los más adecuados por su capacidad de almacenamiento, periodos de tiempo prolongados y precio, siendo la forma más segura de almacenarlo (19). El proceso consiste en reacciones químicas establecidas por un proceso de carga del hidruro y otro de descarga (absorción y desorción), para la primera se necesita reducir la temperatura del hidruro para favorecer la carga, (los átomos de H_2 se disocian y se alojan en huecos octaédricos, tetraédricos o en una combinación de ambos incorporándose a la red atómica del medio); por el contrario, la descarga de hidrógeno necesita calentar el hidruro (150 y 300°C) y las presiones se sitúan entre 3 y 6 MPa y 0.07 y 12 MPa para la adsorción y la desorción respectivamente (10), estos sistemas están limitados por barreras cinéticas para la deshidrogenación y rehidrogenación en estado sólido (22), a pesar de que son materiales que pueden almacenar cantidades considerables de hidrógeno tienen el inconveniente de que para la desorción necesitan de calentamiento para romper el enlace covalente que une al H_2 y el metal además de que el proceso no es totalmente reversible ya que no se desorbe el 100% de H_2 contenido en el hidruro. Actualmente el hidruro LiBH_4 posee el record de almacenamiento de H_2 con un 18% en peso en su estructura y desorbe el 13.5% (22).



Donde M representa el metal o aleación y n es el número de moléculas de H₂.

3.2.2.4 Sólidos porosos

En los últimos años se ha planteado que la adsorción de H₂ en materiales porosos puede ser una forma sencilla y segura de almacenamiento, ya que la ventaja que se tiene con esta técnica es que las presiones de almacenamiento son drásticamente menores (21) (10). El departamento de energía de los Estados Unidos (DOE, por sus siglas en inglés) tiene como metas alcanzar 6 y 9 % en masa (relación de H₂ adsorbido en peso de material poroso) y densidades de 0.045 y 0.081 g/m³ para el año 2010 y 2015 respectivamente. En la siguiente tabla se muestran otros parámetros de las expectativas que se tienen para estos materiales por la DOE (1), (21).

Tabla 3.4 Metas de la DOE para sistemas de almacenamiento (1)

Parámetro	2010	2015
Energía disponible (kWh/kg)	2	3
Cap. Gravimétrica (% en peso)	6	9
Densidad Volumétrica (kg/m ³)	60	80
Costo (USD/kWh)	4	2
Ciclo de Vida	1000	1500
Tiempo de Recarga (kg H ₂ /min)	1.5	2
Temperatura de Operación (K)	242/323	233/333

La técnica es similar a la compresión de H₂ gas, salvo que en el depósito se tiene material poroso, esta característica añade peso al tanque pero se compensa al almacenar una cantidad mayor de H₂. El valor de la densidad de H₂ adsorbido, se estima entre las densidades que se tienen en diferentes sistemas; H₂ comprimido a 30, 10 MPa y en LH₂ a 77, 175 K que es aproximadamente de 0.025 y 0.008 g/m³ respectivamente (19).

Este proceso de almacenamiento se produce por la interacción del H₂ (en forma molecular) y la superficie de los materiales, produciendo condensación capilar en los poros del material, ésta se favorece al tener condiciones súper críticas (5) (ver figura 3.3) las cuales con llevan a tener dificultades técnicas para mantener dichas condiciones.

Entre los materiales porosos que se han estudiado hasta el momento se encuentran los siguientes: nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, carbones activados, hidruros metálicos y muy recientemente materiales metal-orgánicos.

a) Nanotubos de carbono (NTC)

Estos materiales compuestos de una hoja de grafeno en forma de cilindro, causaron mucho revuelo desde su descubrimiento. En 1997 Dillon realizo el primer trabajo de almacenamiento de hidrógeno en nanotubos de carbono de pared simple (NTCPS), en su investigación los menciona como materiales porosos que pueden adsorber grandes cantidades de gases debido a la densidad mayor que presenta el adsorbato dentro de los poros del adsorbente, consecuencia del potencial de atracción de las paredes de los poros (23). Los NTCs son altamente polarizables y capaces de adsorber moléculas dipolares, cálculos realizados con funcionales de la densidad local en moléculas de HF dentro de un tubo de longitud finita demuestran este hecho (24). El interior de los NTCs, corresponde a un espacio hueco, de modo que un conjunto de nanotubos constituye una estructura de tubos cilíndricos con una distribución de tamaños aparentemente controlable; en general, las características de la superficie de los NTCs resultan de mucho interés para la mejora del almacenamiento de H₂ (25).

b) Nanofibras de carbono (NFC)

Son una clase de materiales de carbono prometedores en distintas aplicaciones como lo son la catálisis, soportes de catalizadores, fabricación de nanocompositos, materiales adsorbentes de gases etc. Debido a sus propiedades, mecánicas, electrónicas y químicas, estas nanoestructuras de carbono ofrecen la gran promesa de mejorar las aplicaciones ya mencionadas (26). Las NFC poseen la capacidad de

adsorber grandes cantidades de H₂ (27) (28). Las presiones que se utilizan para el proceso de adsorción de H₂ en las nanofibras se encuentran en el intervalo de 12160-13172 MPa, a temperatura ambiente. El H₂ se incorpora entre los planos de la nanofibra y se adsorbe en la misma (26). Las fibras como todos los materiales adsorbentes deben de tener tratamientos para remover las impurezas y gases quimisorbidos que puedan estar presentes.

c) Enrejados metal-orgánicos (MOFs)

Denominados enrejados metal-orgánicos (MOF, por sus siglas en inglés), son materiales nanoporosos que se sintetizan a partir de moléculas orgánicas e iones metálicos, forman poros bien definidos, áreas específicas de gran tamaño, con las cuales demuestran ser materiales que pueden almacenar gases, la gran ventaja de los MOFs es la posibilidad de diseñarlos con geometrías de poros y grupos funcionales optimizados para el almacenamiento de H₂ (vacíos potenciales) (29).

d) Carbones activados (CA)

Los carbones activados (CA) son materiales microporosos sin una estructura ordenada. Con este término se le denomina a la serie de materiales carbonosos que exhiben una amplia porosidad y una elevada superficie interna (11). En general se acepta que su estructura se compone de hojas de compuestos aromáticos y de tiras, a menudo se dice que se asemeja a una mezcla de virutas de madera y papel arrugado con huecos variables de dimensiones moleculares como los microporosos (30). Estos materiales microporosos pueden ser considerados, al menos localmente, como en forma de ranura. Los carbones activados se han utilizado como adsorbentes en un sin número de aplicaciones, principalmente debido a su alta capacidad de adsorción y su bajo costo. Su microporosidad se crea por la eliminación de los átomos de carbono a través de un proceso de activación. La fabricación de CA puede ser de varios precursores como lo es el origen vegetal (madera, aceite, conchas, frutas de hueso y semillas de plantas y frutas) o varios tipos de materiales de carbón o poliméricos.

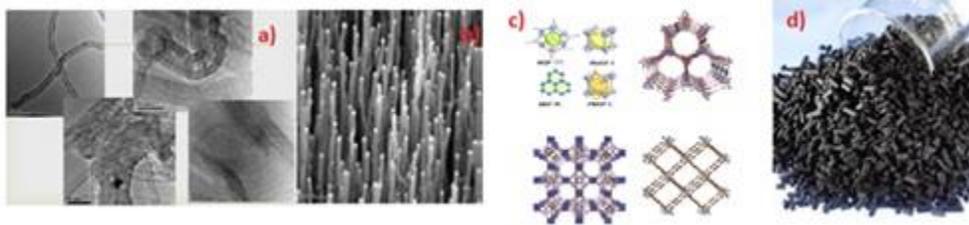


Fig. 3.7 Tipos de materiales adsorbentes en los cuales se almacena H₂.

3.2.3 Fisisorción y quimisorción de H₂

En la sección anterior se describieron los principales materiales porosos que por sus resultados e importancia científica han sobresalido en las aplicaciones que se destinan para almacenamiento de H₂. Se menciona que a diferencia de los métodos convencionales de almacenamiento (gas comprimido y licuefacción) que se tienen en un depósito que contiene al gas o el líquido según sea el caso; en estos métodos se tiene un soporte en el cual se adhiere el gas en su estructura o forma parte de la misma estructura del soporte, de tal forma que se tienen fenómenos a los cuales se les atribuye la adsorción de H₂

3.2.3.1 Fisisorción

Es un proceso físico llamado adsorción que ocurre cuando una sustancia (adsorbato) se deposita o acumula sobre una superficie sólida (adsorbente) y ésta se da entre dos fases formando una monocapa o diversas capas, siendo de vital importancia el papel que juegan la superficie del material (poros) y el gas adsorbido (31). Este proceso se lleva a cabo por fuerzas intermoleculares débiles de tipo Van der Waals (dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido o fuerzas de dispersión de London entre otras) (1), favorecido a temperaturas bajas y calores de adsorción bajos entre 1 y 7 kJ/mol. Al proceso inverso se le llama desorción.

3.2.3.2 Quimisorción

En la quimisorción, las partículas de gas interactúan con los átomos superficiales del adsorbente formando un enlace químico, típicamente de carácter covalente (32). Como ya se había mencionado en el apartado de hidruros metálicos, en estos materiales el hidrógeno se quimisorbe y forma parte de la red atómica, esto quiere

decir que existe compartición de electrones entre el adsorbato y la superficie sólida formando compuestos sobre la superficie. Esto ocurre en sitios o centros activos formando una sola capa, sus calores de absorción están en el rango de 40-800 kJ/mol (31), este proceso normalmente es irreversible dado que los calores de adsorción son mayores además, que es un proceso activado, lo cual indica que se ve favorecido por el aumento de la temperatura (33) al contrario de la fisisorción, este proceso también llamado adsorción es irreversible, pero se puede desorber gracias al rompimiento de enlaces por medio de la incorporación de calor.

3.2.4 Calor de adsorción

El calor de adsorción (ΔH°_{ads}) se considera un parámetro muy importante que se toma en cuenta para comprobar qué tan apto puede ser un material para considerarlo un adsorbente, puesto que este calor, es la energía liberada en el proceso de adsorción que determina si la molécula del adsorbato pueda permanecer como especie adsorbida a una temperatura dada (1).

Un método para calcular el calor de adsorción (ΔH°_{ads}) que se distingue por su simplicidad, está descrito por la isoterma de Langmuir a través de la siguiente ecuación.

$$n = K P n_m / (1 + K P) \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:

n = cantidad adsorbida a una presión P , n_m es la cantidad adsorbida a $P = \infty$, y K es una constante. Bathia y Myers han supuesto que el proceso de adsorción-desorción tiene lugar bajo condiciones isotérmicas entre dos presiones P_1 y P_2 . (34).

En este método el valor de ΔH° representa al calor de adsorción promedio o integral entre P_1 y P_2 por lo tanto su valor absoluto es igual al calor isostérico.

También se puede calcular ΔH° con el método isostérico, empleando isotermas de adsorción a dos temperaturas aplicando la ecuación de Clausius-Clapeyron (35).

$$\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = \frac{\Delta H_{ads}}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \quad \text{Ec. 3}$$

3.3 Nanotubos de carbono

El carbono es un elemento único, ya que por sus propiedades fue capaz de reunir las condiciones necesarias para la aparición de la vida sobre la tierra. Sus orbitales atómicos poseen la capacidad de tener diferentes estados de hibridación (sp^3 , sp^2 y sp) lo que confiere que formen una amplia variedad de alótropos, resulta sorprendente que hace 30 años sólo se conocieran por la comunidad científica dos tipos de alótropos del carbono, como son el diamante con hibridación en sus átomos sp^3 y el grafito con hibridación sp^2 (36).



Fig. 3.8 Formas alotrópicas del carbono. Carbono (izquierda) grafito (derecha) diamante.

El descubrimiento de los fullerenos (tercer alótropo del carbono) en 1985 por Kroto y col. les valió en 1996 el Premio Nobel de Química. Fue un hallazgo de suma importancia, ya que cambió el conocimiento que se tenía del carbono hasta ese momento (37). Los fullerenos poseen estructuras esféricas huecas formadas solamente por átomos de carbono, estos materiales lograron convertirse en compuestos químicos manejables y químicamente modificables gracias al método puesto a punto (36), en consecuencia pueden ser dopados con átomos de metales (metalofullerenos) y diferentes tipos de radicales obteniendo infinidad de moléculas (25).

En año del 2010, Gueim A. y Novosiól K. recibieron el premio Nobel por el descubrimiento del grafeno, descrito como una capa de átomos de carbono densamente empaquetado en una estructura de anillo de benceno, el grafeno es muy

utilizado para referirse o describir a otros materiales como NTC y fullerenos (38). Por lo tanto este término se utilizara para la descripción de los NTC.

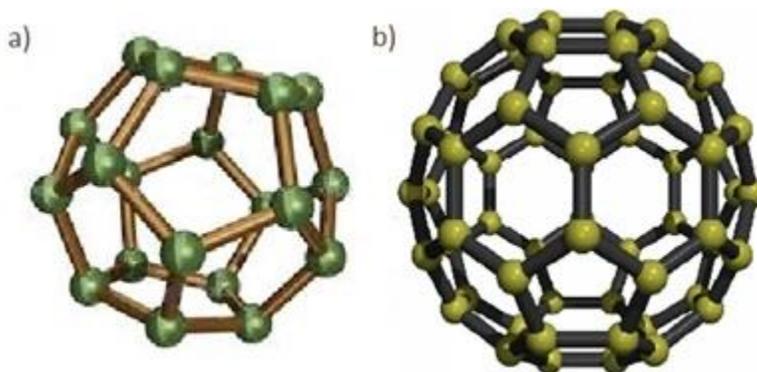


Fig. 3.9 Estructuras de fullerenos, a) C_{20} , modificado de (39), b) C_{60} (40).

En 1991, Sumio Iijima descubre formalmente a los nanotubos (cuarto alótropo del carbono) (41) y los define como una forma particular de los fullerenos, los cuales son moléculas de forma cilíndrica de una o varias hojas de átomos de carbono (grafeno) con diámetros que van de uno a varias decenas de nanómetros y longitudes de cientos de nanómetros incluso alcanzando varias micras. En su trabajo, Iijima reporta tubos concéntricos a los cuales denominó nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs, por sus siglas en inglés) éstos asombraron a la comunidad científica por sus propiedades sorprendentes de resistencia mecánica, alta conductividad térmica y superconductividad y propiedades semiconductoras (42). Dos años más tarde en 1993, Sumio Iijima reporta la síntesis de nanotubos de carbono de una sola pared (SWCNTs, por sus siglas en inglés) (43).

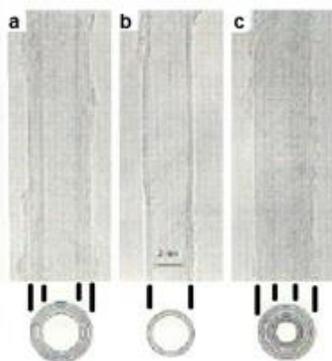


Fig. 3.10 Micrografías de Iijima (TEM) a) $N=5$, $d_0=67 \text{ \AA}$, b) $N=2$, $d_0=55 \text{ \AA}$, c) $N=7$ $d_0=67 \text{ \AA}$ [22].

La primera evidencia de los NTCs se tiene reportada en la revista *Journal of Physical Chemistry* de origen ruso desde el año 1952, que debido a la barrera del idioma complicó su divulgación. En 1958 Hillert y Lang por medio de la difracción de electrones, describieron la forma concéntrica de los nanotubos de carbono, la discusión de estas pruebas se prolongó hasta los años 70s cuando Agnès Oberlin y su grupo de colaboradores en 1976, mostraron una micrografía obtenida por microscopia electrónica de transmisión con suficiente resolución (MET por sus siglas en español) de un NTC, en ella se muestra que el diámetro es aproximadamente de 5 nm. Sumio Iijima no ganó el premio Nobel como sus colegas descubridores de fullerenos y grafenos, pero recibió en 2008 el Premio Príncipe de Asturias de Investigación Científica y Técnica por su no-descubrimiento (44).

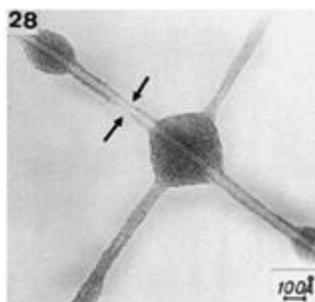


Fig. 3.11 Micrografía de TEM realizada por Oberlin et al., en 1976 (44)

Los NTCs son moléculas cilíndricas conformadas por átomos de carbono en un arreglo hexagonal, siendo así, cada átomo de carbono tiene tres carbonos unidos por un enlace covalente (enlace σ) el cual debido a su fuerte naturaleza, aporta las propiedades mecánicas tan asombrosas a las cuales son acreedores. Esta estructura se debe al proceso de hibridación sp^2 , que consiste en la combinación de un orbital “s” y dos orbitales “p”, para forman tres orbitales híbridos sp^2 a 120° entre sí dentro del plano, fuera del plano presenta enlaces π puros que son relativamente débiles y contribuyen a la interacción de las capas de los nanotubos de carbono multicapa (NTCPM, por sus siglas en español), entre las múltiples agrupaciones de nanotubos de carbono de pared simple (NTCPS, por sus siglas en español) y entre otras moléculas. Dado que la estructura de los NTC, no es plana (es cilíndrica) la hibridación de los

átomos no es completamente sp^2 , ya que se re-hibrida y tiene una combinación de enlaces π y σ (45)

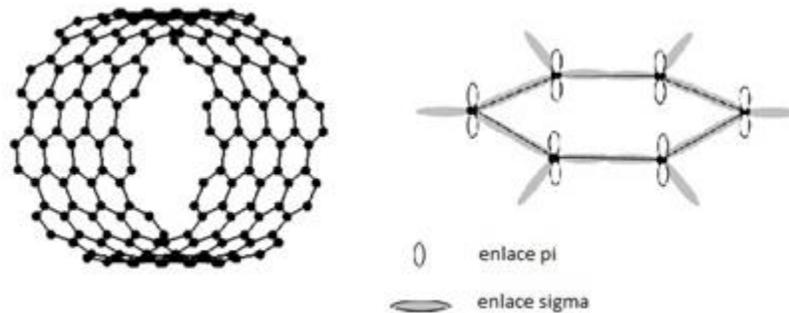


Fig. 3.12 Sección transversal de un NTC (izquierda), estructura de la unión hexagonal básica del grafeno.

3.3.1 Tipos de nanotubos de carbono

Como ya se mencionó, los primeros indicios de NTCs se registraron en los años 50s, pero las limitaciones en la tecnología de microscopía electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET) dificultaban la caracterización, por ende la incertidumbre de estos materiales era latente, no fue hasta los años 70s que se obtuvo una micrografía clara de ellos, en ella se observan los filamentos de lo que podría ser un nanotubo de carbono de paredes múltiples. Los NTCs no tuvieron un progreso significativo ya que en primera instancia se quería erradicar su formación en procesos de la industria del carbón y acero, por ese motivo se estudiaba la formación de los NTCs, y segundo por el interés tardío de la comunidad de físicos que no conocían la literatura previa que se tenía hecha por los químicos (46) (7).

3.3.1.1 Nanotubos de pared simple (NTCPS)

Los nanotubos de pared simple NTCPS (SWCNTs por sus siglas en inglés) presentan enlaces similares a los de una hoja de grafeno, salvo que los nanotubos son de una sola hoja de grafeno enrollada en diferentes orientaciones que dan como resultado nanotubos con diferente helicidad (zigzag, armchair y quiral). Pueden tener extremos cerrados como los fullerenos o abiertos, existe un parámetro geométrico asociado a este proceso llamado vector quiral (de enrollamiento), r , que conecta dos puntos

crystalográficos equivalentes en la red bidimensional el cual se puede expresar como una combinación lineal entre los vectores base de la red (a y b). (25) (42) (47).

$$r = na + mb; \quad n \text{ y } m \in Z$$

Ec. 4

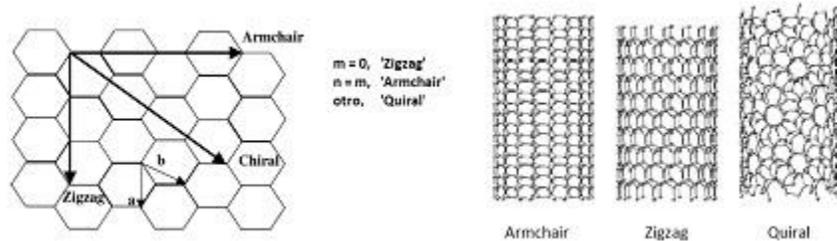


Fig. 3.13 Definición del vector de enrollamiento como combinaciones lineales de los vectores base a y b (izquierda) y representación de los tipos de nanotubos según su helicidad (45).

Se sugiere que los nanotubos armchair y zigzag son rectos mientras que los quirales son retorcidos con diámetros que varían entre 0.71 – 3 nm (25). Aunque se puede variar el diámetro según el método de síntesis, Kusuba y Tsunawaki reportan diámetros de 20 nm (por TEM) con el método de vaporización (ablación) láser y analizando con espectroscopia Raman calculan un diámetro promedio en el intervalo de 1.2-1.7 nm (48). La variación de los diámetros está en función del espesor de la película metálica depositada (47) entre otros estudios con la técnica de ablación láser reportan diámetros el intervalo de 5-8 nm y 20-80 nm (49).

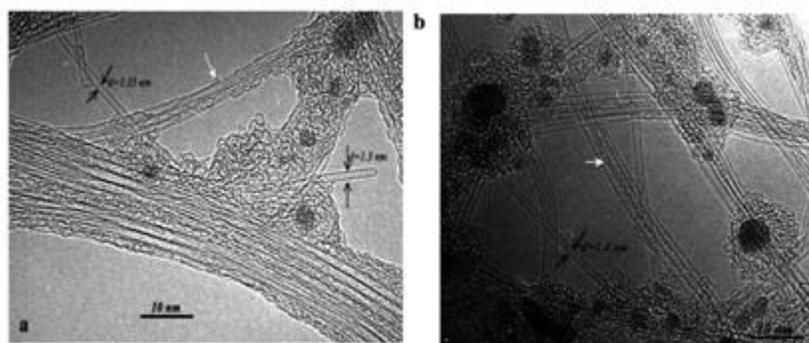


Fig. 3.14 NTCPS sintetizados por PLV con diámetros uniformes de 1.3 nm (50).

3.3.1.2 Nanotubos de pared múltiple (NTCPM)

Nanotubos de pared múltiple NTCPM (MWCNTs, por sus siglas en inglés) fueron reportados por Iijima en 1991 mientras experimentaba con la producción de

fullerenos mediante el método de descarga por arco (37), su característica principal es estar formado por dos o más hojas de átomos de carbono (hasta 50 hojas de grafeno) en forma cilíndrica y alineadas de forma paralela al eje longitudinal del cilindro (concéntricas), poseen un diámetro interno entre 2–10 nm y diámetros exteriores entre 15 - 30 nm y la distancia entre las capas es de 0.34 nm y entre ellas interactúa el enlace π que es perpendicular al plano del grafeno (25) (42) (47).

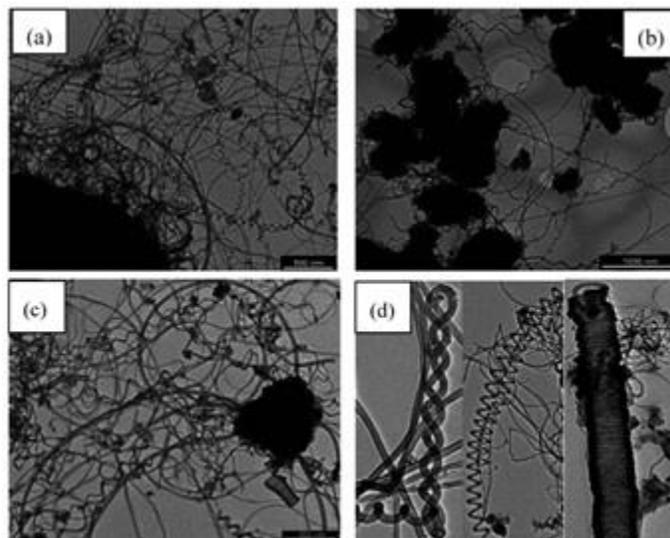


Fig. 3.15 Imágenes TEM de NTCPM en espiral sintetizados con C_2H_2 a 700 °C. (a) catalizador de Co/SiO_2 (b) NTC catalizador de $Co-Pr/SiO_2$, (c) NTC en Co/SiO_2 (d) Diferentes tipos de NTCPM en espiral (51).

3.3.2 Métodos de síntesis de los NTCs

Existen varios métodos por los cuales los NTCs pueden ser producidos. Durante los primeros años de investigación de los NTCs se centró en la síntesis, varias técnicas fueron probadas, las tres principales que se destacan por sus resultados son: descarga de arco eléctrico, la ablación (vaporización) láser (PLV, por sus siglas en inglés) y deposición química en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés), esta última es la que llama en especial la atención.

3.3.2.1 Descarga de arco eléctrico

Es la técnica más común y antigua que se utiliza para la producción de NTCs (Figura 1.10). El método consiste en una cámara hermética a presiones que varían entre 30-600 torr en flujo de gas inerte (He y N_2) (42) (46); enseguida, se hace pasar una

corriente eléctrica entre 50-150 Ampere sobre dos electrodos de grafito de alta pureza independientes, que se irán acercando hasta 1 mm de distancia, provocando que los electrodos alcancen la temperaturas entre 2000 y 3000 °C y sublimen el carbono del ánodo. El ánodo es de forma cilíndrica hueca y es donde se introducen metales de transición tales como el Co, Fe o Ni que actúan como catalizadores, el tiempo de reacción va desde los 30 segundos a los 10 minutos y los diversos productos quedan sobre las paredes de la cámara (46).

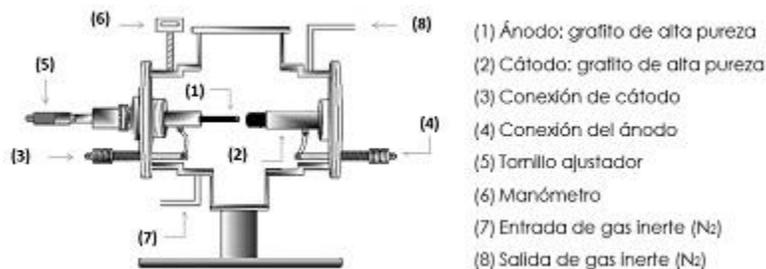


Fig. 3.16 Esquema del método por arco eléctrico (46).

3.3.2.2 Vaporización de impulsos láser (PLV)

Es un método nuevo y al igual que en el método de arco eléctrico, vaporiza el carbono mediante un láser a 1200°C en atmósfera inerte (argón 1 cm³/s y 500 torr) (46) (Figura 3.18). El carbono vaporizado es atrapado en una trampa refrigerada. Este método es utilizado para obtener principalmente SWCNTs. Gou y col. (52) demostraron que la calidad y rendimiento depende de la temperatura, siendo la óptima 1200 °C.

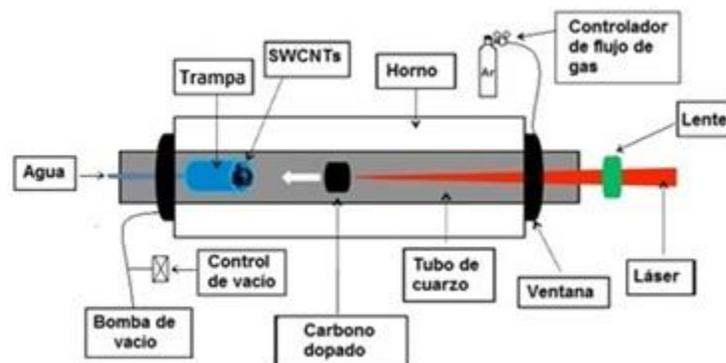


Fig. 3.17 Esquema del método en horno de vaporización láser, modificado de (46).

3.3.2.3 Deposición química en fase vapor (CVD)

Actualmente, el método de deposición química en fase vapor (CVD por sus siglas en inglés), es el más viable en la producción de NTCs, ya que diversos grupos de investigación han logrado conseguir con éxito, la manipulación de la forma física de los NTCs como son el diámetro, longitud, número de capas y la densidad de los defectos (53). Con este método se obtienen mejores resultados respecto a pureza, concentración y linealidad controlada de los NTCs (54). El CVD consiste en la deshidrogenación térmica de un hidrocarburo gaseoso con catalizadores basados en metales de transición (Co, Fe o Ni). Se craquean (desintegración catalítica) los gases alimentados (acetileno, benceno o tolueno) en carbono e hidrógeno. En otras palabras se define como la deposición de un sólido en una superficie calentada a partir de una reacción química en fase vapor (47).

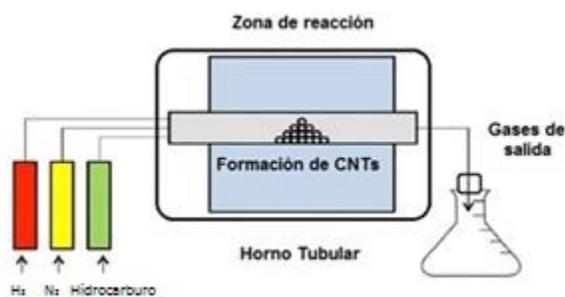


Fig. 3.18 Esquema del sistema CVD, modificado de (46)

3.3.3 Mecanismos de crecimiento de NTC

En las antes mencionadas técnicas de síntesis de NTCs, no se describe propiamente la formación de éstos, sólo se describe el método. En este supuesto se indicará la forma de crecimiento de los NTCs en el método CVD. Saito sigue el modelo de crecimiento inicialmente propuesto por Wagner para el crecimiento de hilos de silicio y germanio (55), que consiste en que los átomos de carbono que provienen del craqueo del gas (hidrocarburo), los cuales se disuelven en la nanopartícula metálica hasta saturarla a una temperatura dada y el H₂ se elimina por arrastre, cuando esto sucede el carbono disuelto se precipita y cristaliza en forma de red cilíndrica. El NTC comienza a crecer en una y la nanopartícula puede seguir aceptando átomos de carbono continuamente, este modelo de crecimiento se denomina vapor-líquido-sólido (VLS) que indica que el

átomo de carbono está en estado vapor, la nanopartícula catalítica en estado líquido y el NTC en estado sólido. La ruptura del enlace del hidrocarburo es un proceso exotérmico, este calor que genera es absorbido por el metal ya que la cristalización es un proceso endotérmico (56). Se consideran dos tipos de crecimiento de NTCs en consideración a que el crecimiento está en la nanopartícula metálica.

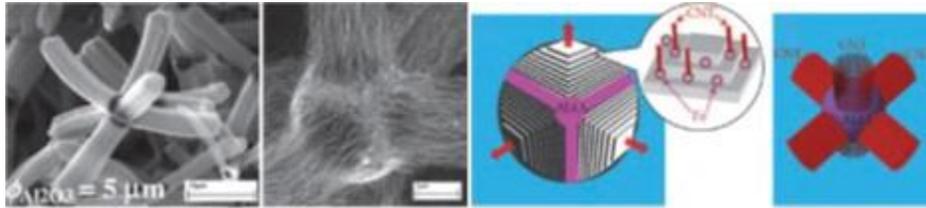


Fig. 3.19 Crecimiento ortogonal de CNTs a partir de un sustrato de Al_2O_3 . Los pasos cristalinos de la micropartícula Al_2O_3 guían la dirección de los NTC que crecen a partir de las nanopartículas de Fe que se encuentran en esos pasos (57)

3.3.3.1 Crecimiento de NTC de punta

Este caso ocurre cuando la interacción del catalizador y el soporte (sustrato) es débil debido a que presentan un ángulo agudo entre ambos, ocasionando que el carbono cuando satura a la nanopartícula metálica se precipita al fondo y empujándola, la separa de manera completa del sustrato (desprendimiento). La estructura del nanotubo crecerá por debajo de la nanopartícula y ésta será elevada hasta que se cubra con exceso de carbono y su actividad catalítica cese, al no poder descomponer hidrocarburos frescos (término) (58).

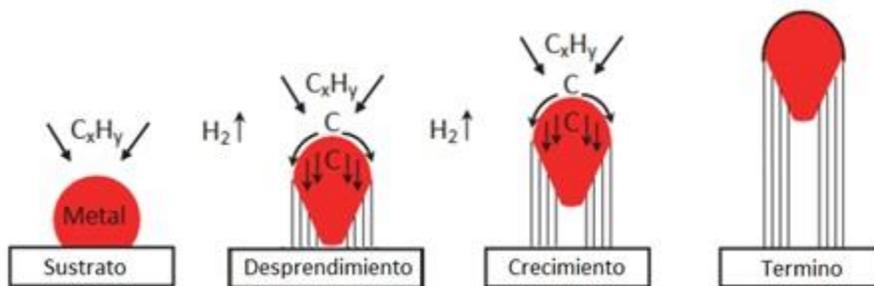


Fig. 3.20 Esquema de crecimiento de NTCs de punta modificado de (58).

3.3.3.2 Crecimiento de NTCs de base

En este caso la interacción del catalizador y el sustrato es fuerte formando un ángulo obtuso entre ambos, la descomposición del hidrocarburo es similar al del crecimiento

en punta, pero la precipitación del carbono se ve obligada a emerger del ápice del metal (la parte más alejada del sustrato). El carbono se cristaliza en forma de domo esférico extendiéndose en forma cilíndrica sin costuras y la descomposición de hidrocarburos en la etapa del crecimiento se da en la superficie periférica inferior del metal, el carbono disuelto se difunde hacia arriba y el nanotubo crece con el metal enraizado en la base (58).

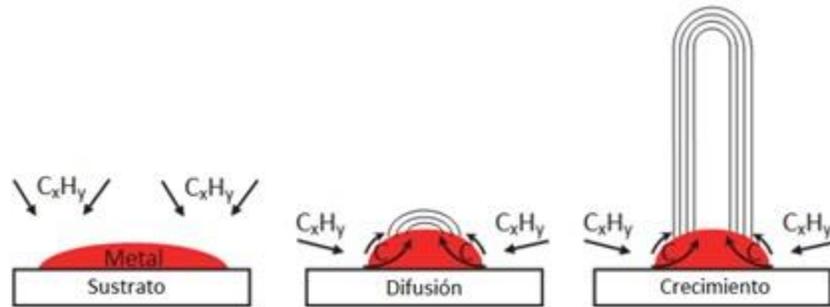


Fig. 3.21 Esquema de crecimiento de NTCs de base modificado de (58)

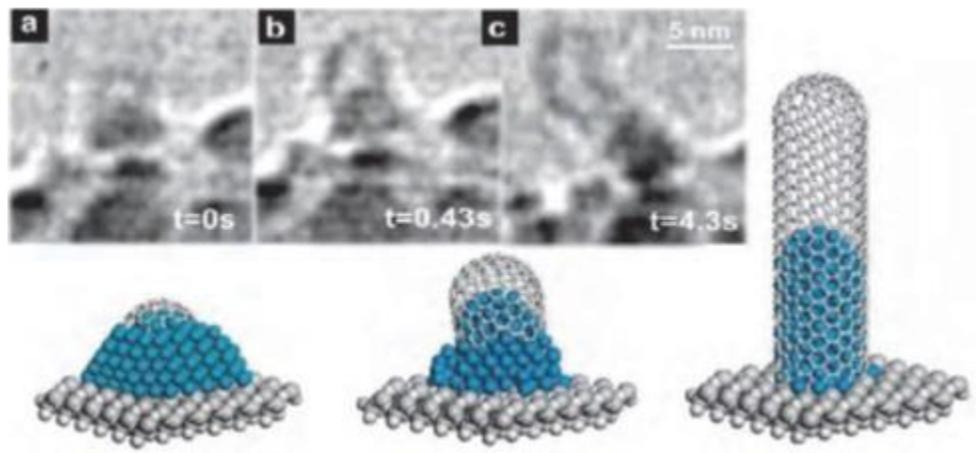


Fig. 3.22 Imágenes TEM in situ de nucleación y crecimiento de NTCPS catalizados con Ni y fuente de carbono C_2H_2 a $615\text{ }^\circ\text{C}$ (59)

3.3.4 Precursores y catalizadores de NTC

En la sección 3.3.2 de este capítulo, se habló de la síntesis de NTCs enfocándose solamente en los métodos de obtención, aludiendo solamente a algunos precursores y catalizadores. Se mencionó que los principales catalizadores para los tres principales métodos de síntesis son metales de transición, se enfocarán tres parámetros que intervienen en forma determinante en la formación de los NTCs

3.3.4.1 Precursores de NTCs (fuentes de carbono)

Los primeros trabajos sobre NTCPM, sintetizados por medio de CVD utilizaron benceno (60) y acetileno (61). También se sintetizaron a partir de otros precursores, incluido el ciclohexano (62), fullereno (63) y monóxido de carbono (64). Los precursores de NTCs más usados son metano, etileno, acetileno, benceno, xileno, monóxido de carbono, metano, ciclohexano, fullereno (58). En 2002, se informó acerca de una síntesis a baja temperatura (CVD) de NTCPS de alta pureza a partir de alcohol sobre soporte de zeolita impregnado con Fe-Co (65) y desde entonces, el etanol se convirtió en el precursor de NTCs más popular en el método CVD en todo el mundo. Una característica sobresaliente es que están casi exentos de carbono amorfo, debido al efecto de ataque del radical OH, se ha demostrado que el suministro intermitente de acetileno, ayuda significativamente al etanol en la preservación de la actividad del catalizador y, por lo tanto, mejora la tasa de crecimiento de NTCs (66).

3.3.4.2 Catalizadores de NTCs

Para la síntesis de NTCs, se requiere de partículas metálicas de tamaño nanométrico que permita la descomposición de hidrocarburos a una temperatura inferior a la temperatura de descomposición espontánea del hidrocarburo. Los metales más comúnmente usados son Fe, Co y Ni, debido a una alta solubilidad del carbono a altas temperaturas y una gran velocidad de difusión del carbono en estos metales. Además de eso, un elevado punto de fusión y baja presión de equilibrio de vapor, debido a estas propiedades son adecuados para implementarlos a las temperaturas que opera el método CVD. Las consideraciones recientes son que Fe, Co y Ni tienen una adhesión más fuerte con los NTCs en crecimiento (que otros metales de transición) y por lo tanto son más eficientes en la formación de NTCs de alta curvatura (diámetro bajo) como los NTCPS (67). Otros metales se han utilizado con éxito como lo son: Cu, Pt, Pd, Mn, Mo, Cr, Sn, Au, Mg y Al para la síntesis de NTCPS (68). Los metales nobles (Au, Ag, Pt, Pd, Hg) no son buenos disolviendo el carbono, sólo lo hacen en partículas muy pequeñas (<5 nm), logran disolver y favorecer el crecimiento de NTCs con un tamaño de diámetro controlado.

3.3.4.3 Soportes de catalizadores para NTCs

Los sustratos utilizados comúnmente en el método CVD son cuarzo, silicio, carburo de silicio, sílice, alúmina, aluminosilicatos (zeolitas), CaCO_3 y óxido de magnesio. Para un crecimiento eficiente de NTCs, la interacción catalizador-sustrato debe investigarse, ya que un mismo catalizador funciona de manera diferente en distintos soportes, en un supuesto caso donde se presente una reacción metal-sustrato (formación de enlace químico) afectaría de manera positiva o negativa el comportamiento catalítico del metal. El área específica, la morfología y la dispersión del metal en la superficie del sustrato, son parámetros que se deben de tomaren cuenta para no afectar el rendimiento y calidad de los NTCs resultantes. Los sustratos de zeolita con catalizador en sus nanoporos, han producido rendimientos significativamente altos de NTCs con una distribución de diámetro estrecho (69). Se han estudiado diferentes familias de materiales, pero en la actualidad los MOFs que ya se han descrito brevemente en secciones anteriores, también se han utilizado para la síntesis de NTCs, la MOF de Fe-BTC (Basolite F300) fue utilizada con este propósito obteniendo resultados relevantes (70).

3.3.5 Propiedades de NTCs

Los NTC poseen impresionantes propiedades que los hacen sobresalir ante otros materiales. Las asombrosas propiedades mecánicas y electrónicas de los nanotubos surgen en su estructura cuasi-dimensional (1D) y en la disposición gráfica de los átomos de carbono (71), cabe mencionar que estas propiedades son mejores en NTCPS que en los de multipared, ya que el empaquetamiento supone un problema al acoplarlos en los materiales (72). Al principio se estimaba que las propiedades físicas fueran similares a las del grafito (73), sin embargo las superaron. Por lo tanto, los nanotubos tienen un alto módulo de Young y resistencia a la tracción, lo que los hace preferibles para materiales compuestos con propiedades mecánicas mejoradas. Los nanotubos pueden ser metálicos o semiconductores dependiendo de sus parámetros estructurales; La configuración zig-zag posee un comportamiento metálico-semiconductor, la armchair metálico y la configuración quirral como semiconductor

(72). Poseen alta conductividad eléctrica y estabilidad química y térmica (71), entre sus características más sobresalientes están:

- Son 100 veces más resistente que el acero inoxidable y seis veces más liviano (módulo de Young de 2.8-3.6 TPa NTCPM (74) y para los multipared 1.7-2.4 TPa (75).
- La conductividad es 1000 veces mayor que la del cobre 3000 W/mK (71).
- Son térmicamente estables hasta 4000 K.
- Pueden tener comportamiento metálico o semiconductor, dependiendo de su diámetro y helicidad. (58)

3.3.6 Aplicaciones de NTCs

Como ya se ha mencionado los NTCs poseen propiedades mecánicas y térmicas sorprendentes, las cuales hacen que estos sean aplicables en diferentes áreas, siendo una de sus primeras en la electrónica (76): dispositivos electromagnéticos, sensores, instrumentación científica, fotoluminiscencia, biotecnología, química, electro-síntesis. Por otro lado, se realizaron estudios en medicina y en campos biológicos y farmacéuticos donde los NTCs pueden actuar como biosensores, vehículos de administración de fármacos y vacunas (77), emisión de electrones (78), baterías de Litio (79), pinturas conductoras (80), circuitos lógicos (81), por su alto módulo de Young y la resistencia a la tracción han incursionado en materiales compuestos con propiedades mecánicas mejoradas (82) y almacenamiento de gases como el hidrógeno, el cual es un combustible ideal dado que su combustión sólo genera vapor de agua como subproducto (83). Los NTCs se han implementado como catalizadores en diversas reacciones; recientemente, se emplea en la fotocatalisis para llevar a cabo la denominada fotosíntesis artificial con el objetivo de obtener productos de alto valor agregado a partir de CO₂ (84). Los nanotubos todavía tienen una amplia gama de aplicaciones potenciales inexploradas en diversas áreas tecnológicas, como la aeroespacial, la energía, el automóvil, medicina, o industria química (71).

3.3.7 Adsorción de H₂ en NTCs

Uno de los grandes retos de la actualidad, es el transporte y almacenamiento de energía, se tienen las baterías, pero éstas son ineficientes; y en otros sistemas, el peso y el volumen resultan factores decisivos en su aplicación comercial. Los NTCs aportarían mejoras a diversos sistemas debido a sus propiedades mecánicas, contenedores ligeros para el almacenamiento de gases de alto contenido energético (H₂, CH₄) (77). Una de las aplicaciones que generan más interés por el trasfondo que implica, es el almacenamiento de H₂

En 1997 Dillon realizó el primer trabajo de almacenamiento de hidrógeno en nanotubos de carbono (NTCs) de pared simple NTCPs (SWCNTs), en su investigación menciona, que los materiales porosos pueden adsorber grandes cantidades de gases debido a la densidad mayor que presenta el adsorbato dentro de los poros, consecuencia del potencial de atracción de las paredes de los poros (23).

El estudio de la débil interacción del H₂ adsorbido en los poros se debe de profundizar para encontrar el material óptimo para su almacenamiento. Los principales aspectos que se tiene que tomar en cuenta para la adsorción son:

- Cantidad adsorbida en función de la presión
- Dependencia de la temperatura
- Las entalpías de adsorción
- Las características de adsorción/desorción

Además se deben de tomar en cuenta las siguientes condiciones para llevar a cabo una adsorción de H₂ (85)

- ✓ Sistema de alto vacío (1×10^{-10} Bar)
- ✓ Sistema de purificación de H₂

3.3.7.1 Mecanismos de adsorción de H₂

Hay una gran atención a los materiales porosos para implementarlos en aplicaciones móviles a presiones seguras y temperaturas cercanas al ambiente. Diversos estudios se han hecho de cómo se incorpora el H₂ en los NTCs.

El modelo atómico utilizado en simulaciones de dinámica molecular hechos por Cheng y colaboradores en 2001 y 2004, Gu y colaboradores en 2001, Dodziuk y Dolgonos en NTCs para adsorber H₂ en 2002, indican que los átomos de carbono interactúan con la molécula de H₂ dentro de los NTCs por medio de fuerzas de van der Walls y las mismas moléculas de H₂ interactúan entre ellas (86).

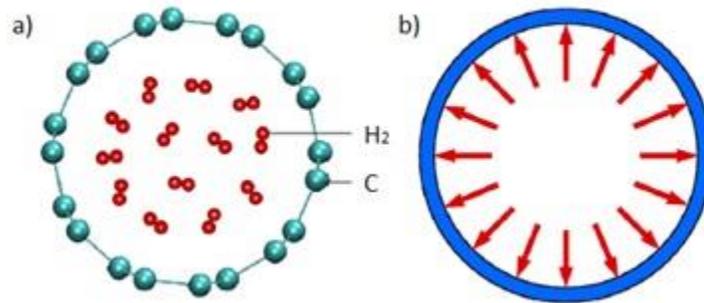


Fig. 3.23 Diagramas esquemáticos de almacenamiento de H₂ en NTCPS (a) modelo atómico (AFEM), en los que las moléculas de C y de H₂ son discretas, (b) el modelo continuo, en el que los NTCs se representan en forma continua, mientras que las moléculas de H₂ son representadas por la presión interna. Modificado de (86)

Para los NTCPMs el potencial interatómico es el mismo entre átomos de carbono de la misma pared (Ecuación 5), las interacciones entre átomos de diferentes paredes corresponde a otro potencial dado (Ecuación 6), y ocurre el mismo fenómeno entre la molécula de H₂ y la pared interior de los NTCs.

$$V(r_{ij}, \theta_{ijk}; K \neq i, j) = V_r(r_{ij}) - B_{ij}V_A(r_{ij}) \quad \text{Ec. 5}$$

$$V_{LJ} = 4\epsilon \left(\frac{\sigma^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma^6}{r_{ij}^6} \right) \quad \text{Ec. 6}$$

Nota: Las ecuaciones corresponden a (87)

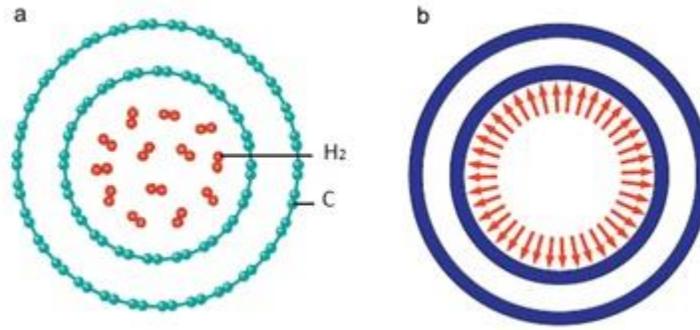


Fig. 3.24 Diagramas de almacenamiento de H_2 en NTCPM (a) modelo atomístico (AFEM), en donde las moléculas de H_2 y C son discretas, y (b) el modelo continuo, en el que los NTCs se representan de forma continua, mientras que las moléculas de H_2 se representan por la presión interna modificado de (86).

Los sitios de adsorción en NTCPs determinados por la teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) son preferentemente en zonas deficientes de carbono (88).

3.4 MOFs

Los materiales metal-orgánicos o polímeros de coordinación (MOFs, por sus siglas en inglés) son una clase única de materiales cristalinos híbridos compuestos por iones metálicos conocidos también como unidades de construcción secundarias (SBUs, por sus siglas en inglés) interconectadas por ligandos orgánicos (70) y (89), son sintetizados usando una molécula orgánica como medio de enlace entre articulaciones metálicas para formar estructuras en el espacio a través de las 3 dimensiones (90). En la siguiente figura se muestra la forma básica de un MOF.

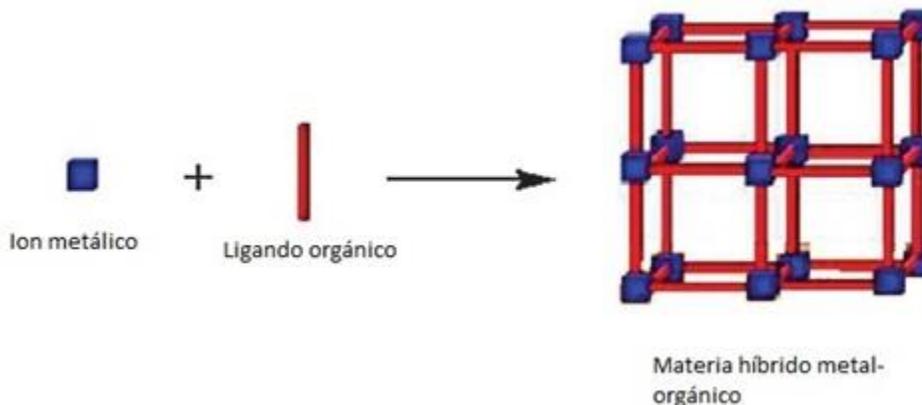


Fig. 3.25 Componentes de la estructura básica de un MOF. (91)

Los MOFs poseen altas áreas específicas puesto que sus poros son de tamaño nano y bien definidos; la funcionalidad química también es alta ya que estos materiales brindan la oportunidad de diseñar nuevos materiales con geometrías de poro y grupos funcionales optimizados, de tal manera, que pueden ser utilizados en diferentes aplicaciones (90).

3.4.1 Síntesis de MOFs

Los MOFs han sido tradicionalmente sintetizados por métodos hidrotermales o solvotérmicos a alta temperatura, usando calentamiento eléctrico convencional, adicionando un proceso con radiación de ultrasonido.

En 1999 Chui y col. (92) sintetizaron la MOF Fe-BTC utilizando benceno-1,3,5-tricarboxílico (ácido trimésico) y una sal de hierro. Los grupos de Fe_2^+ están coordinados por grupos carboxilato para producir una denominada unidad “rueda de paletas” en la que se disponen cuatro grupos carboxilato en un cuadrado. Los iones Fe_2^+ están conectados a través de un enlace débil y el sitio de coordinación axial está ocupado por moléculas de agua ligeramente unidas.

En la síntesis de las MOFs tipo BTC (Ni-BTC (93), Cu-BTC (94)) se utiliza el ácido trimésico como ligando orgánico y el DMF (N-N dimetilformamida) como solvente. En el estudio de Ni-BTC se resalta que el solvente DMF favorece de manera creciente a la formación de cristales del MOF y ejerce como director de estructura durante el tratamiento de radiación de ultrasonido (93).

El MOF MIL-53 Fe está constituido de cadenas infinitas (trans-esquina-compartidas) de unidades octaédricas reticuladas por ligandos orgánicos para dar una red tridimensional, se forman canales unidimensionales en forma de rombo que se extienden a lo largo del eje de la estructura (95). La principal propiedad de este MOF es que, MIL-53 (Fe) no tiene una gran área específica. A diferencia de los otros MOF, tiene una estructura flexible que abre y cierra sus poros sólo en presencia de moléculas invitadas. Hasta donde sabemos, la actividad catalítica de este material aún no se ha aclarado por completo (96).

Se sintetiza por el método solvotermal (97) en el cual se mezcla cloruro de hierro ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), ácido tereftálico y ácido fluorhídrico en N-dimetilformamida (DMF) y se

colocan en un autoclave de acero inoxidable revestido de teflón a 150 °C durante 3 días. Se produce un sólido amarillo. El producto es un precipitado el cual se separa, el DMF restante se elimina con lavados de metanol para después secarse a 100 °C.

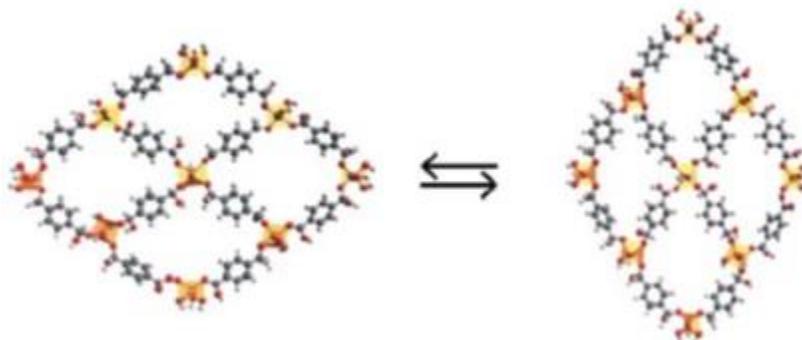


Fig. 3.26 Estructura del MOF MIL-53 Fe con sus poros abiertos y cerrados (96)

3.4.2 Aplicaciones de MOFs

Los MOFs tienen diversas aplicaciones, sus estructuras porosas evidencian la capacidad de almacenar con fines de uso energético (H_2 , CH_4) (70). Otra aplicación bien conocida es la captura de CO_2 (89) y similar a ésta es la separación de gases, al tener cierta estructura porosa, ésta actúa permitiendo el paso a moléculas pequeñas y reteniendo moléculas más grandes (1). La catálisis también se ve beneficiada con estos materiales híbridos, al tener uno o varios metales dispersos en su estructura tridimensional se pueden comportar como un excelente catalizador, el Fe-BTC fue utilizado como catalizador en la formación de nanotubos de carbono (NTCPM) (70). Muy recientemente, se ha identificado que los MOFs son capaces de absorber luz tras la irradiación, lo que les permite ser fotocatalizadores (98) prometedores para la degradación de contaminantes orgánicos.

3.4.2.1 Adsorción de H_2 en MOFs

Debido a que los MOFs poseen elevadas áreas específicas y microporosidad, son candidatos ideales para el almacenamiento de H_2 (91), sus estructuras tridimensionales huecas proporcionan el espacio suficiente para alojar a dicho gas. Estos materiales tienen varias ventajas: reversibilidad, cinética de carga rápida y

condiciones de operación relativamente suaves para comprimir y licuar hidrógeno (99).

La capacidad de adsorción de los MOFs depende de dos factores: en primer lugar, la importancia de la porosidad dentro de la red de nanoestructuras; en segundo lugar, la importante contribución de la energía procedente de la interacción entre la molécula de H₂ y los diversos átomos del MOF (100).

3.4.3 Optimización de geometría de estructuras de MOFs

Las moléculas poseen una geometría en función de sus átomos que la conforman, a ésta se le llama geometría de equilibrio y corresponde a las posiciones nucleares que minimizan la energía de la molécula (101). Los estudios de disociación de moléculas diatómicas se visualizan en curvas de energía potencial molecular en función de la distancia (102).

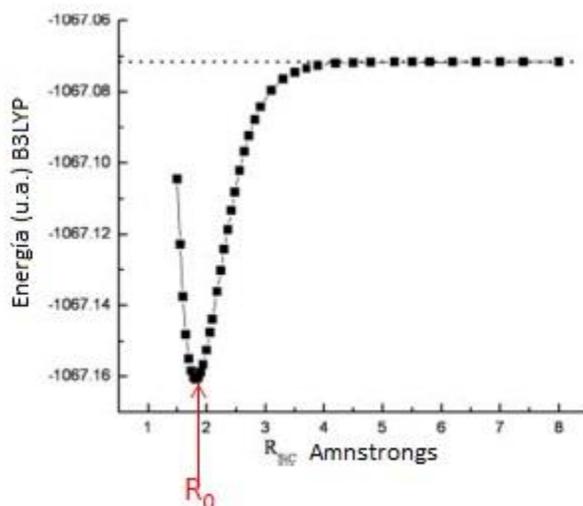


Fig. 3.27 Curva de disociación de una molécula diatómica. (102).

En la figura 3.27 se observa que la energía de la molécula decrece cuando aumenta la distancia de los átomos hasta llegar a un mínimo; enseguida, la energía crece al ir aumentando la distancia y encontrar un valor constante (102). El valor del mínimo corresponde a una estructura estable, siendo que la pendiente de la energía es cero, las fuerzas de atracción y repulsión se anulan.

Existen dos formas de localizar este mínimo:

- Trazar una curva completa de energía potencial (superficie de energía potencial SEP)
- Se utiliza un método de optimización (búsqueda directa del mínimo de la función energía potencial)

La SEP está dada por la función U que es la energía potencial de la ecuación de Schrödinger para un movimiento nuclear.

$$\hat{H}_{N\psi_N} = E_{\psi_N} \quad \text{Ec. 7}$$

Si U depende de dos variables, la representación de $U(q_1, q_2)$ en tres dimensiones da una superficie en el espacio tridimensional ordinario, debido a que U depende de un gran número de variables, es una superficie en un espacio abstracto de $3N - 5$ dimensiones. Para obtener el valor de U se debe de resolver la ecuación de Schrödinger electrónica para muchas configuraciones nucleares (101). De manera general, la optimización consiste en la modificación sistemática de las coordenadas atómicas de una estructura base y obteniendo una estructura cuyas fuerzas son iguales a cero (geometría estable) que representa un mínimo de energía global, a este proceso se le conoce también como minimización de la energía. Para moléculas con varias conformaciones se debe de repetir el proceso de búsqueda de mínimos locales y así poder determinar el mínimo global.

El funcional PBE con corrección de gradiente, nombre debido a P. Perdew, K. Burke, y M. Ernzerhof, se utiliza con la teoría de funcional de densidad (DFT). Están basados en el modelo de gas uniforme de electrones, que es apropiado para un sistema en el que ρ varía suavemente con la posición. El funcional PBEsol es una adaptación del funcional PBE para sólidos. El funcional PBED3 de igual manera es una adaptación tomando en cuenta las fuerzas de dispersión D3 con corrección de Grimme.

3.5 Estado del arte

En la siguiente tabla se muestran algunos de los estudios que se han realizado en la síntesis de los NTCs y su aplicación en el almacenamiento de hidrógeno.

Tabla 3.5. Trabajos realizados de síntesis de NTCs.

Tipo de NTC	Método de Síntesis	Pureza	Precursor de carbono	Catalizador	Condiciones de Síntesis	Referencias
NTCPS y M	PLV		Grafito	Co, Ni, Cu, Nb, Pt, Co/Ni, Co/Cu, Co/Nb, Co/Pt	1200°C, Ar	(103) 1995
NTCPS	PLV		CO	Mo/alúmina	1200°C	(64) 1996
NTCPS	PLV	Alta pureza	Grafito	Ni-Y, Ni-Co	1000°C	(50) 2002
NTCPS	Arc. Eléc.		Grafito		660 mbar, 60 A -100 A	(25) 2005
NTCPM	Arc. Eléc.		Grafito	Ni, Y		
NTCPM y S	CVD		Alcanfor C ₁₀ H ₁₆ O	Fe-Co/Zeolita sílice	600-900 °C	(69) 2005
NTCPS	CVD		C ₂ H ₄	Fe, Ni/SiOx	580°C	(59) 2007
NTC	CVD		C ₆ H ₁₂	Fe/grafeno	750°C	(62) 2007
NTCPM y Bambú	CVD		C ₈ H ₁₀	FeC ₁₀ H ₁₀	700-926°C	(54) 2008
NTCPS	CVD		C ₂ H ₆ O, C ₂ H ₂	Co/Mo en cuarzo	800°C, 1.3 KPa	(66) 2009
NTCPM	CVD	s/p	C ₂ H ₂ -CO ₂	Fe ₂ Co, Fe ₂ Ni/ CaCO ₃	700°C	(53) 2010
NTCPM	CVD		C ₂ H ₄	Fe-BTC	700-900°C	(70) 2011
NTCPS	CVD	Alta pureza	C ₂ H ₄	Membranas de aluminio	900°C	(72) 2012
NTC	CVD		C ₂ H ₄	Zirconia	800°C	(104) 2014
NTC	Pirolisis		Co, Fe, Ni-ZIF, Co-BTC	Co, Fe, Ni- ZIF, Co-BTC	430°C	(105) 2017

Numerosos trabajos están reportados en la referencia (47). En la tabla 3.6 se muestran algunos de los estudios que se han realizado en la síntesis de los NTCs y su aplicación en el almacenamiento de H₂.

Tabla 3.6. Estudios de almacenamiento de H₂ en NTC

Tipo de nanotubos	Método de síntesis NTCs	Pureza	Precursor de carbono	Catalizador o soporte catalítico	Condiciones de análisis	% peso de H ₂ adsorbido	Referencias
NTCPS	Arco eléctrico	p	grafito	N, Fe	0.04 MPa, -140.15 °C, 50-100 A	5-10	(23) 1991
NTCPS	Arco eléctrico	s/p Semi-p p	grafito		10,12 MPa, T _{amb}	2 2.5 4.2	(92) 1999
NTCPS					4 MPa, -193.15 °C	8	(91) 2016
NTCPM	CVD		CO CH ₄	La ₂ O ₃	T _{amb}	0.25	(99) 2002
NTCPM	CVD	s/m	CH ₄		P _{amb} , 300-700°C	0.71	(100) 1998
		m		KOH		4.47	
NTCPS					4.8 MPa, T _{amb}	1.2	(106) 2003
Li NTCs		p		Li	0.1 MPa, 473-400°C	20	(107) 1999
NTCs					P _{amb} , T _{amb}	0.5	(108) 2000
NTCPS					6 MPa, 26°C	0.6	(5) 2004
NTCPS	Arco eléctrico		grafito	Ni, Y	-196°C, 0.1 MPa	0.924	(109) 2004
NTCPM		90%			-196°C, 0.1 MPa	0.54	(110) 2012
NTCPS		p y m			-196°C, 0.1 MPa	4	(111) 2004
NTCPM		TiO ₂				2.2	(112) 2011
NTCPM	CVD		CH ₄	Ni,Fe/MgO		0.27 mv s ⁻¹	(113) 2009
NTCPM	CVD	p	C ₂ H ₄	Fe/Sílice		3.7	(114) 2003
NTCPM-Pd		95%				2.0	(115) 1013

Nota en la columna de pureza se utilizó las abreviaciones s/p (sin purificar), p (puros), m (modificados) s/m (sin modificar)

Tabla 3.7. Trabajos de adsorción de H₂ en MOFs (simulaciones).

Materiales	Condiciones de adsorción	adsorción en % w	Sitios de adsorción	Referencias
MOF-519	-196 y 0°C, 0.1 y 13 MPa. (GCMC)	2.13 y 3.49	Átomos de O ₂ próximos a grupos bicarboxílicos	(116) 2017
MOF-520	-196 y 0°C, 0.1 y 13 MPa. (GCMC)	<2.13 y 7.8	Grupos de aluminio y oxígeno	(116) 2017
MOF-5	-196°C, 5 MPa (DFT)	4.5	Clústeres metálicos	(117) 2011
MOF-5M	-196°C, 5 MPa (DFT)	5.2	Clústeres metálicos	(117) 2011

Tabla 3.8. Trabajos de simulación de estructuras de MOFs.

MOF	Teoría	Paquetería	Funcional	Referencia
MOF-5	DFT, MP2	Gaussian Monte Carlo	PBE	(118) 2004
Cu-BTC Fe-BTC	DFT, MP2	GCM		(119) 2015
MOF-5	DFT, LDA	SIESTA 8,9	B3LYP	(120) 2006
MIL-53 Al	DFT	CRISTAL 09	B3LYP	(121) 2012
Cu-BTC	DFT		PBE/AVDZ	(122) 2011
MOF-117	DFT	Accelrys	PW91, 6-31G	(123) 2010
MOF-5	DFT,MP2	VASP	PBE, PBE-D	(124) 2009
HKUST	DFT	VASP	PBE, PBE-D3	(125) 2017

4. OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GENERAL

Obtener nanotubos de carbono de una sola pared y de multipared usando materiales metal-orgánicos como soporte y fuente primaria de carbono, para el almacenamiento de hidrógeno.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar los MOFs por el método solvotermal/hidrotermal.
- Sintetizar los NTCs mediante el método de deposición en fase vapor (CVD).
- Caracterizar los materiales mediante diferentes técnicas analíticas: difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), fisisorción de nitrógeno a -196 °C, espectroscopias Raman e infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés).
- Evaluar los materiales en la adsorción de hidrógeno a diferentes temperaturas (-196, 25, 30 y 35 °C) y baja presión.
- Determinar el calor isostérico de los NTCs sintetizados.
- Obtener los sitios óptimos en la adsorción de hidrógeno mediante espectroscopia Raman *In situ*.
- Mediante la simulación computacional determinar los sitios óptimos en los materiales MOFs, donde la molécula de hidrógeno es adsorbida mediante la determinación de sus energías de adsorción, utilizando la paquetería VASP y funcional PBE con y sin dispersión.

5. HIPÓTESIS

Los sitios metálicos dispersos y separados por ligandos orgánicos de los MOFs, actuarán como catalizador y fuente primaria de carbono en la síntesis de NTCs por el método CVD. Los NTCs obtenidos en base a los diferentes MOFs al ser purificados con ácidos se abrirán en sus costados y extremos para tener acceso al interior, de tal modo que el espacio hueco servirá para que el hidrógeno se pueda almacenar en la superficie interior y exterior, aumentando así la capacidad de almacenamiento de H₂.

6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

6.1 Síntesis de los materiales

En esta sección se describe la metodología que se empleó para la síntesis de los materiales de estudio.

Se sintetizaron MOFs basados en hierro, níquel y cobalto y mezclas de ellos: Fe-BTC, Ni-BTC, Co-BTC, Co/Fe-BTC, Ni/Fe-BTC, MIL-53 (Fe), MIL-53 (Co), MIL-53(Ni), Ni/MIL-53(Fe), Co/MIL-53(Fe). Todos los MOFs se sintetizaron por el método solvotermal/hidrotermal de acuerdo a los métodos publicados tanto por nuestro grupo de investigación como en la literatura (126) (127).

6.1.1 Síntesis de MOFs BTC

En la síntesis de Fe-BTC, se pesaron 3.5226 g ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (2), se calcularon los moles correspondientes del precursor de Fe para establecer la relación molar con la cual se realizarían todas las MOFs BTC.

PM $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ = 403.9972 g/gmol

$$n = \frac{m}{PM} \quad \text{Ec. 8}$$

Donde:

n = número de moles

m = masa

PM = peso molecular

De la ec. 8 sustituimos y obtenemos.

$$n = \frac{3.5226g}{403.9972g/gmol} = 0.00871936 \text{ gmol}$$

Es la cantidad de moles con las que reacciona el precursor metálico con el ligando orgánico (ácido trimésico 1.77g).

Para la síntesis de Ni-BTC se toma la misma cantidad de moles. 0.00871936 gmol de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{PM}_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_3} = 124.0098 \text{ g/gmol}$

De la ec. 8 despejamos la masa.

$$m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_3} = 124.0098 \frac{\text{g}}{\text{gmol}} \times 0.00871936 \text{ gmol} = 1.081287\text{g}$$

Pero dado que el precursor metálico con el que se cuenta esta hexahidratado su PM es: $\text{PM}_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 232.10148 \text{ g/gmol}$ y por lo tanto su masa será.

$$m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{232.10148 \frac{\text{g}}{\text{gmol}} \times 1.081287\text{g}}{124.0098 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}} = 2.02377\text{g}$$

Se realiza el mismo procedimiento para el MOF Co-BTC. Con las MOFs bimetálicas se plantean tres concentraciones diferentes para ambos precursores metálicos, 20:80 %, 50:50 % y 80:20 % (se agrega el % respectivo en moles de cada precursor metálico).

Tabla 6.1 Precursores utilizados en la síntesis de los MOFs BTC.

MOF	Precursor metálico	Ligando orgánico
Fe-BTC	Nitrato de hierro	Ácido trimésico
Ni-BTC	Nitrato de níquel	Ácido trimésico
Co-BTC	Nitrato de cobalto	Ácido trimésico
Co/Fe-BTC	Nitrato de cobalto y nitrato de hierro	Ácido trimésico
Ni/Fe-BTC	Nitrato de níquel y nitrato de hierro	Ácido trimésico

En la figura 6.1 se muestra el procedimiento utilizado para la síntesis de los MOFs BTC, las cantidades tanto del precursor metálico y del ligando orgánico son las mismas que se indicaron anteriormente, éstas se disolvieron en 30 mL DMF (N,N-dimetilformamida) se agregaron 30 mL de etanol y se colocaron durante 5 min en el

ultrasonido, después se adicionaron 30 mL de agua desionizada para ponerlo en ultrasonido durante 30 min más

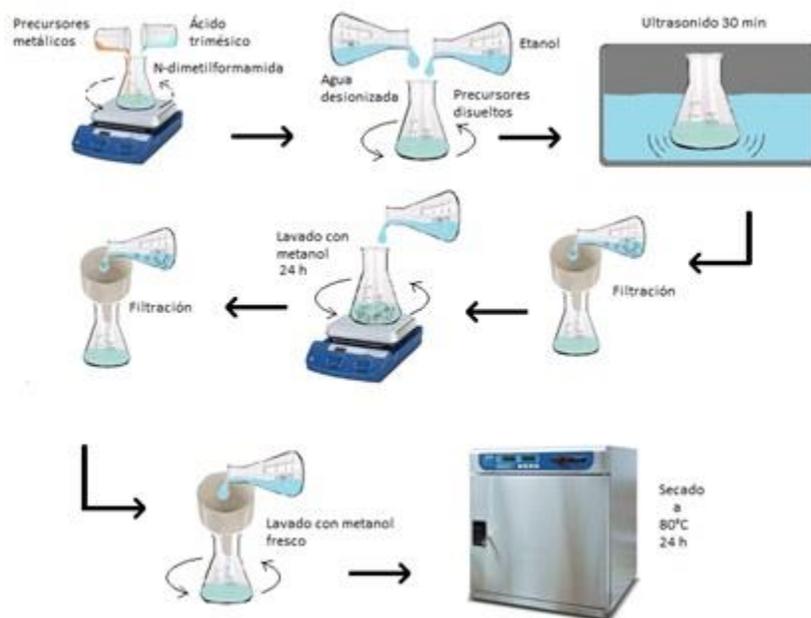


Fig. 6.1 Esquema de la síntesis de MOFs BTC.

El lavado con metanol se realizó por triplicado para eliminar el DMF utilizado en la síntesis.



Fig. 6.2 MOFs en síntesis, a) Fe-BTC, b) Co-BTC y c) Ni-BTC, d) Co-BTC filtrada, e) Co-BTC seca y f) Ni-BTC filtrada.

6.1.2 Síntesis de MOFs MIL-53

Los MOFs MIL-53 (Fe), MIL-53 (Co), MIL-53(Ni), Ni/MIL-53(Fe), Co/MIL-53(Fe) se sintetizaron siguiendo el método publicado en la literatura (127). Al igual que las MOFs BTC se realizaron combinaciones con los mismos porcentajes.

La relación molar de las MOFs MIL 53 es de 0.0024398 gmol del precursor metálico que reacciona con 0.406 g de ácido tereftálico, los cálculos se realizaron de la misma manera que los de las MOFs BTC (128).

Tabla 6.2. Precursores utilizados en la síntesis de los MOFs MIL-53.

MOF	Precursor metálico	Ligando orgánico
MIL-53 (Fe)	Cloruro de hierro	Ácido tereftálico
MIL-53 (Ni)	Cloruro de níquel	Ácido tereftálico
MIL-53 (Co)	Cloruro de cobalto	Ácido tereftálico
Ni/MIL-53(Fe)	Cloruro de níquel y cloruro de hierro	Ácido tereftálico
Co/MIL-53(Fe)	Cloruro de cobalto y cloruro de hierro	Ácido tereftálico

En la Figura 6.3 se muestra el procedimiento utilizado para la síntesis de los MOF MIL-53. Se pesaron cantidades equimolares del precursor metálico y del ligando orgánico. Ambos precursores fueron adicionados en 42.2 mL de DMF con agitación continua y 0.084 ml de ácido fluorhídrico 5M hasta disolver todos los componentes. Posteriormente, esta mezcla se colocó en un autoclave a 150 °C por 72 horas. El sólido obtenido se centrifugo y se lavó con 0.5 L de agua durante 24 horas. Enseguida, se filtró y se secó a temperatura ambiente. En la figura 6.4 se muestra el proceso de síntesis de las MOFs MIL-53.

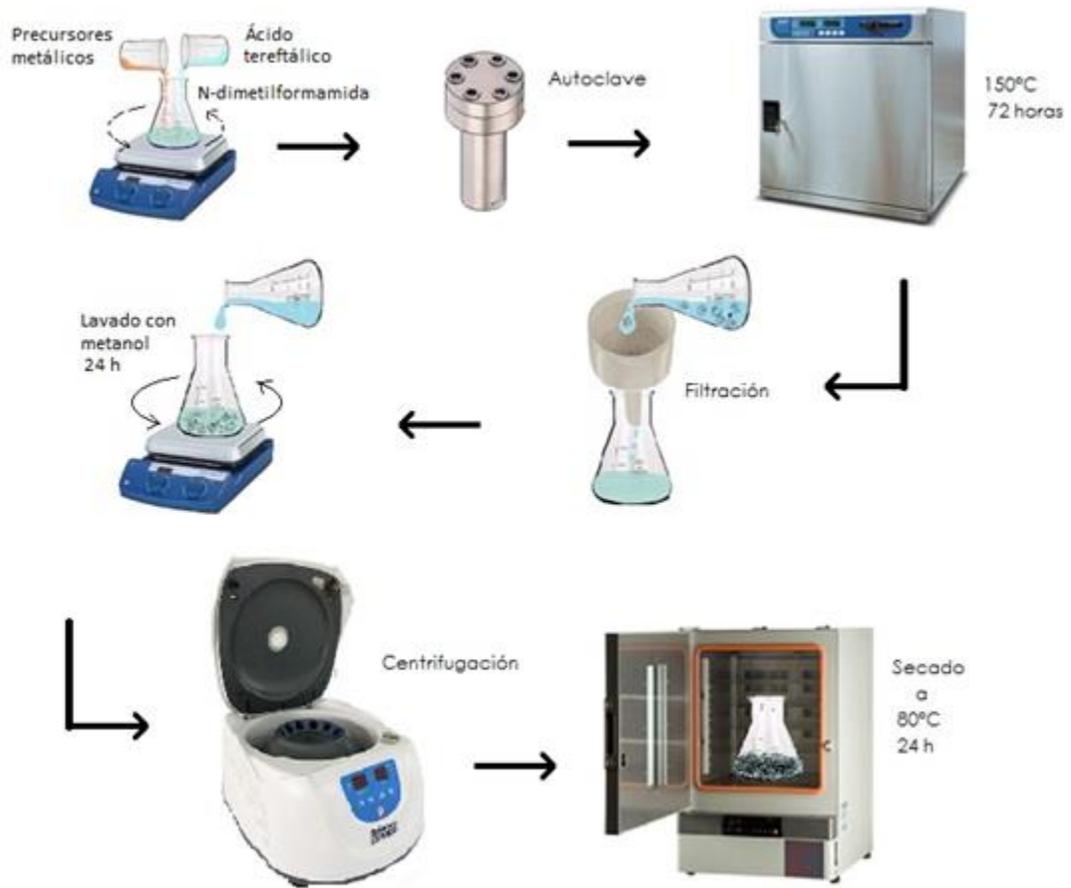


Fig. 6.3 Esquema de las síntesis MIL-53.



Fig. 6.4 MOFs en síntesis MIL-53 (Fe), MIL-53 (80%Ni20%Fe).

En la Tabla 6.3 se indica la serie de MOFs que fueron sintetizadas mediante el método solvotermal/hidrotermal y que fueron usadas para la síntesis de los NTCs como soporte catalítico y fuente primaria de carbono.

Tabla 6.3 Series de MOFs

MOFs	MOFs
Fe-BTC	MIL-53- Fe
Ni-BTC	MIL-53- Ni
20%Ni-Fe-BTC	MIL-53-20% Ni-Fe
50%Ni-Fe-BTC	MIL-53-50% Ni-Fe
80%Ni-Fe-BTC	MIL-53-80% Ni-Fe
Co-BTC	MIL-53- Co
20%Co-Fe-BTC	MIL-53-20% Co-Fe
50%Co-Fe-BTC	MIL-53-50% Co-Fe
80%Co-Fe-BTC	MIL-53-80% Co-Fe

6.1.3 Síntesis de los NTCs

En la sección 3.3.2 se revisaron los principales métodos de síntesis de NTCs, se evaluaron en la literatura y coincidiendo en muchos de los artículos, el método CVD es el más eficaz ya que es un método de fácil aplicación y bajo costo.

Los NTCs se sintetizaron por el método de deposición química en fase vapor siguiendo tres etapas: (I) pre-tratamiento: a 400 °C con un flujo total de N₂ (110 mL/min) durante una hora para la eliminación de humedad e impurezas en las MOFs. (II) reducción: a 600 °C, la cual se mantuvo por 4.5 horas con flujo de alimentación de H₂/N₂ (110 mL/min), con el objetivo de reducir al metal precursor de la MOF (III) crecimiento: a 700 °C, la que se realizó por 3 horas con un flujo de alimentación de C₂H₂/N₂ (110 mL/min) utilizado como fuente principal de carbono (Figura 6.5).

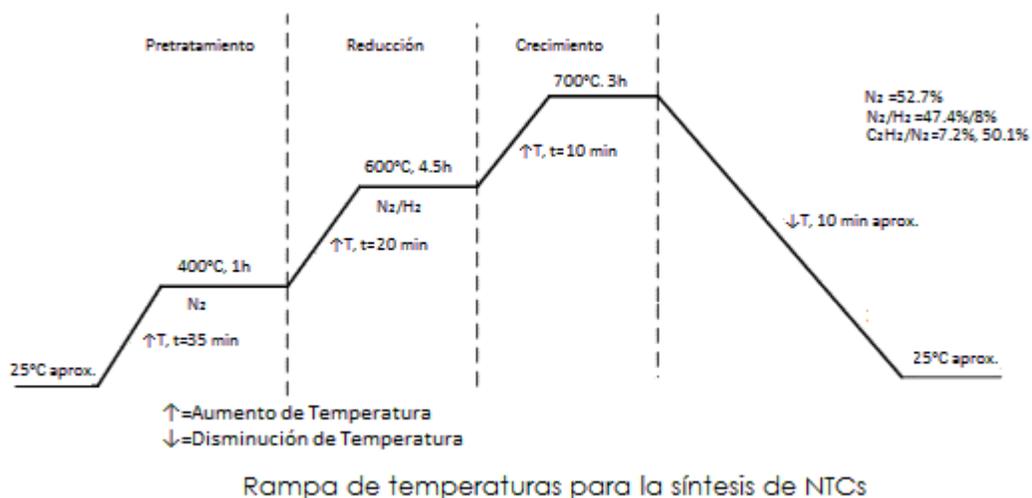


Fig. 6.5 Condiciones de síntesis de NTCs. (2)

Se colocaron 0.5 g de MOFs como catalizador y fuente primaria de carbono en una nave de cuarzo, para después introducirlo en un reactor tubular de cuarzo; posteriormente, se colocó en un horno tubular y se conectaron los controladores de flujo de gases (figura 6.6).

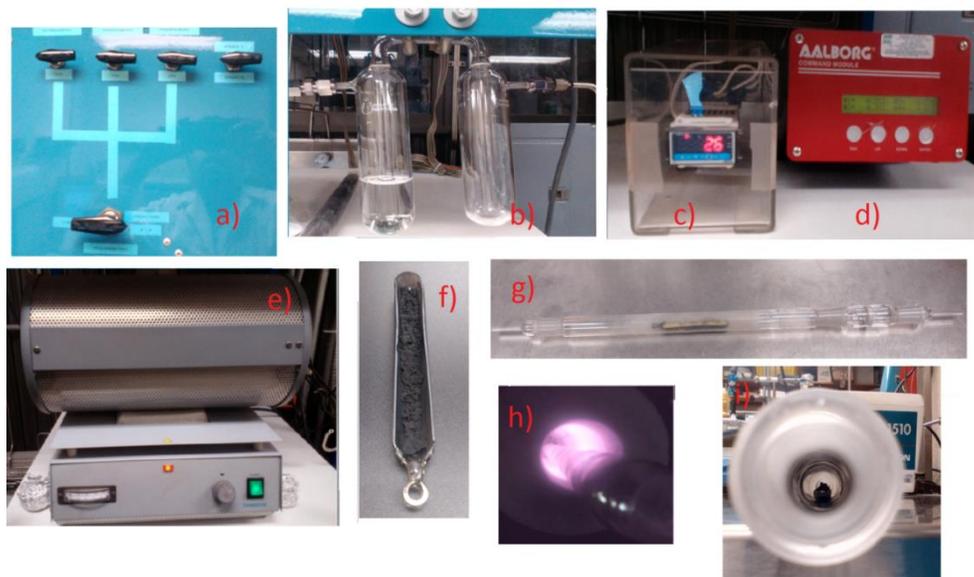


Fig. 6.6 Equipos y componentes utilizados en la síntesis de NTCs, a) tablero de control de gases, b) trampa, c) controlador de temperatura, d) controlador de flujo de gases, e) horno tubular, f) nave de cuarzo, g) reactor tubular de cuarzo, h) síntesis de NTC 700°C, i) NTCs sintetizados.

6.1.3.1 Purificación de NTCs

Los NTCs sintetizados fueron purificados para eliminar el carbono amorfo y metales precursores utilizados en la síntesis de los MOFs. Fueron utilizadas dos mezclas de ácidos concentrados $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (3:1) y $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (3:1), la cantidad a purificar fue determinada por los gramos de NTC obtenidos (figura 6.7). El total de NTCs se dividió en tres partes: sin purificar y las otras dos para su posterior purificación con cada mezcla de ácidos. Se adicionaron 20 mL de la mezcla de ácidos a un matraz con los NTCs. A continuación, éste se colocó en baño maría a 80 °C durante 24 horas en agitación continua. Tras 24 horas, cada mezcla se diluyó en un litro de agua desionizada, para después filtrar los nanotubos de carbono. Una vez filtrados se les hizo pasar un litro de agua con el objetivo de lavar y eliminar el ácido. Finalmente, los NTCs purificados se secaron a 80°C por 24 horas.



Fig. 6.7 Esquema de purificación de NTC.

6.2 Caracterización de los materiales

Para corroborar que los materiales se sintetizaron de manera óptima, se realizó la serie de análisis planteada en los objetivos.

Para los MOFs se realizaron 3 técnicas de caracterización, los resultados se compararon en base a la literatura para poder establecer si los resultados son los correctos.

La caracterización de los NTCs se llevó a cabo de acuerdo a los objetivos planteados

Las técnicas de caracterización fueron:

- ✓ Difracción de rayos-X (DRX, X'Pert Philips)
- ✓ Espectroscopia Raman (InVia, Renishaw)
- ✓ Microscopia Electrónica de Barrido (SUPRA 55 PV, Carl Zeiss)
- ✓ Fisisorción de nitrógeno a -196.15°C (Belsorp-Max, BelJapan)
- ✓ Espectroscopia Raman in situ (Renishaw)
- ✓ Espectrometría de dispersión de energía de rayos-X (EDS)
- ✓ Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Los patrones de difracción de rayos-X de las muestras se realizaron con un equipo X'Pert-Pro (Philips), con tamaño de paso 0.001° , goniómetro PW3050/60 (Theta/Theta), ánodo de $\text{Cu K}_{\alpha} = 1.54060 \text{ \AA}$, corriente de 40mA y voltaje de 45kV.

Los espectros de FTIR de las muestras se realizaron en un equipo THERMO NICOLET 6700, con el método de la pastilla de bromuro de potasio y se analizaron en un rango de 300 a 4000 cm^{-1} (número de onda), para observar las vibraciones de los compuestos orgánicos presentes en las MOFs (principalmente los grupos funcionales del ligando orgánico).

La espectroscopia Raman se realizaron en un equipo Raman Renishaw con el rango de 100 - 4000 cm^{-1} utilizando el láser verde con una longitud de onda de 523 nm con un tiempo de adquisición de 10 segundos 5% de potencia y tres acumulaciones.

En la microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) se utilizó un equipo SUPRA 55 PV, Carl Zeiss con detector de electrones secundarios (2.0 kV) con un intervalo de 5 a 50 mil aumentos para obtener imágenes a una escala nanométrica.

La determinación de área específica se realizó en un equipo Belsorp (BelJapan) utilizando el método de área BET a $-196.15\text{ }^{\circ}\text{C}$, NTCs, se pesaron aproximadamente 30 mg para desgasificarlos a 300°C durante 16 horas, también se registró el peso después de la desgasificación. Se evaluaron para obtener la capacidad de adsorción de H_2 cromatográfico (99.998% de pureza) a -196.15 y $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ en el mismo equipo.

7. Resultados

En este capítulo se recopilan los resultados obtenidos durante toda la etapa de síntesis, caracterización y evaluación para los MOFs y NTCs.

7.1 Caracterización de MOFs

7.1.1 DRX de MOFs BTC y MIL-53

En la Figura 7.1 se muestran los patrones de difracción de rayos-X de los MOFs de Co-Fe-BTC y Ni-Fe-BTC con los diferentes porcentajes de metales. En los patrones de difracción de rayos-X para las MOFs de Co-Fe-BTC y Ni-Fe-BTC con altos porcentajes de hierro, se observa el patrón de difracción de rayos-X característico de la MOF de Fe-BTC (129), salvo que se atenúan la intensidad de sus picos al ir disminuyendo el porcentaje de Fe en la síntesis.

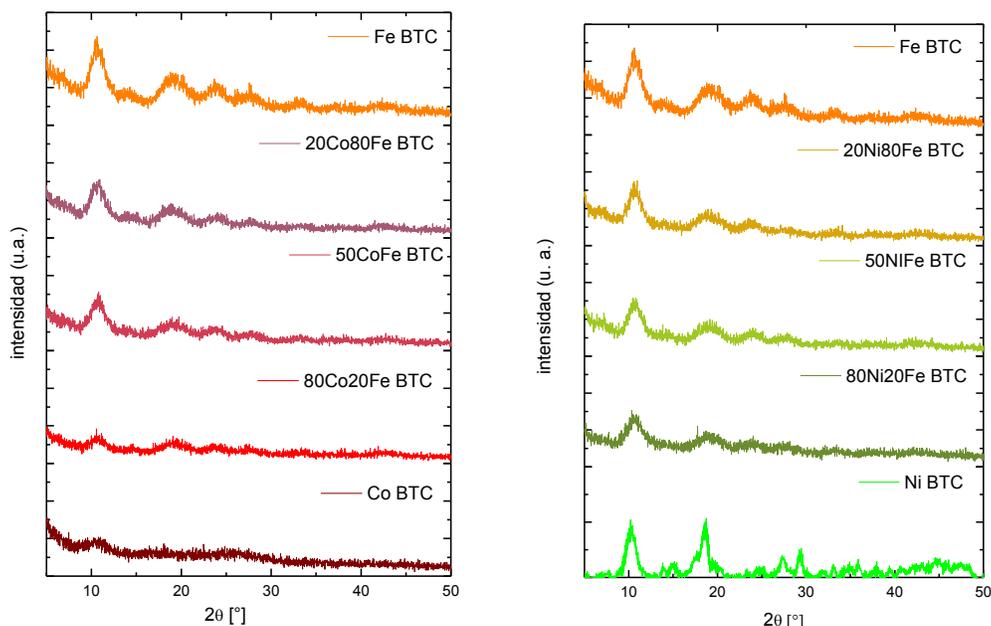


Fig. 7.1 Comparación de los patrones de difracción de MOFs Co-Fe-BTC y Ni-Fe-BTC.

El patrón de difracción de Co-BTC reportado en la literatura (130) muestra picos de difracción en $2\theta=17.5^\circ$ y 18.7° , sin embargo en nuestro caso sigue el mismo comportamiento que la Fe-BTC con el pico principal en $2\theta=10^\circ$. En el caso del patrón

de difracción del Ni-BTC es similar al reportado en la literatura (131), las diferencias que se observan se deben a que el material presenta fluorescencia (mismo caso que el Co-BTC, tubo de Cu) lo que se traduce en ruido.

En la Figura 7.2 se muestran los patrones difracción de rayos-X de los MOFs MIL-53 de Fe, Co y Ni. Los análisis se realizaron con el mismo equipo que para las MOFs BTC, en este caso no presentan fluorescencia y se tienen patrones bien definidos.

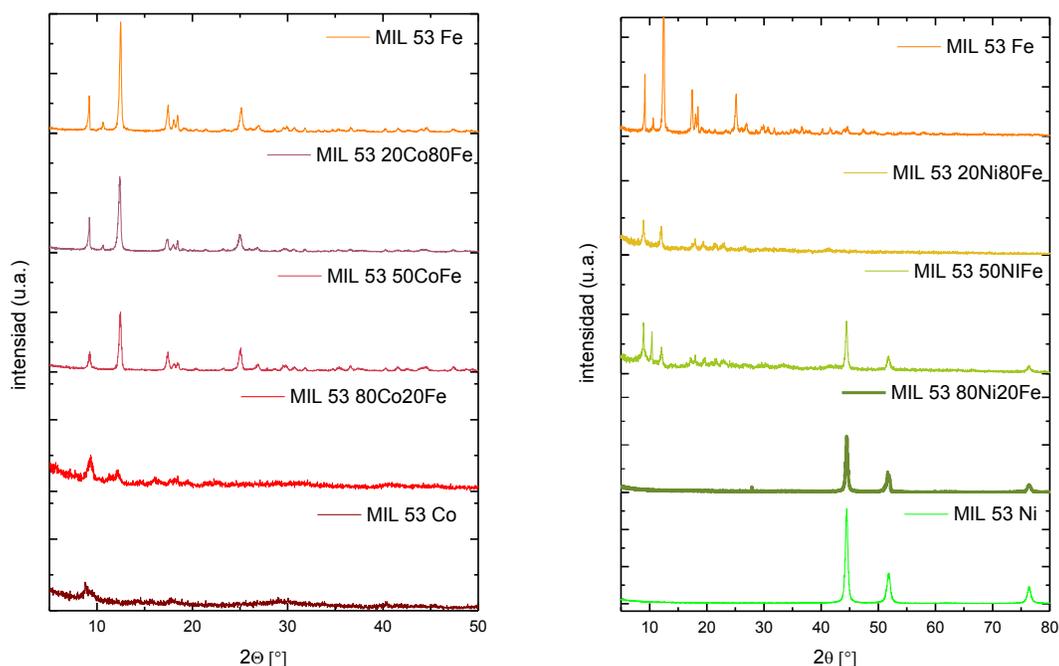


Fig. 7.2 Patrones de difracción de rayos-X de las MOFs tipo MIL 53 de Co, Ni y Fe.

El patrón de difracción de rayos-X del MOF MIL-53 de Fe es acorde a la literatura, los picos que se obtiene son bien definidos lo cual demuestra su alta cristalinidad (132). Para las MOFs MIL-53 (Co y 80Co20Fe), se observan picos anchos lo que indica materiales semiamorfos o semicristalinos, siendo muy similar a la MOF Fe-BTC. Mientras en los MOFs MIL-53 mezclados con altos porcentajes de Fe se observa solo el patrón de la MOF MIL-53 Fe. El patrón de difracción del MOF MIL-53 de Ni es prácticamente el mismo que en su estado metálico (Ni cúbico) para corroborar que se tenga los precursores orgánico, se realizaron los análisis en espectroscopia FTIR y

Raman. En la serie de MOFs MIL-53 de Fe-Ni se presentan patrones de difracción que van cambiando gradualmente de estructura sin perder cristalinidad. En las muestras con altos porcentajes de Fe se pueden observar picos desfasados que se atribuyen a impurezas en espacios interplanares que modifican la distancia entre planos. La MOF 50:50 es un caso particular ya que al parecer se tienen simultáneamente ambas estructuras de MIL-53 Fe y MIL-53 Ni.

7.1.1.2 Espectros IR de MOFs BTC y MIL-53

En la Figura 7.3 se muestran los espectros FTIR de los MOFs Co-BTC, Ni-BTC y Fe-BTC y sus combinaciones. En estos se muestran bandas en 1375, 1560 y 1610 cm^{-1} . Las bandas en 1375 y 1564 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones asimétricas y simétricas de los grupos carboxilo presentes en el ligando orgánico (133) (134), respectivamente. Las bandas cercanas a 1689 cm^{-1} pertenecen a vibraciones de estiramiento del enlace C=O del ligando orgánico (132). La banda situada en 538 cm^{-1} se atribuye al enlace M-O que implica la unión del metal-oxígeno (Ni-O, Co-O, Fe-O) (132). En 1112 y 941 cm^{-1} corresponden a trimesato de Fe (129).

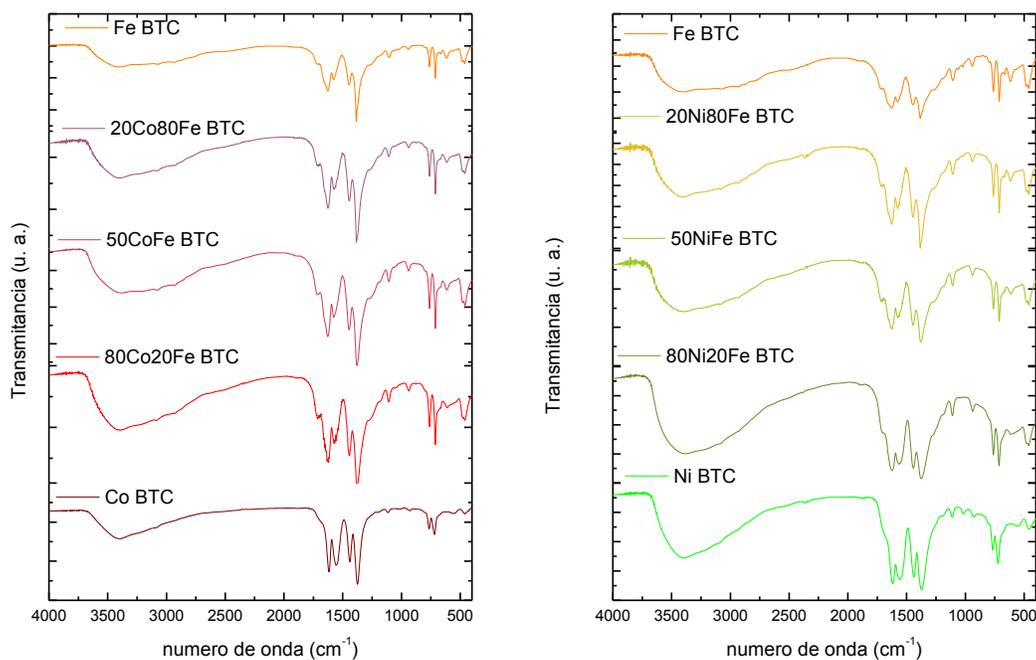


Fig. 7.3 Espectros de FTIR de MOFs Co, Ni y Fe BTC en sus diferentes composiciones.

Las bandas que presenta las MOFs MIL-53 de Fe, Ni, Co y sus combinaciones (figura 7.4), son similares debido a que poseen los mismos ligandos orgánicos solo con diferente metal y son las características de este tipo de MOF (135). Las bandas en 1535 y 1390 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones asimétricas y simétricas de los grupos carboxílicos del ligando orgánico (132), las vibraciones del enlace C-H del anillo bencénico se encuentra alrededor de 747 y 1020 cm^{-1} (132) (134), las vibraciones del estiramiento entre el grupo carboxilo del ligando orgánico y el metal en 538 cm^{-1} (132) como ya se había mencionado anteriormente, las vibraciones de los enlaces de los metales presentes en MOFs están por debajo de 600 cm^{-1} , otras bandas en 1382 y 941 cm^{-1} indican el estiramiento del grupo ácido sulfoxy (136). A excepción de la MOF 80%Ni que presenta bandas menos intensas del anillo bencénico y de los grupos carboxilos coordinados al centro metálico indicando poca coordinación de estos grupos con los metales involucrados.

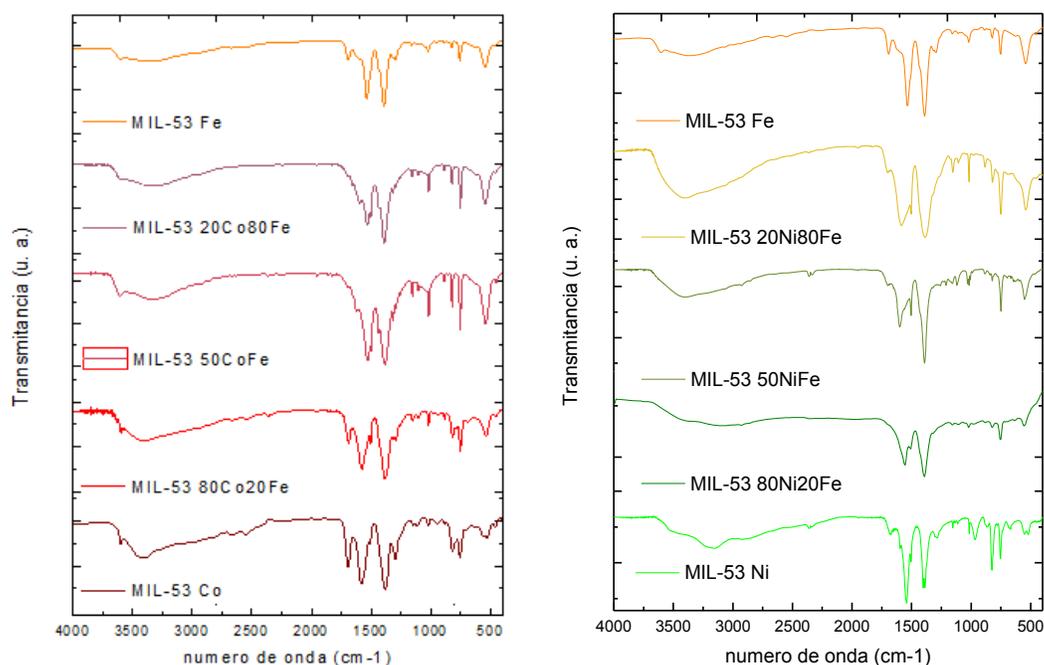


Fig. 7.4 Espectros de FTIR de MOFs MIL-53 Co, Ni y Fe en sus diferentes composiciones.

7.1.1.3 Espectros Raman de los MOFs

En la Figura 7.5 se muestran los espectros Raman de las MOFs BTC de Ni, Co, Fe y sus combinaciones. En todos los materiales se muestra el mismo espectro debido a que presentan el mismo ligando orgánico. La banda en 1607 y 1002 cm^{-1} indica la presencia de los enlaces C=C simétrico de los anillos del benceno. Las bandas en 820 y 712 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de los enlaces C-H, los enlaces C-O-C muestran frecuencias de vibración en el intervalo de 1550-1460 cm^{-1} , y las vibraciones correspondientes a la interacción M-O (Fe-O, Ni-O, Co-O) se encuentran por debajo de los 600 cm^{-1} (137).

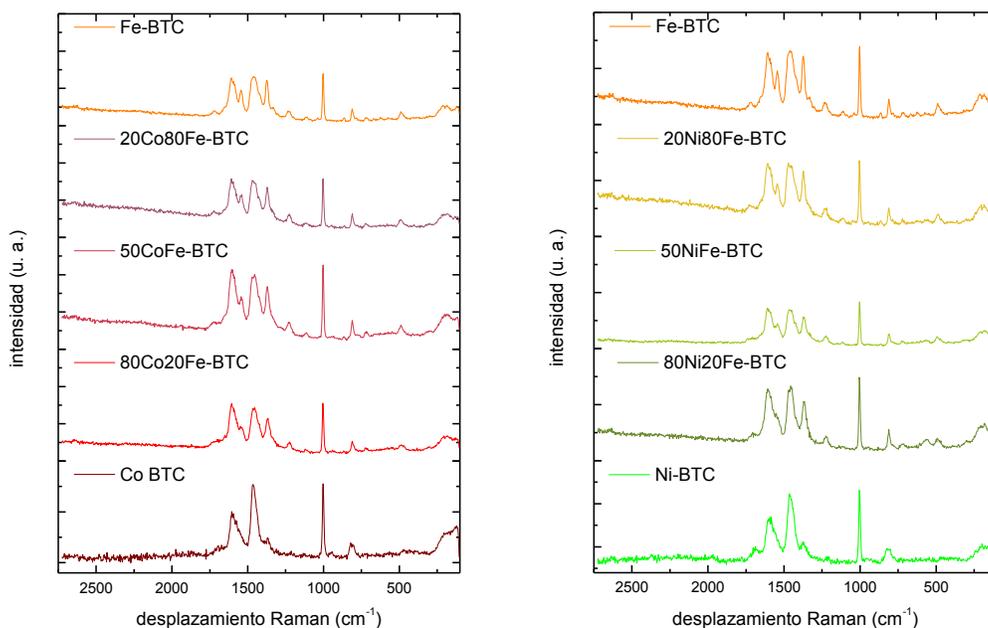


Fig. 7.5 Espectros de Raman de MOFs BTC Co y Ni-Fe en sus diferentes composiciones.

En la figura 7.6 se muestran los espectros Raman de la serie MIL-53 de Fe, Ni y Co. Las muestras presentan el mismo espectro Raman debido a que poseen el mismo ligando orgánico. Las bandas que caracterizan el ácido tereftálico se presentan cercanos a 1650 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del grupo carboxilo (C=O). Las vibraciones del anillo bencénico que deforman el plano se presentan en 1614 y 1445 cm^{-1} . La banda en 1133 cm^{-1} se atribuye a la deformación de un carboxilato acoplado a un modo de estiramiento de C-C (138).

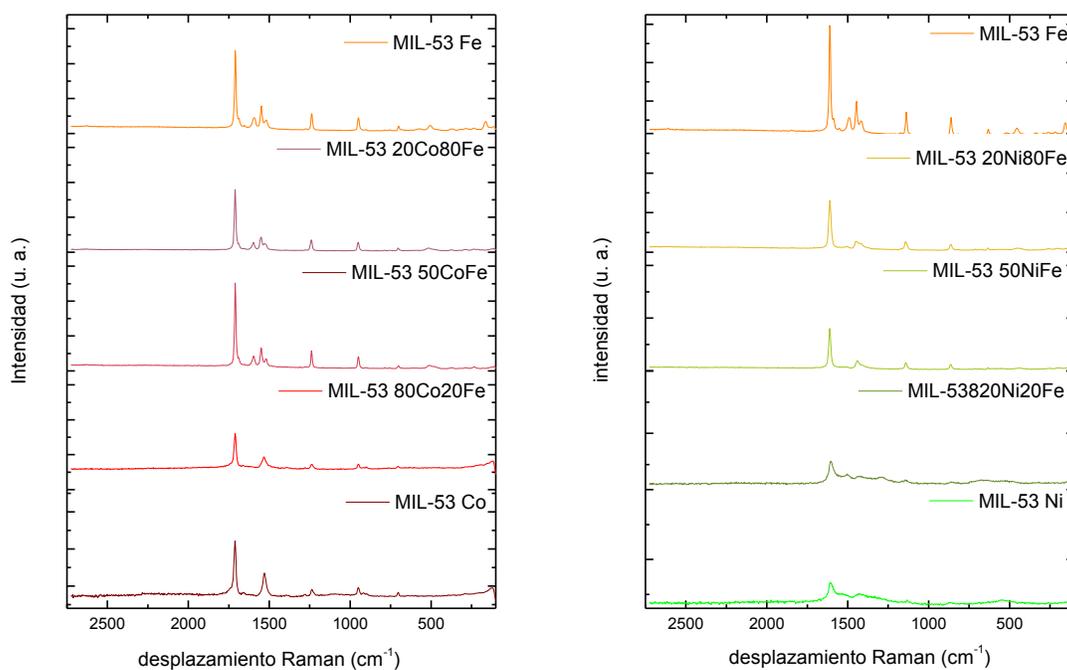


Fig. 7.6 Espectros de Raman de MOFs MIL-53 Co y Ni-Fe en sus diferentes composiciones.

7.2 Caracterización de los NTCs

Los resultados que a continuación se presentan, son de los NTCs sin purificar y purificados sintetizados a partir de MOFs BTC y MIL-53. Todos los MOFs sintetizados previamente (Tabla 7.1) fueron utilizados para la obtención de los NTCs.

7.2.1 Caracterización de los NTCs obtenidos de los MOF BTC y MIL-53

Se caracterizaron todos los materiales sin purificar por las distintas técnicas, estos materiales no fueron evaluados ya que tienen metales residuales producto de los precursores, además de carbono amorfo propio de la síntesis.

7.2.1.1 DRX de NTCs BTC y MIL-53

Los patrones de difracción de rayos X de los NTC fueron realizados en el mismo equipo que se utilizó para las muestras de MOFs BTC y MIL-53. Los patrones de difracción de los NTCs sintetizados con las MOFs tipo BTC (figura 7.7) muestran picos similares diferenciándose en la intensidad y ubicación de los picos correspondientes

al metal precursor. Los análisis de difracción de rayos X realizados a los NTCs presentan picos característicos en $2\theta = 26.42, 44.6, 77.54$ y 42.84° (orden de importancia de los picos) que corresponde al grafito (JCPDS: 75-1621) y coinciden con los patrones de la base de datos High Xpert score (todos los patrones de difracción fueron analizados en este programa). En los NTCs sintetizados con el MOF de Fe-BTC, la serie de picos que se observan entre $2\theta=40$ y 50° corresponden al Fe_3C (JCPDS: 85-1317) (presentan traslapamiento con el grafito). Mientras para los NTCs sintetizados a partir de MOFs con menores concentraciones de Fe, se observan picos en $2\theta=44.35$ y 64.52° característico del Fe metálico (JCPDS: 85-1410). Conforme se incrementa la concentración del metal Ni o Co y disminuye el Fe en la MOF, se observan los picos correspondientes al metal (Ni o Co). En el caso del Co se presenta picos en $2\theta=44.19, 51.46$ y 75.84° (JCPDS: 15-0806) característicos del Co metálico con estructura cúbica, y picos de baja intensidad en $2\theta=42.33$ y 47.43° de estructura desconocida, sin embargo, en los patrones obtenidos de los NTCs de Co estos picos están ligeramente desplazados, ($2\theta=41.78^\circ$ y 47.306°) lo que indica una mezcla de fases. La estructura del Co desconocida se atribuye a que, aun siendo de estructura cúbica, estos al ir creciendo tienen ligeras deformaciones que no les permiten ser de estructura cúbica perfecta, por lo tanto, presentan los patrones de difracción con ciertas deformaciones. En el caso de los NTCs sintetizados a partir de MOFs de Ni también presentan los picos característicos del Ni cúbico, en $2\theta=44.4, 51.75$ y 76.28° (JCPDS: 4-0850).

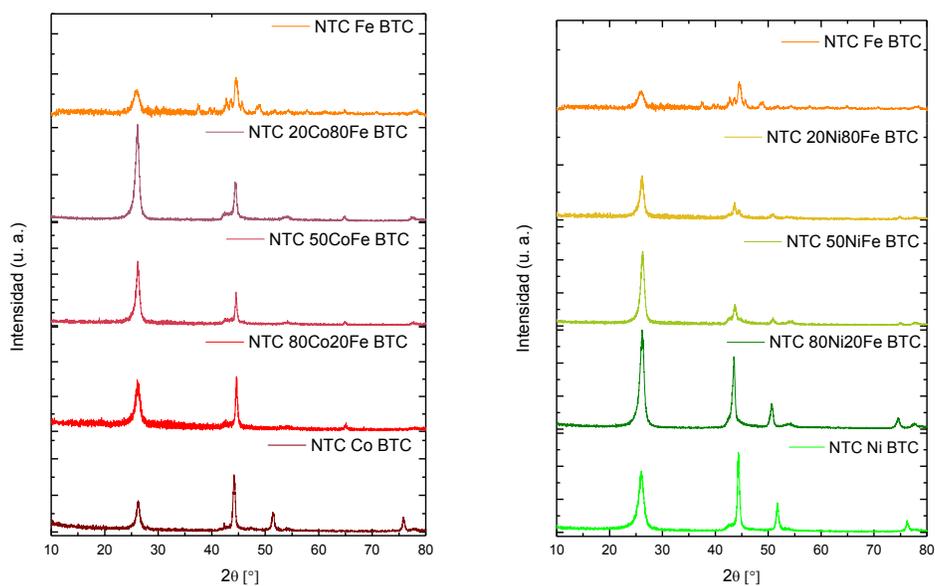


Fig. 7.7 Patrones de difracción de NTCs Co y Ni-Fe BTC sin purificar.

En los patrones DRX de los NTCs sintetizados con los MOFs MIL-53 de Fe, Ni y Co (figura 7.8) son similares a los de tipo BTC, con los picos correspondientes al grafito en $2\theta=26.05^\circ$ y 77.87° (JCPDS: 75-1621). Sin embargo, en este caso no hay indicios de la formación de FeC_3 , los picos que se observan en $2\theta=44.354^\circ$ y 64.52° (JCPDS: 85-1410) son característicos de Fe cúbico. En el caso de los NTCs a base de MOFs combinadas de Co y Fe, se obtiene patrones característicos de ambos metales, el pico de mayor intensidad ubicado en $2\theta=44^\circ$ es característico de ambos metales por lo que se traslapan, pero los picos de menor intensidad relativa del Co metálico se presentan en $2\theta=64.52^\circ$ y 51° indicativo de la presencia del Co en las muestras, además de la de Fe metálico.

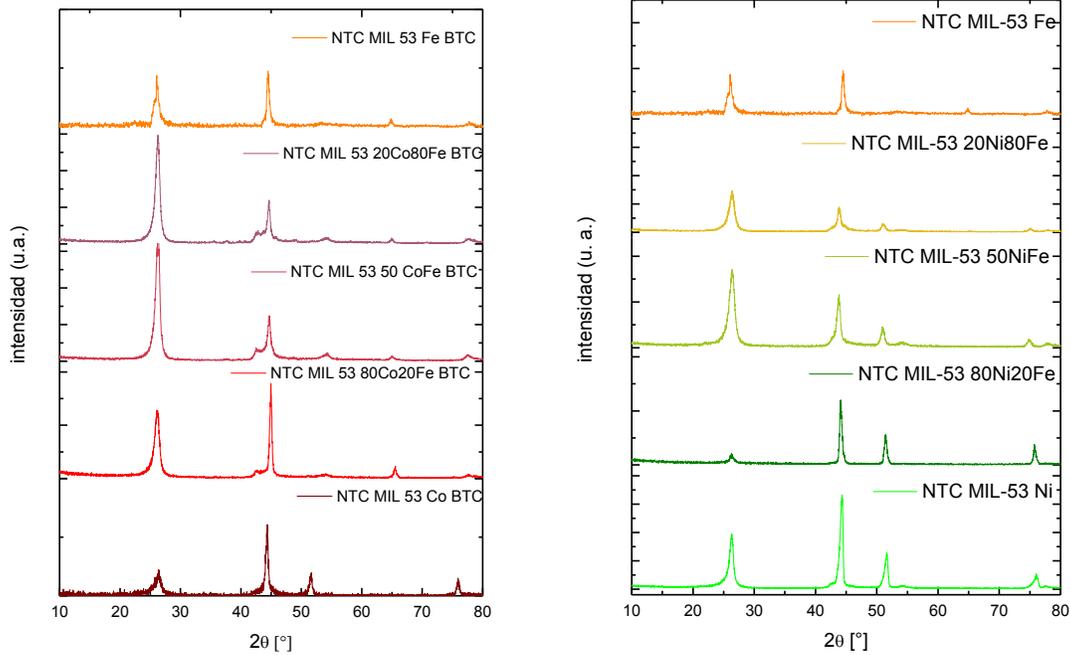


Fig. 7.8 Patrones de difracción de NTCs MIL-53 Co y Ni-Fe BTC sin purificar.

7.2.1.2 Espectros Raman de NTCs BTC y MIL-53

Las sorprendentes propiedades que poseen los NTCs se deben a su singular estructura electrónica y vibracional, estos materiales resultan ser perfectos para ser analizados por espectroscopia Raman, ya que muchas de sus transiciones ópticas ocurren justo en el intervalo de energía que ocupan sus láseres 1.17 eV (1064nm) y 2.6 eV (477nm), proporcionando información que contribuye al entendimiento de sus propiedades. Los NTCs se acoplan a la espectroscopia Raman de una manera tan sutil, que cuando se registran nuevas contribuciones tecnológicas, éstas se implementan inmediatamente al estudio de los NTCs (139).

En los espectros Raman se presentan 4 bandas que son características de los NTCs:

- Banda “G” en 1600 cm^{-1} correspondiente al espectro de grafito y su vibración fundamental de elongación (primer orden) (139).
- Banda “G’” en 2650 cm^{-1} indican un sobre tono y es asociada a los NTCPM

- Banda “D” alrededor de 1300 cm^{-1} está asociada a los defectos provocados por vacantes, red finita, en otras palabras es la pérdida de simetría traslacional en la red 2D del grafito (139).
- Banda “RBM” ubicada entre 150 y 300 cm^{-1} y corresponde a NTCPS.

En la Figura 7.9 se muestran los espectros Raman de las muestras sintetizadas con las MOFs BTC. En todos los espectros se presentaron las tres primeras bandas *G*, *D* y *G'* que corresponden a NTCPM y en el caso de los NTCs sintetizados con las MOFs de Fe-BTC, 50%CoFe-BTC, 20%Ni-BTC y aunque con menor intensidad Co-BTC, presentan formación de NTCPS.

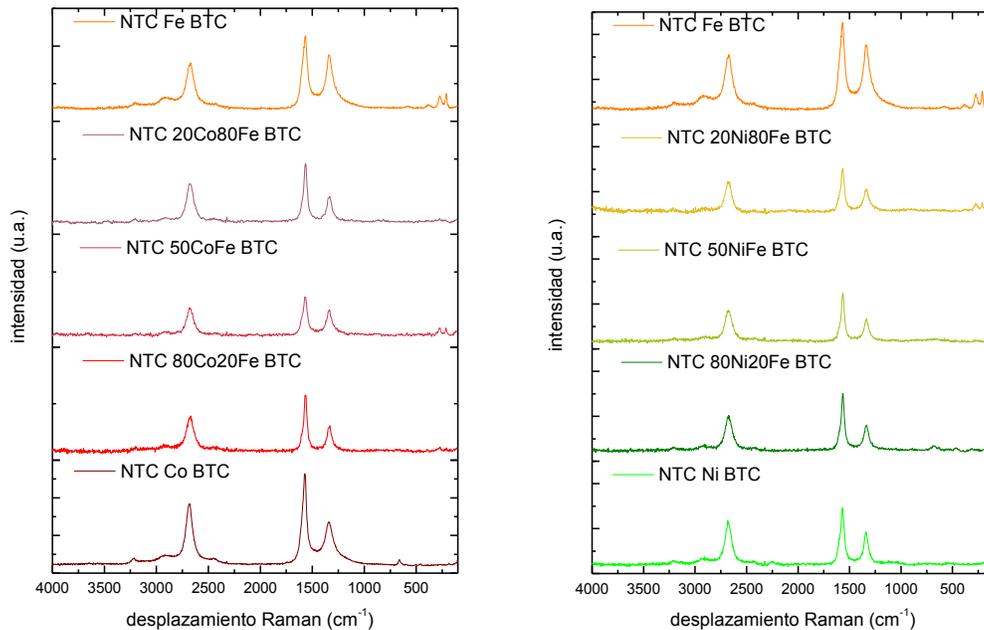


Fig. 7.9 Espectros Raman de NTCs Co-Fe BTC y Ni-Fe BTC.

Los espectros Raman obtenidos de los NTCs MIL-53 (figura 7.10, presentan las mismas bandas que se mostraron en los análisis Raman de los NTCs BTC: las bandas *G*, *D*, *G'* y *RBM*, aunque en estos materiales sólo en la muestra de MIL-53 20Co80Fe se observan las bandas RBM correspondiente a NTCPS.

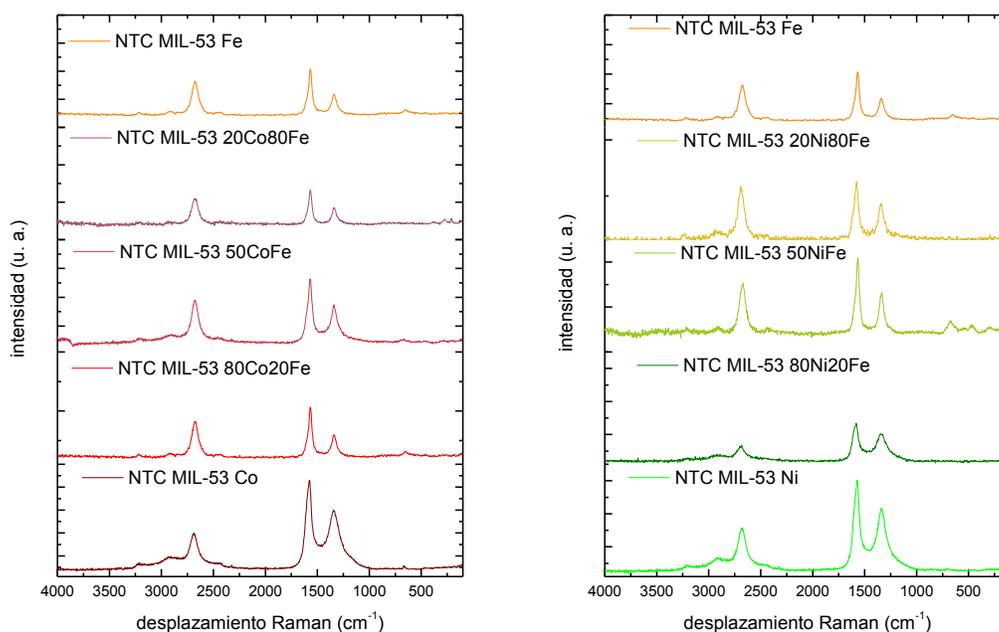


Fig. 7.10 Espectros Raman de NTCs Co-Fe BTC y Ni-Fe BTC.

7.2.1.3 Análisis de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para los NTCs

En la figura 7.11 muestra las micrografías de los NTCs sintetizados con las MOF de Fe, Ni y Co-BTC. Cabe mencionar que la microscopia puede ser una técnica subjetiva, ya que su análisis es en una determinada zona, no se puede decir que es completamente representativa. Las dos primeras micrografías muestran una cantidad mayor de NTCs, mientras que en la muestra de MOF de Co, se observa una menor cantidad de ellos.

En la figura 7.12 se observan las micrografías de los NTCs sintetizados a partir de las MOFs de Co-Fe-BTC, con estos catalizadores se presentan una mayor cantidad de NTCs con respecto a su homóloga sin Fe, lo cual indica la formación de una mayor cantidad de NTCs. En la Figura 7.13 se muestran las micrografías de los NTCs sintetizados con los MOFs Fe-Ni BTC. En todas se puede observar la presencia de NTCs pero en menor proporción que los mostrados para los sintetizados con los MOF Fe-Co BTC.

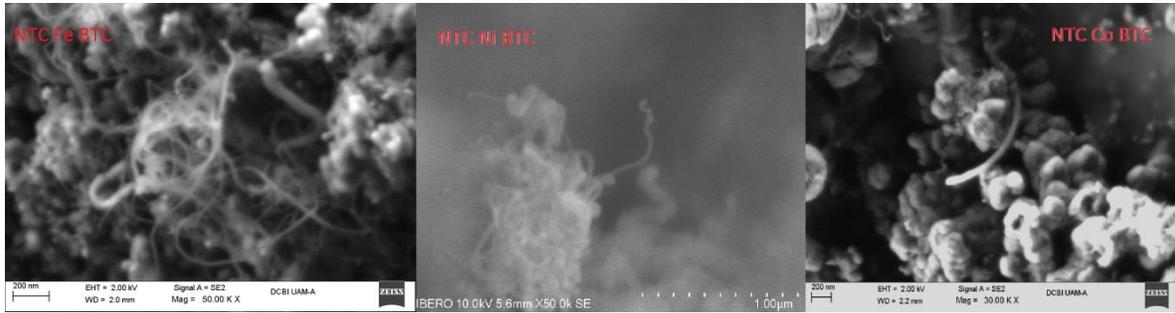


Fig. 7.11 Micrografías (MEB) de NTCs de MOFs BTC de Fe, Ni y Co.

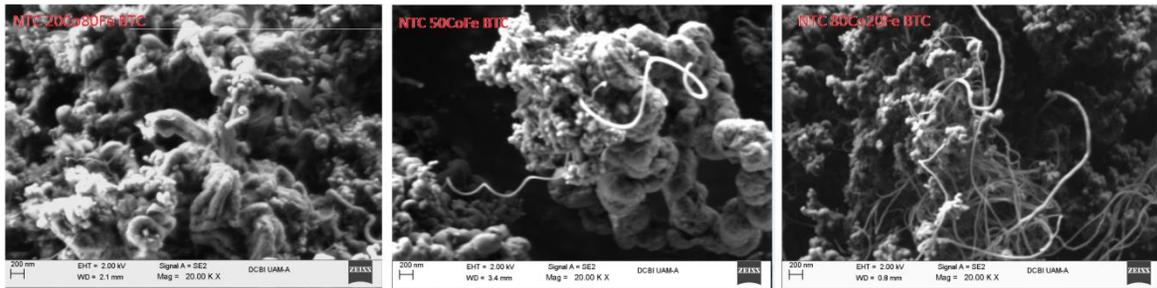


Fig. 7.12 Micrografías (MEB) de MOFs de Co-Fe-BTC.

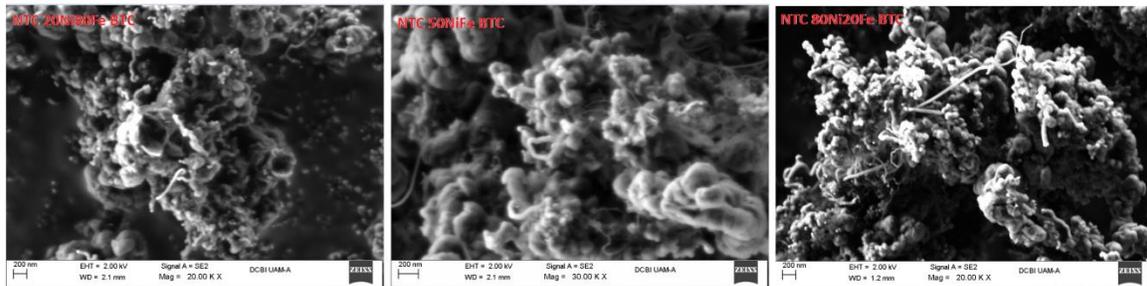


Fig. 7.13 Micrografías (MEB) de MOFs de Ni-Fe-BTC.

Las microscopías obtenidas de los NTCs MOFs tipo MIL-53 muestran una gran cantidad de NTCs, que parecen ser mayor a los producidos por MOFs BTC (figura 7.14).

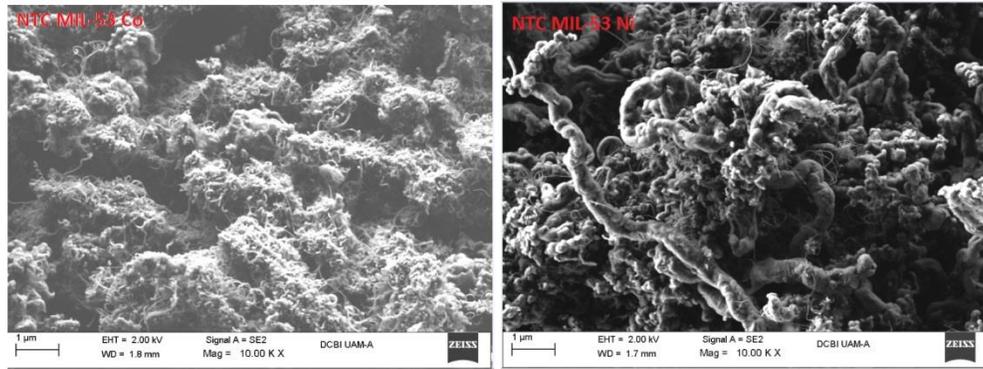


Fig. 7.14 Micrografías (MEB) de NTCs de MOFsMIL-53 de Ni y Co.

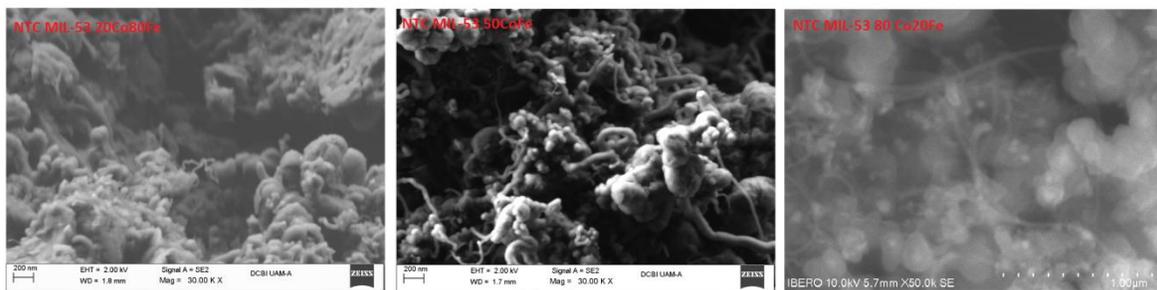


Fig. 7.15 Micrografías (MEB) de NTCs de MOFsMIL-53 de Co-Fe.



Fig. 7.16 Micrografías (MEB) de NTCs de MOFsMIL-53 de Ni-Fe.

7.2.1.4 Análisis elemental EDS

La espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés) es una técnica semi-cuantitativa que se aplica a superficies de materiales, en este caso se utilizó para contabilizar el contenido de metal en las muestras de NTCs.

En la tabla 7.1 se observa el contenido elemental en por ciento en peso de los NTCs BTC y MIL-53. Se observa que la composición principal pertenece al carbono de los NTCs. El contenido de metal (Co y Ni) en las muestras sin purificar aumenta proporcionalmente al contenido del % del metal con el que se sintetizó el MOF, el Fe al disminuir su concentración en la síntesis del MOF multimetálico, no disminuye su porcentaje en la composición del NTC.

Tabla 7.1 Porcentajes de composición de NTCs EDS.

Muestra de NTC	C % w	Fe % w	Co % w	Ni % w	O % w
NTCs Fe BTC	84.55	12.36	----	----	3.1
NTCs 20Co80Fe BTC	93.29	1.35	0.13	----	5.24
NTCs 50CoFe BTC	85.25	1.88	0.33	----	12.54
NTCs 80Co20Fe BTC	90.66	2.8	0.64	---	5.91
NTCs Co BTC	84.39	----	13.17	---	2.43
NTCs 20Ni80Fe BTC	94.7	2.41	----	0.16	2.73
NTCs 50NiFe BTC	95.27	1.52	----	0.25	2.96
NTCs 80Ni20Fe BTC	91.72	3.24	----	1.96	3.07
NTCs 2 80Ni20Fe BTC	90.07	4.84	----	2.55	2.54
NTCs MIL-53 50CoFe	87.61	5.27	4.13	----	3
NTCs 2 MIL-53 80Ni20Fe	91.06	0.94	----	1.6	6.41

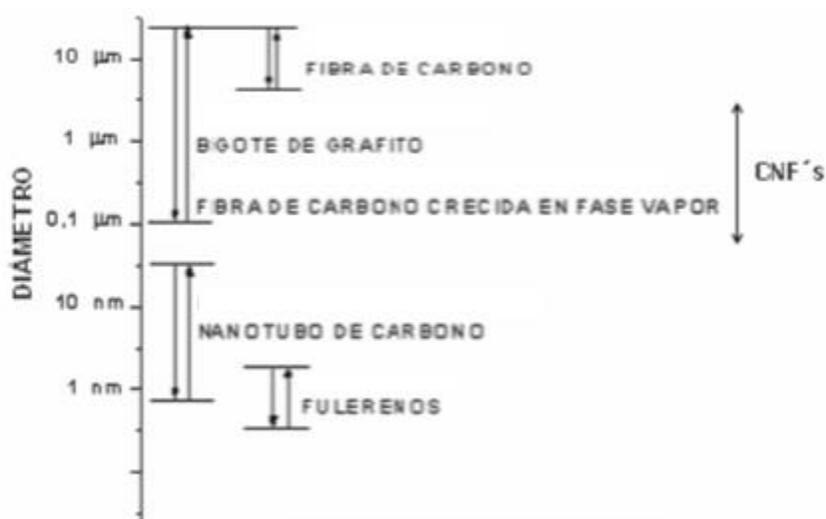


Fig. 7.17 Diámetros de estructuras de carbono (26)

De acuerdo a la escala de diámetros de estructuras de carbono mostrada en la figura 7.17, las fibras de carbono están por encima de 100 nm, en algunas micrografías se pueden observar presuntos NTCs con diámetros mayores a 100 nm

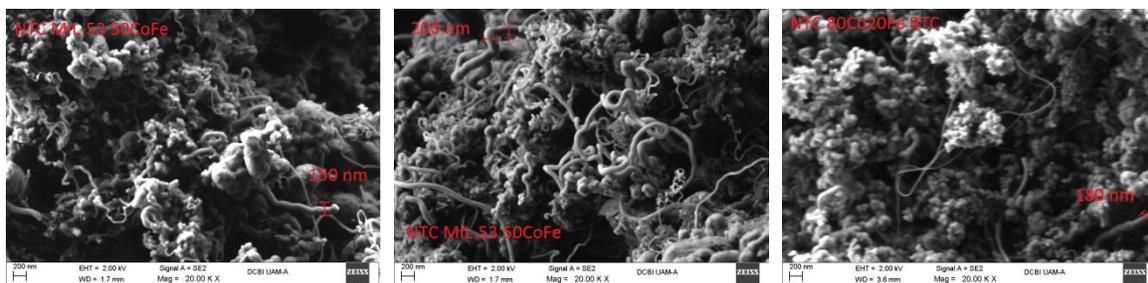


Fig. 7.18 Diámetros de fuera de los rangos de NTCs.

Los diámetros reportados en la literatura para NTCPS están entre 0.7 y 3 nm (25) (48) mientras para los NTCPM rondan entre los 15 y 30 nm (25) (42) (47) (figura 7.18).

7.2.2 Caracterización de los NTCs purificados.

Una vez obtenidos los NTCs estos fueron purificados con mezclas de ácidos concentrados con el objetivo de eliminar los precursores metálicos utilizados en la síntesis y el carbono amorfo formado durante la síntesis. La muestra de NTCs sintetizados se dividieron en dos partes iguales; la primera parte, los NTCs fueron purificados con la mezcla de H_2SO_4/HNO_3 (3:1) identificados con la letra “S”(de sulfúrico) y la segunda con la mezcla HNO_3/H_2SO_4 (3:1) identificada con la letra “N” (de nítrico), a partir de aquí se identificarán de esta manera las muestras.

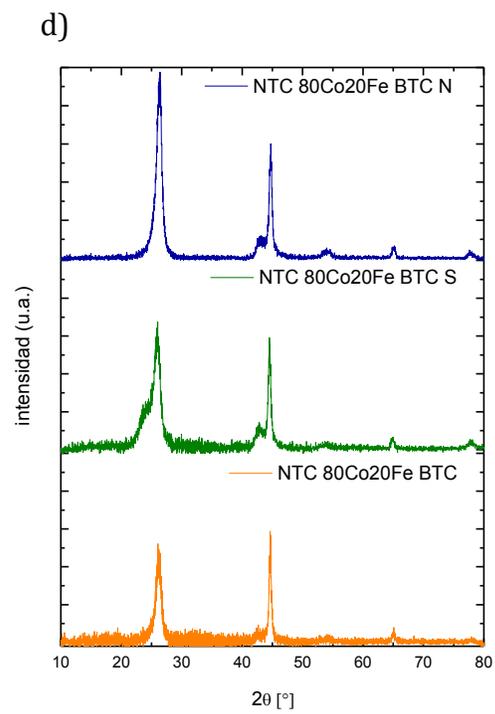
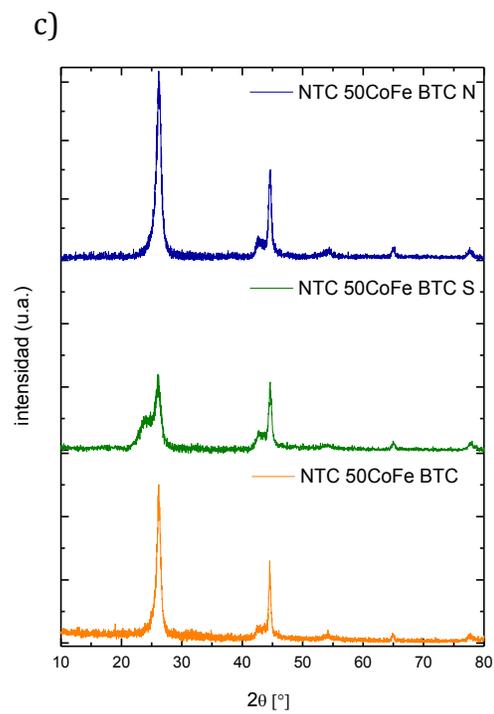
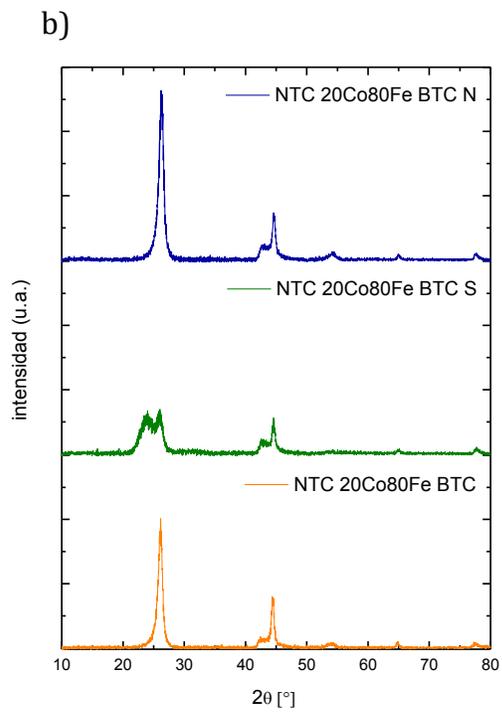
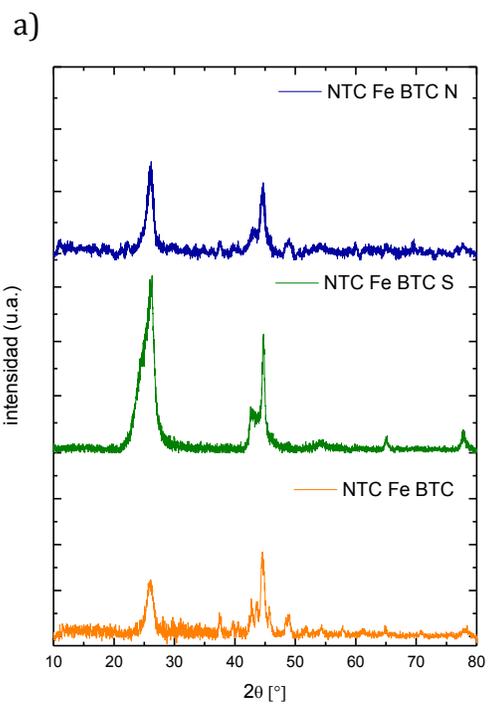
7.2.2.1 DRX de los NTCs BTC y MIL-53 purificados

En este apartado se analizan los patrones DRX de los NTCs obtenidos de las MOFs BTC y MIL-53 purificados con ambas mezclas de ácidos; se busca determinar si en las muestras se elimina el precursor metálico proveniente de la MOF mediante la ausencia de sus picos característicos en el patrón de difracción.

La Figura 7.19 muestra los patrones de DRX de los NTCs sintetizados de la serie Fe-Co BTC a sus diferentes porcentajes de metal y purificados. En el caso de los NTCs sintetizados con el Fe-BTC (*inciso a*) se observa como la purificación con ácido

sulfúrico elimina al Fe_3C , mientras que el purificado con ácido nítrico se muestran picos menos intensos que confirman aún la presencia de Fe_3C . Además, también se observa un aumento de la intensidad relativa del pico principal del carbono amorfo.

Para los NTCs purificados obtenidos con Co incorporado en el MOF BTC se observan picos más definidos del carbono amorfo después de la purificación, sin embargo ha sido difícil eliminar el Co metálico ($2\theta=44.21^\circ$, 51.52° y 75.85°) presente en los mismos, a excepción de los purificados obtenidos del MOF Co-BTC, en donde se observa una menor intensidad de los picos correspondientes a este. En todos los DRX de las muestras purificadas con ácido sulfúrico (Figura 7.18) se observa un hombro ($2\theta=23^\circ$), el cual podría estar relacionado con la presencia de ácido sulfúrico o un compuesto formado entre el S y carbono.



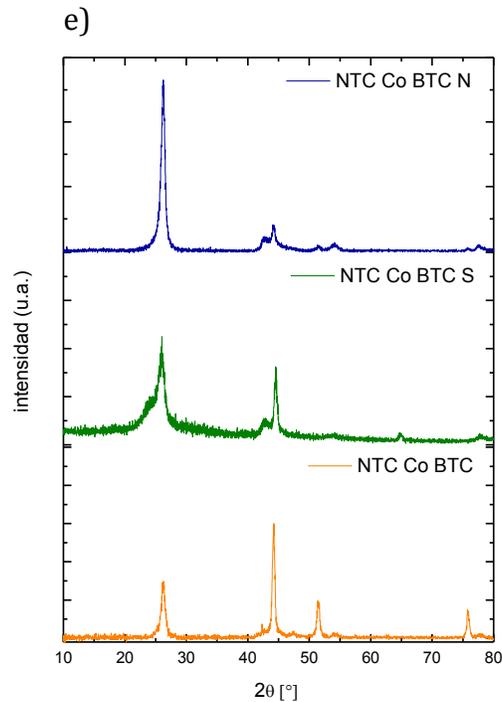


Fig. 7.19 Patrones de difracción de NTCs Co-Fe BTC purificados con S y N; a) NTC Fe-BTC, b) NTC 20Co80Fe-BTC, c) NTC 50CoFe-BTC, d) NTC 80Co20Fe- BTC y e) NTC Co-BTC.

Los DRX de los NTCs purificados obtenidos de los MOFs de Fe-Ni BTC son mostrados en la Figura 7.20. La purificación de estos materiales con la mezcla N permite incrementar la intensidad relativa de los picos correspondientes al grafito, además, se observó una ligera disminución de la intensidad de los picos correspondientes al Ni metálico en $2\theta=44.4$, 51.75 y 76.37° (JCPDS: 4-0850), revelando una baja eliminación del metal en estos materiales. A pesar de ello, en los NTC 80Ni20Fe-BTC y Ni-BTC se observó una disminución mayor del metal.

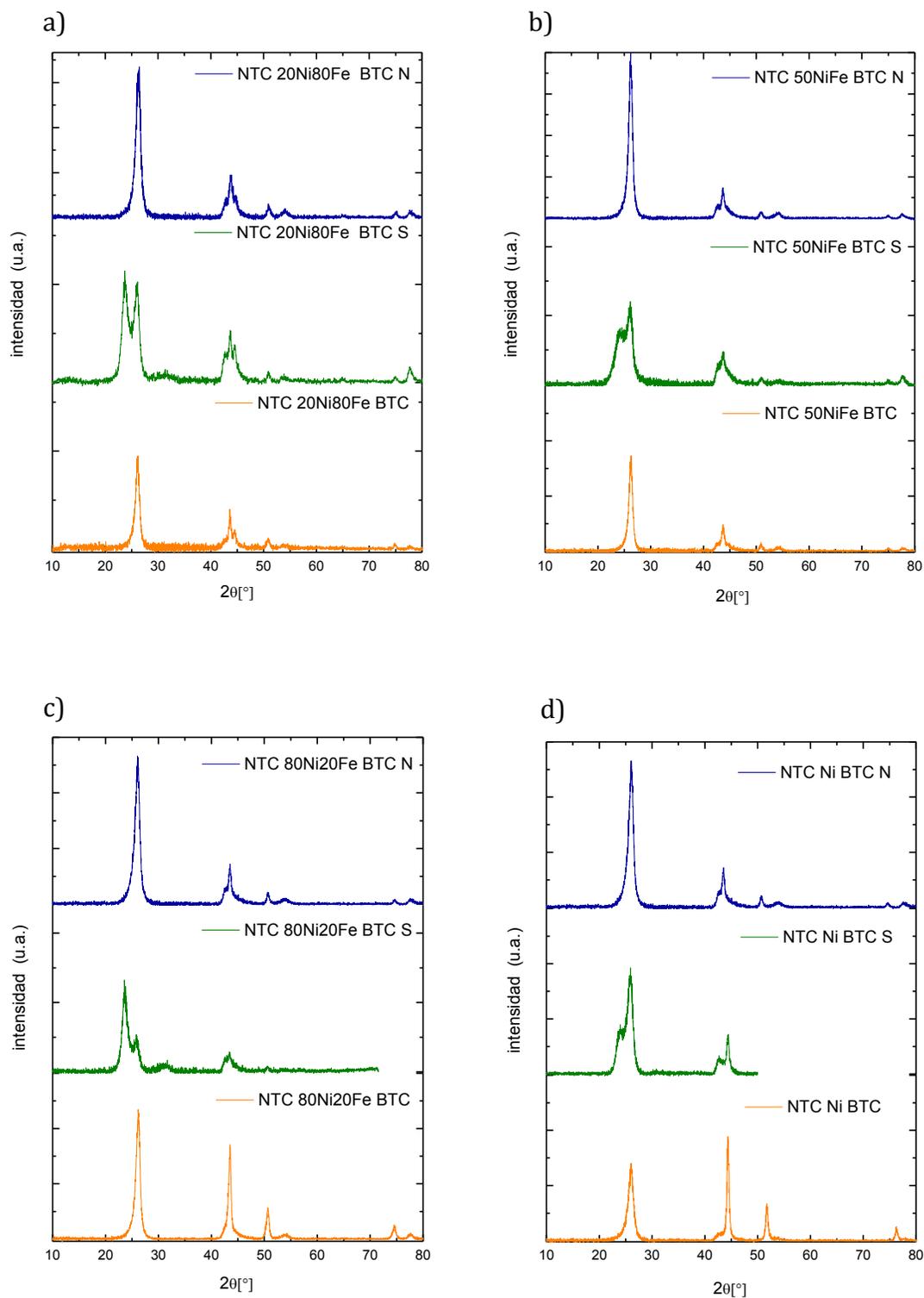
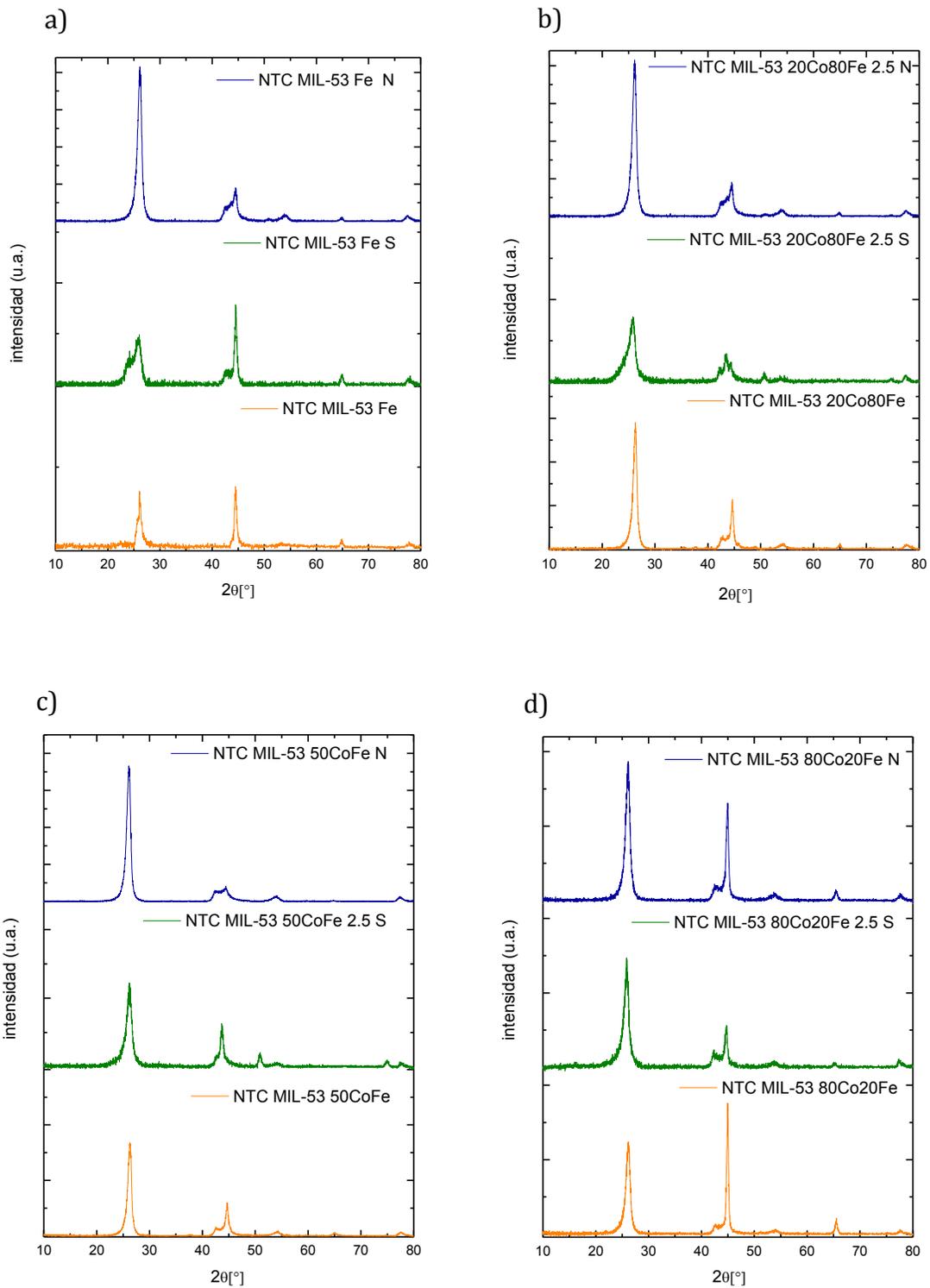


Fig. 7.20 Patrones de difracción de NTCs Ni-Fe BTC purificados con S y N; a) $20\text{Ni}80\text{Fe}$ -BTC, b) $50\text{Ni}50\text{Fe}$ -BTC, c) $80\text{Ni}20\text{Fe}$ -BTC y d) Ni-BTC.

La Figura 7.21 muestra los patrones de DRX de los NTC frescos y purificados con la mezcla N y S, sintetizados con el MOF MIL-53 de Fe y Co a las diferentes composiciones. Todos los difractogramas muestran los picos característicos del grafito. Sin embargo, en los purificados se observan estos picos más intensos y estrechos indicativo de una mejora en la cristalinidad.

Los NTCs sintetizados con el MOF MIL-53 Fe, muestran los picos del grafito y Fe, de manera similar como se presenta en los NTCs sintetizados con los MOFs tipo BTC. Además es importante señalar la presencia de un hombro en $2\theta=23^\circ$, debido posiblemente a una interacción entre el carbono amorfo o NTCs y las especies del ácido sulfúrico. Esto podría ser debido al tiempo tan largos que se utilizó para la purificación de los NTCs (24 h); por ello, se decidió modificar el tiempo a 2.5 horas. Las muestras de Fe-Co fueron purificadas durante 2.5 horas y no se observa este hombro, lo que permitió eliminar la interacción que se estaba llevando a cabo entre el carbono y el ácido sulfúrico. En el caso de los NTCs MIL-53 Co la purificación con la mezcla S elimino considerablemente los picos del Co metálico. La purificación con el ácido Nítrico en menor tiempo (2.5 h) también permitió disminuir la intensidad de los picos relacionados con el Co metálico, como en el caso de la muestra NTC Mil-53 50CoFe, donde se observa una disminución considerable de los picos característicos del Co metálico.



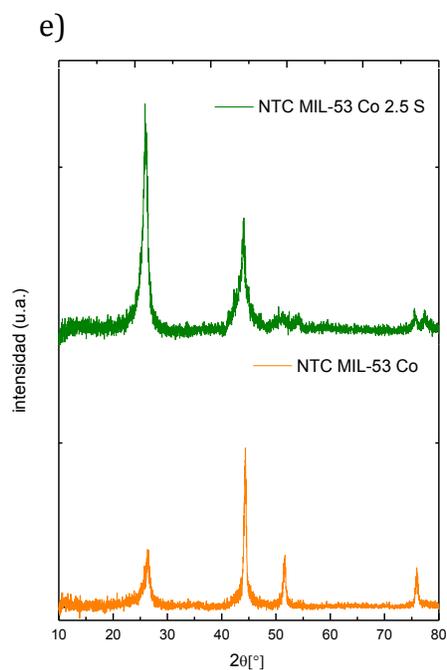


Fig. 7.21 Patrones de difracción de NTCs MIL-53 Co-Fe purificados con S y N; a) MIL-53 Fe b) MIL-53 20Co80Fe, c) MIL-53 50CoFe, d)MIL-53 80Co20Fe y e) MIL-53 Co.

Los NTCs purificados obtenidos de la serie Ni-Fe MIL-53 son mostrados en la figura 7.22, nuevamente se observan los picos característicos del grafito, así como en los materiales purificados con ambos ácidos se observa en algunos casos la disminución del contenido del metal que sirvió como soporte catalítico. Además de incrementar la intensidad relativa de los picos principales del grafito.

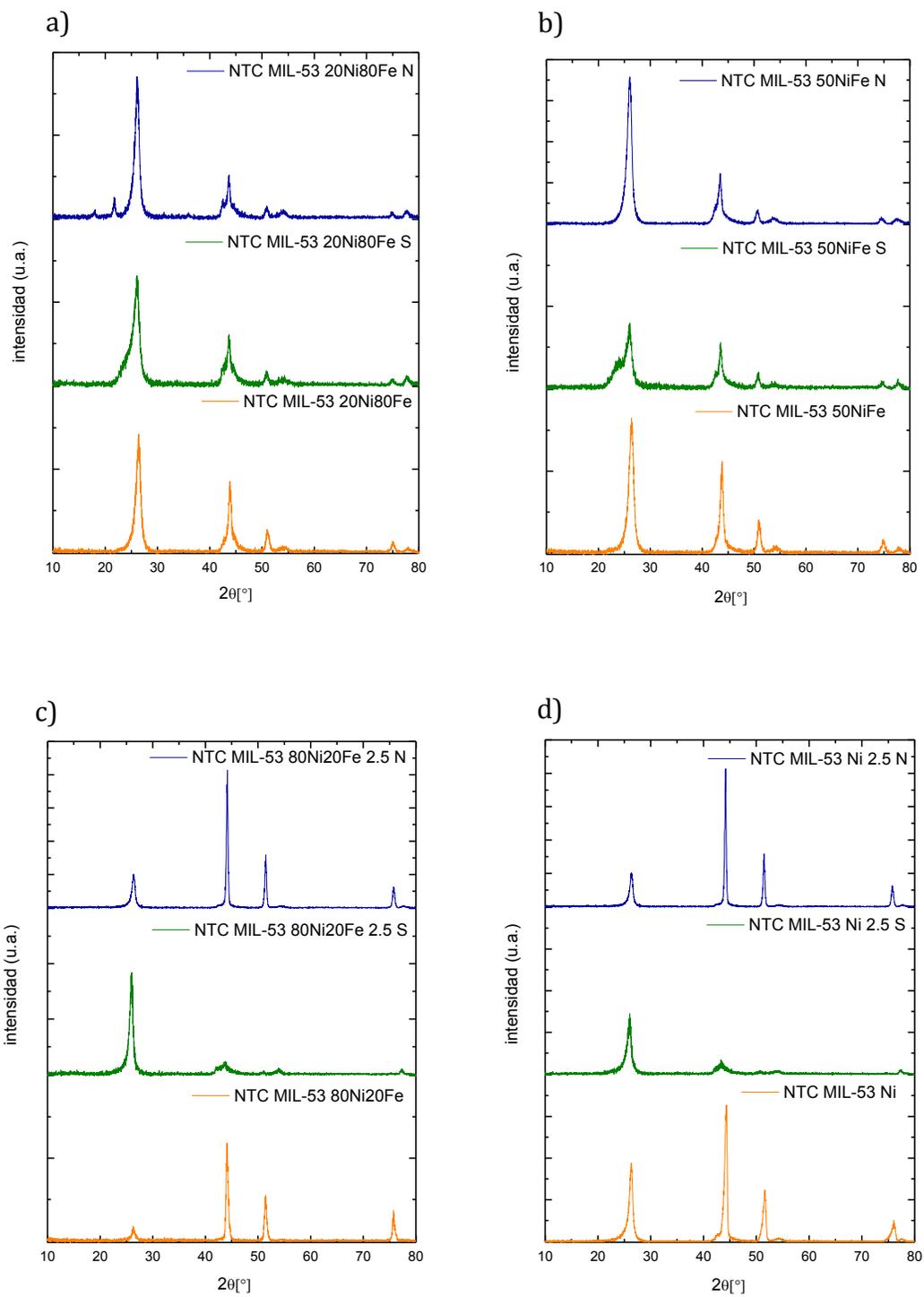


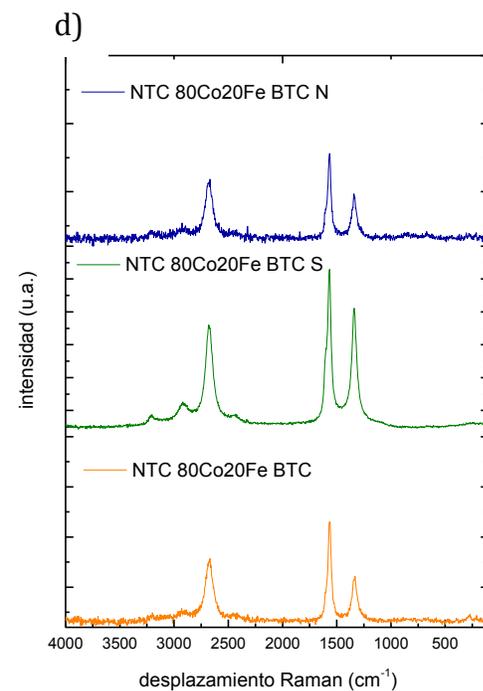
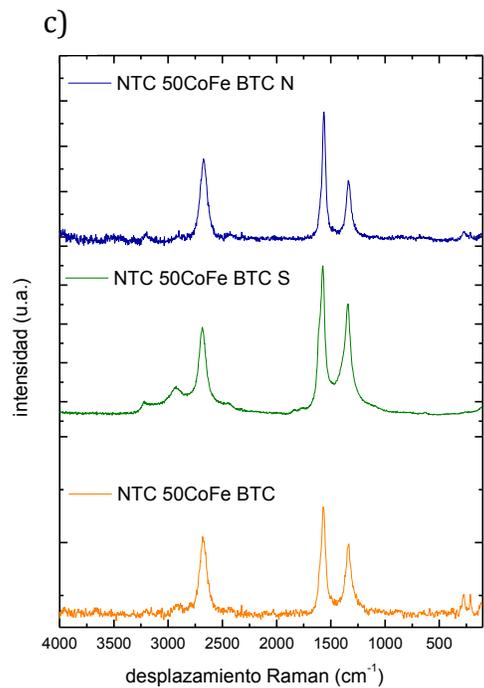
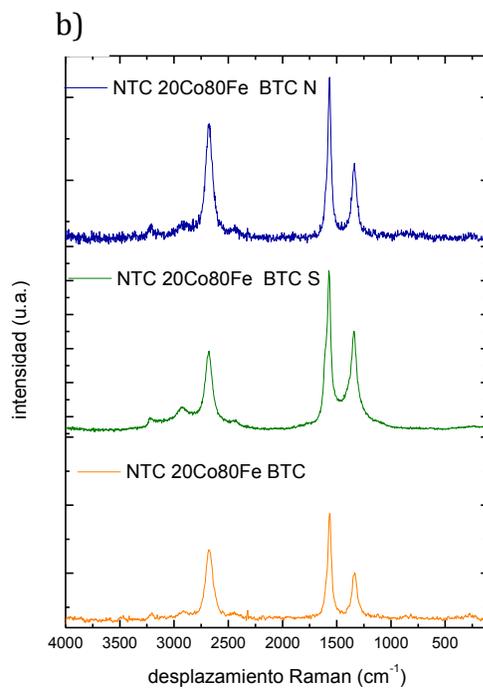
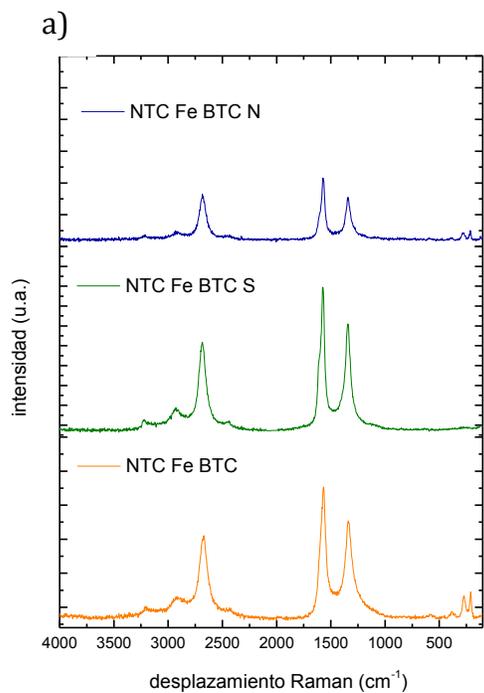
Fig. 7.22 Patrones de difracción de NTCs MIL-53 Ni-Fe purificados con S y N; a) MIL-53 20Ni80Fe, b) MIL-53 50NiFe, c) MIL-53 80Ni20Fe y d) MIL-53 Ni.

En las muestras NTC MIL-53 20Ni80Fe y NTC MIL-53 50NiFe purificadas, se observa una disminución considerable en la intensidad de los picos correspondientes al Ni metálico. Mientras, que en la muestra NTC MIL-53 80Ni20Fe purificada con mayor contenido de Ni se muestra la purificación de ésta con las dos mezclas de ácidos pero utilizando solo 2.5 horas, en el cual se puede observar que el método más efectivo es el de la mezcla S dado que elimina una gran cantidad de metal e incrementa considerablemente la intensidad del pico principal del grafito ($2\theta=26^\circ$). Este mismo comportamiento es mostrado en la muestra NTC MIL-53 Ni; sin embargo, en este caso no se observa un incremento considerable en la intensidad de los picos del grafito.

7.2.2.2 Espectros Raman de los NTCs BTC y MIL-53 purificados

Se caracterizaron los NTCs purificados para observar el comportamiento de las bandas características de los materiales y determinar si éstas mejoran la estructura para posteriormente llevar a cabo el almacenamiento de H₂.

Los espectros Raman de los NTCs de las MOFs de Fe-Co BTC y sus combinaciones (figura 7.23) demuestran un comportamiento similar, en el inciso *a* y *c* se obtienen NTCPS que al ser tratadas con la mezcla S se elimina la banda RBM (característica de los NTCPS) por el contrario, la mezcla N conserva esta banda con menor intensidad en ambos casos.



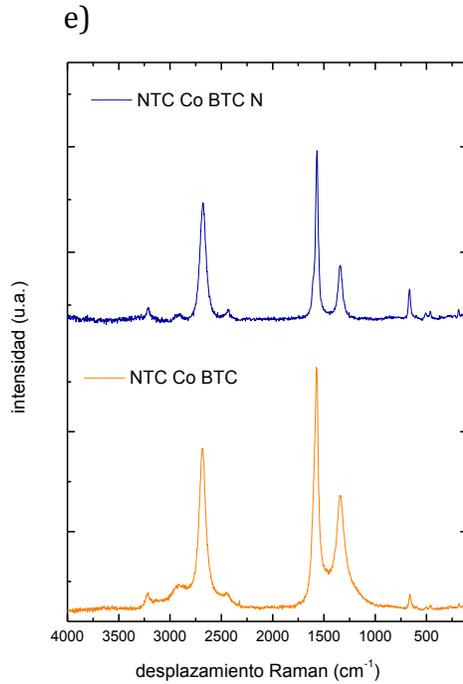


Fig. 7.23 Espectros Raman de NTCs Co-Fe BTC purificados con S y N; a) NTC Fe-BTC, b) NTC 20Co80Fe-BTC, c) NTC 50CoFe-BTC, d) NTC 80Co20Fe-BTC y e) NTC Co-BTC.

El efecto de las mezclas S y N sobre los NTCs sintetizados a partir de los MOFs de Fe y Ni-BTC, (figura 7.24). En el caso de los NTCs purificados con la mezcla S, la intensidad de la banda D ubicada en 1300 cm^{-1} se incrementa. Es importante notar que los tiempos de purificación se redujeron a 2.5 horas, debido a que el método previo (24 horas) era demasiado agresivo debido a la destrucción y contaminación de los NTCs.

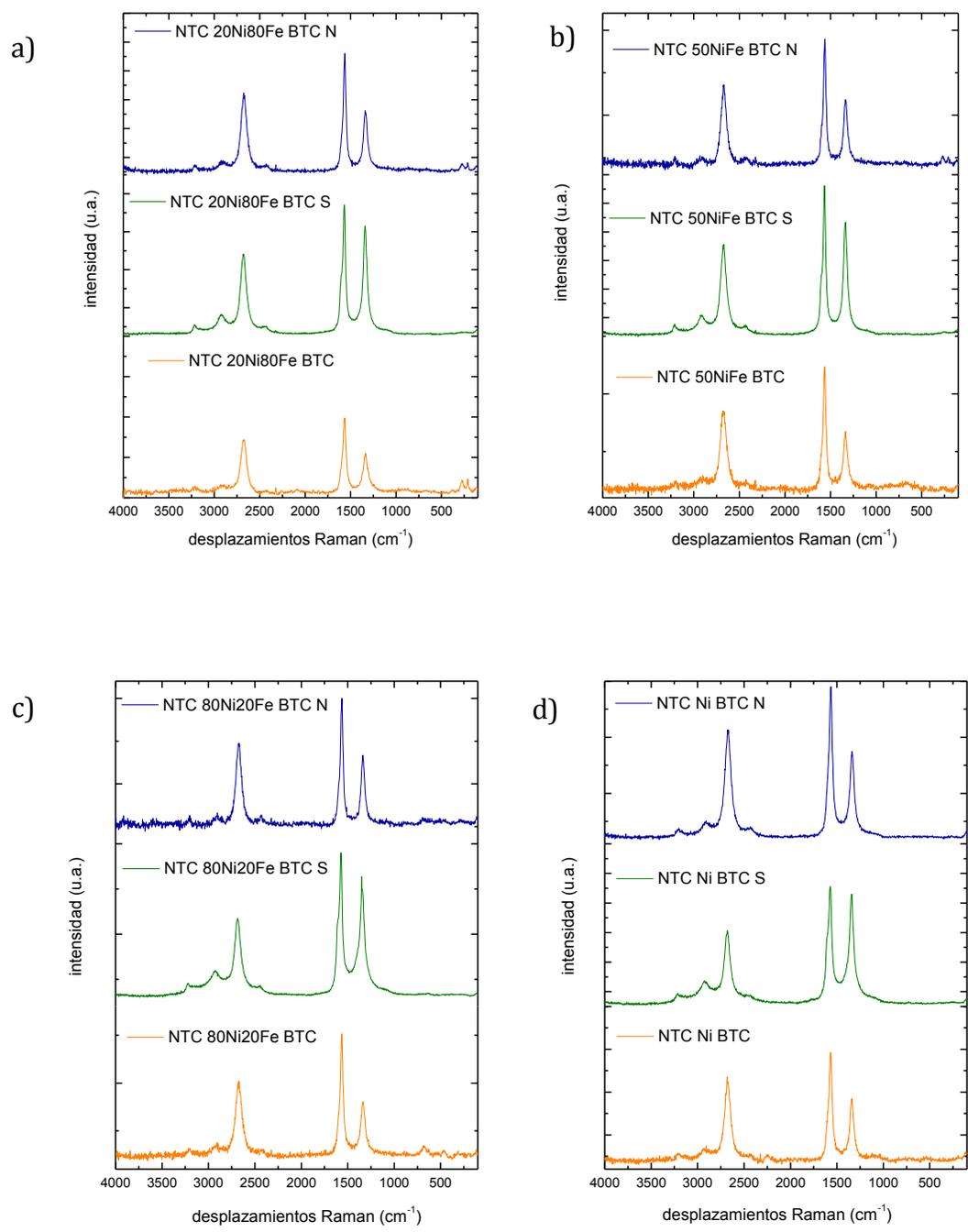
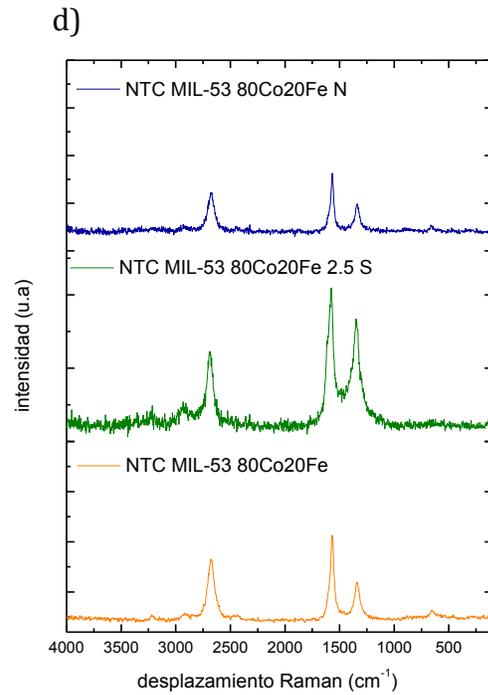
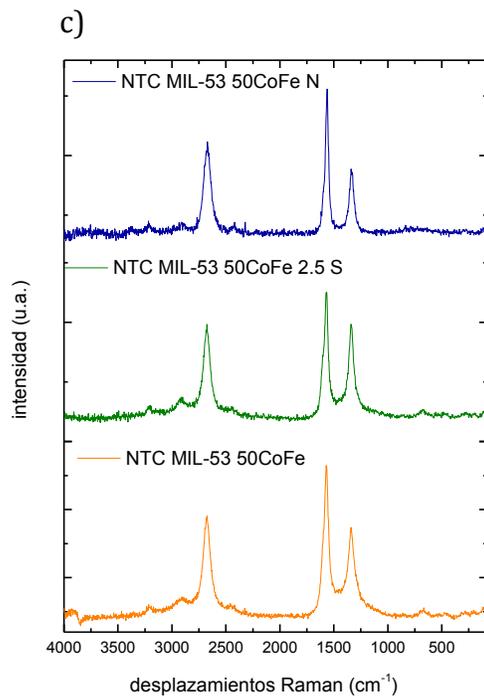
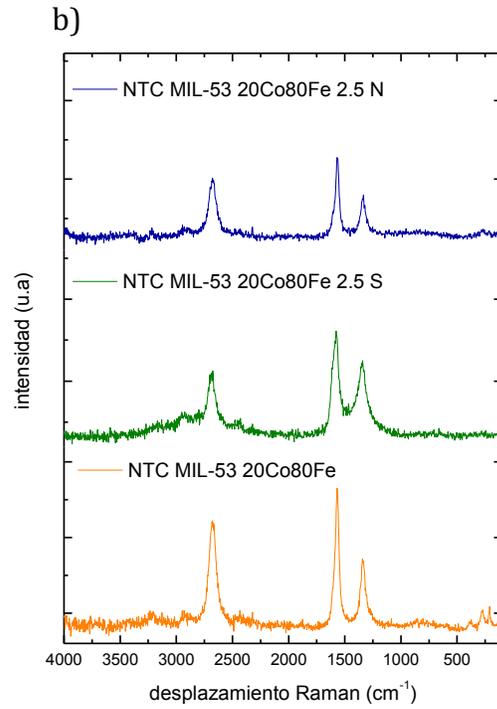
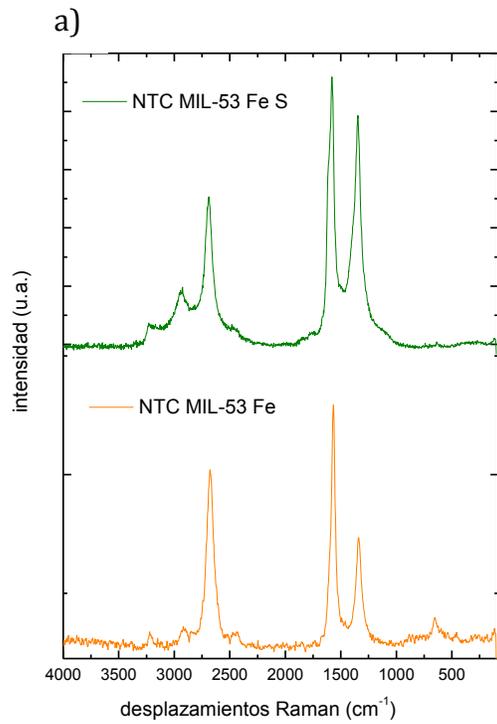


Fig. 7.24 Espectros Raman de NTCs Ni-Fe BTC purificados con S y N; a) 20Ni80Fe-BTC, b) 50NiFe-BTC, c) 80Ni20Fe-BTC y d) Ni-BTC.

Para los NTCs de los MOFs MIL-53 de Fe, Co (figura 7.25), el comportamiento de las muestras ante las mezclas de ácidos S y N, es similar al de los materiales anteriores, salvo que se produce la eliminación de la banda *RBM* en el inciso *b* (los NTCPS son más sensibles a los ataques de las mezclas de ácidos) aún con tiempos cortos de purificación de la muestra. La banda *D* muestra un incremento en las intensidades debido a que los NTCs en las muestras tratadas con la mezcla S, ésta ocasiona mayores defectos en su estructura cilíndrica.



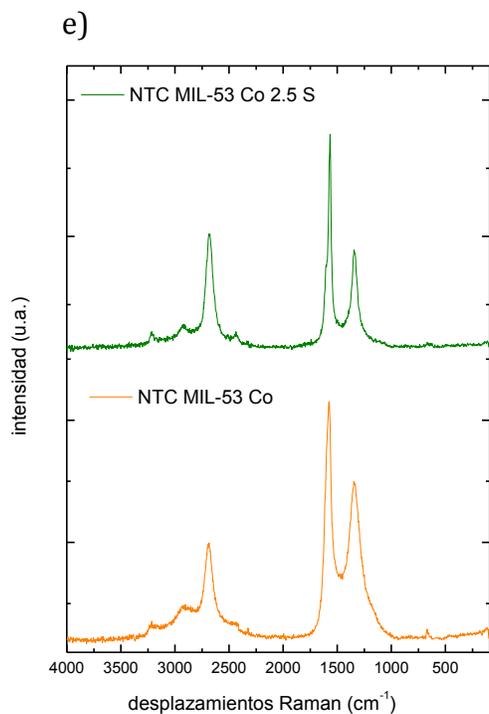


Fig. 7.25 Espectros Raman de NTCs MIL-53 Co-Fe purificados con S y N; a) MIL-53 Fe b) MIL-53 20Co80Fe, c) MIL-53 50CoFe, d) MIL-53 80Co20Fe y e) MIL-53 Co.

En la figura 7.26 se muestran los espectros Raman de los NTCs sintetizados a partir de las MOFs: MIL-53 de Ni y Fe con sus respectivas combinaciones mencionadas, en ellos se observa que el comportamiento ante las mezclas de ácidos proporciona los espectros en bandas con mejor definición y la banda D aumenta ligeramente su intensidad debido a los estragos causados por las mezclas de ácidos.

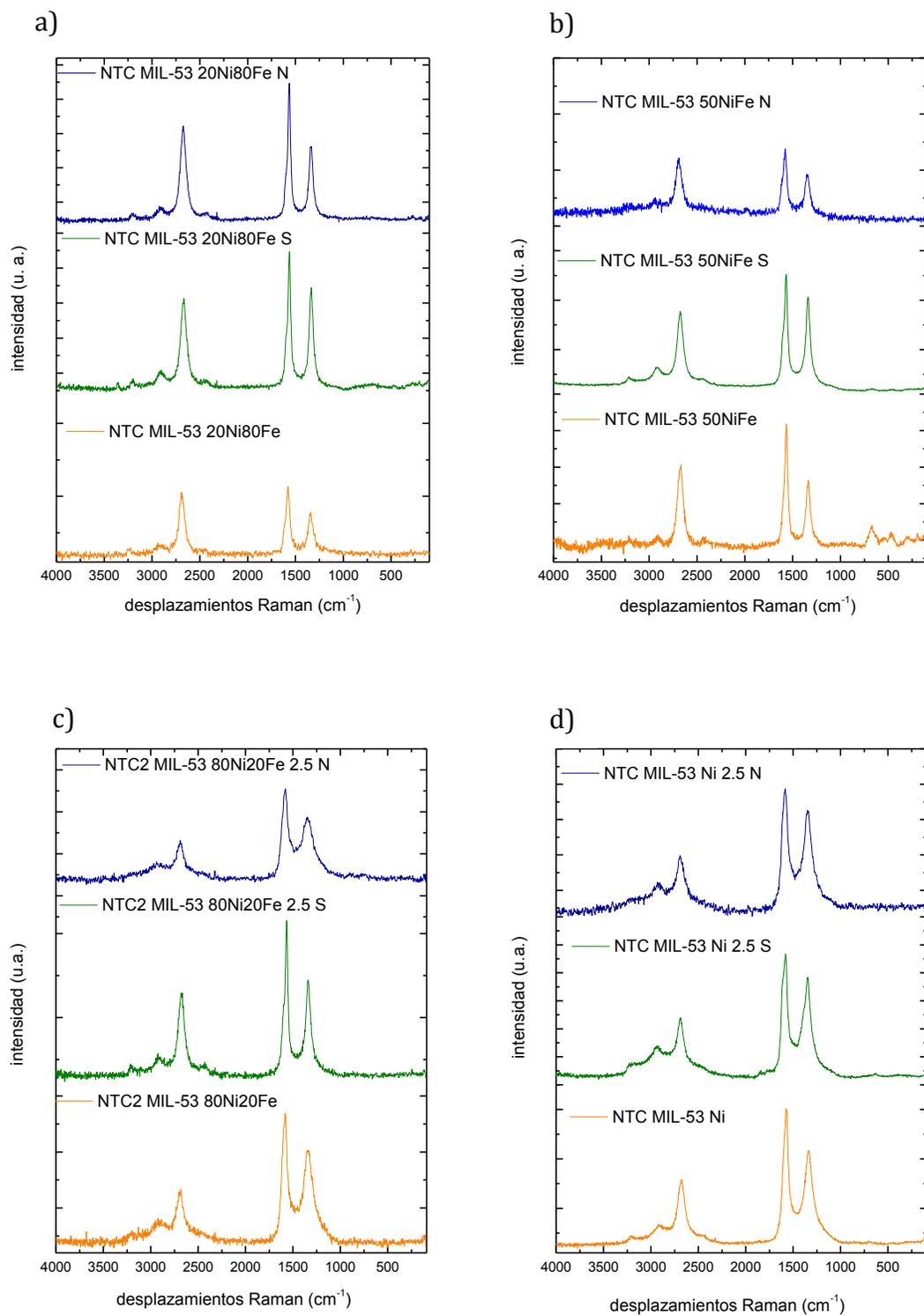


Fig. 7.26 Espectros Raman de NTCs MIL-53 Ni-Fe purificados con S y N; a) MIL-53 20Ni80Fe, b) MIL-53 50NiFe, c) MIL-53 80Ni20Fe y d) MIL-53 Ni.

7.2.2.3 Análisis MEB de NTCs BTC y MIL-53 purificados

Después de la síntesis y purificación de los NTCs se realizó el análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB) para identificar los efectos del tratamiento con ambas mezclas.

Pese a tener cantidades considerables de NTCs, al purificarlos con las mezclas S y N, no se logra eliminar por completo a los metales precursores y al carbono amorfo. En las imágenes de la figura 7.27 (en los incisos c y f) se muestra que la mezcla S eliminó gran parte de los NTCs, mientras que las imágenes de las muestras tratadas con la mezcla N (incisos b y e), se logra apreciar una mayor cantidad de NTCs.

El tiempo de purificación fue reconsiderado, por lo que se redujo de 24 horas a 2.5 horas con el mismo procedimiento. Después del tratamiento se obtuvieron las imágenes de la figura 7.28, donde se muestran los NTCs MIL-53 50CoFe purificados con ambas mezclas. Con la reducción del tiempo de purificación se conservan los NTCs y se evita su destrucción. En la sección 7.2.2.1 se mencionó la modificación del método de purificación ya que al realizar simultáneamente las caracterizaciones, se pudo corregir y purificar las muestras restantes con los nuevos tiempos.

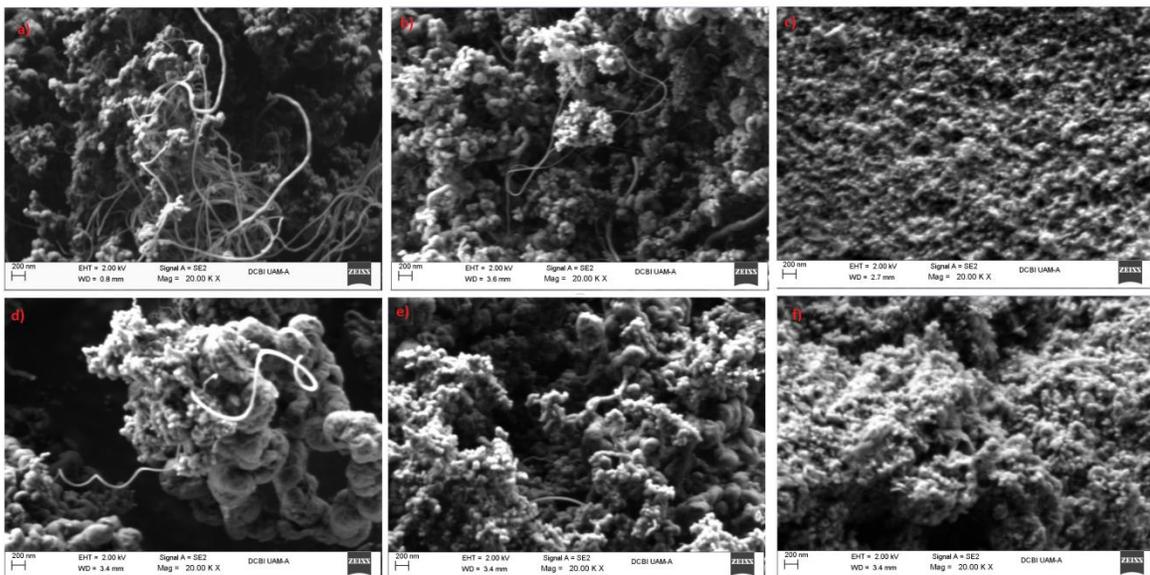


Fig. 7.27 Purificación de 24 horas a NTCs 80Co20Fe BTC y NTCs 50CoFe BTC; a) y d) NTCs sin purificar; b) y e), NTCs purificados con la mezcla N c) y f), NTCs purificados con la mezcla S; ambas muestras a 20 amplificaciones.

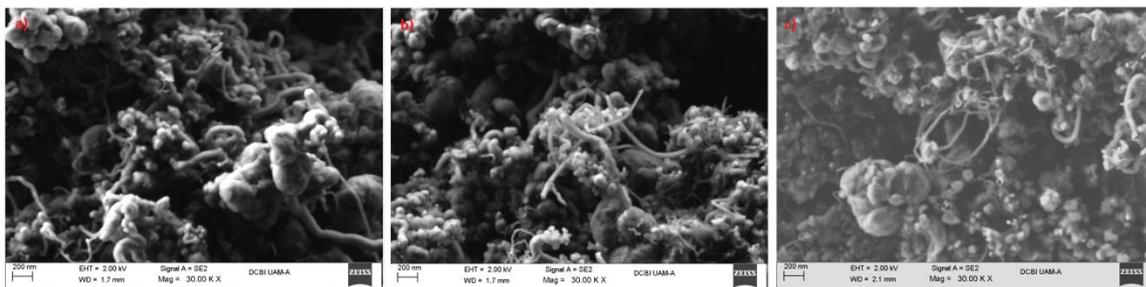


Fig. 7.28 Purificación de 2.5 horas de NTCs MIL-53 50CoFe; a) NTCs sin purificar, b) NTCs purificados con la mezcla N, c) NTCs purificados con la mezcla S, todas las muestras a 30 ampliificaciones.

7.2.2.4 Análisis elemental EDS en los NTCs purificados

Los NTCs purificados fueron analizados por espectrometría de dispersión de energía de rayos-X (EDS) con el objetivo de determinar si el contenido de los metales precursores disminuía conforme a las dos condiciones de purificación realizadas.

En la tabla 7.2 muestra los análisis EDS realizados a las distintas series de NTCs purificados con ambas mezclas de ácidos a los dos tiempos (24 y 2.5 horas) de tratamiento. De manera contradictoria en los NTCs purificados con ambas mezclas parece aumentar el % de metal (Fe, Co y Ni) pero debido a que el carbono amorfo y los NTCs también disminuyen, la composición elemental se modifica. Al disminuir en mayor proporción la cantidad de carbono, el balance de los metales aumenta relativamente, en algunos casos se registra la presencia de azufre proveniente del tratamiento con H_2SO_4 . La cantidad de oxígeno presente en las muestras aumenta con los NTCs purificados con la mezcla S, también probablemente proveniente del H_2SO_4 .

Tabla 7.2 Comparación de los análisis EDS en NTCs purificados

Muestra de NTC	C % w	Fe % w	Ni % w	Co % w	O % w	S % w
NTCs 50CoFe BTC	85.25	1.88	---	0.33	12.54	---
NTCs 50CoFe BTC S	83.66	2.06	---	---	14.16	0.12
NTCs 50CoFe BTC N	83.64	2.75	---	---	13.61	---
NTCs 80Co20Fe BTC	90.66	2.80	---	0.64	5.91	---
NTCs 80Co20Fe BTC S	83.37	4.60	---	1.06	10.79	0.18
NTCs 80Co20Fe BTC N	87.91	6.61	---	1.39	4.09	---
NTCs MIL-53 50CoFe	87.61	5.27	---	4.13	3.00	---
NTCs MIL-53 50CoFe 2.5 S	89.98	2.85	---	1.15	6.92	---
NTCs MIL-53 50CoFe 2.5 N	87.45	6.63	---	2.82	3.10	---
NTCs 2 MIL-53 80Ni20Fe	91.06	0.66	1.60	---	6.41	0.28
NTCs 2 MIL-53 80Ni20Fe 2.5 S	91.29	0.13	0.45	---	8.13	---

7.2.2.5 Fisorción de N₂ a -196.15°C

Esta técnica determina el área específica por medio de la fisorción de N₂ sobre la superficie del material. El análisis se realizó en un equipo Belsorp-Max, (BelJapan) a -196.15°C (temperatura de N₂ líquido), sólo las muestras purificadas fueron sometidas a esta técnica, ya que la presencia de metal en los extremos de los NTCs obstruye los poros del material impidiendo la fisorción del N₂. También se realizó el análisis BJH-Plot (mesoporos y macroporos) para determinar la distribución promedio del tamaño y volumen de poro de los NTCs.

La figura 7.29 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N₂ (-196.15°C) de las muestras de los NTCs BTC, se observan combinaciones de isotermas de tipo II y III correspondientes a materiales mesoporosos. Todas las muestras se purificaron durante 24 horas con las mezclas S y N.

En la figura 7.30 se observan las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de la serie de NTCs MIL-53 purificados con las mezclas de ácidos N y S. En esta serie se detectó un comportamiento similar a sus homólogos de BTC. En esta serie, debido a los

resultados mostrados en los análisis MEB, fue modificado el tiempo de purificación a 2.5 horas con el objetivo de evitar la destrucción de los NTCs.

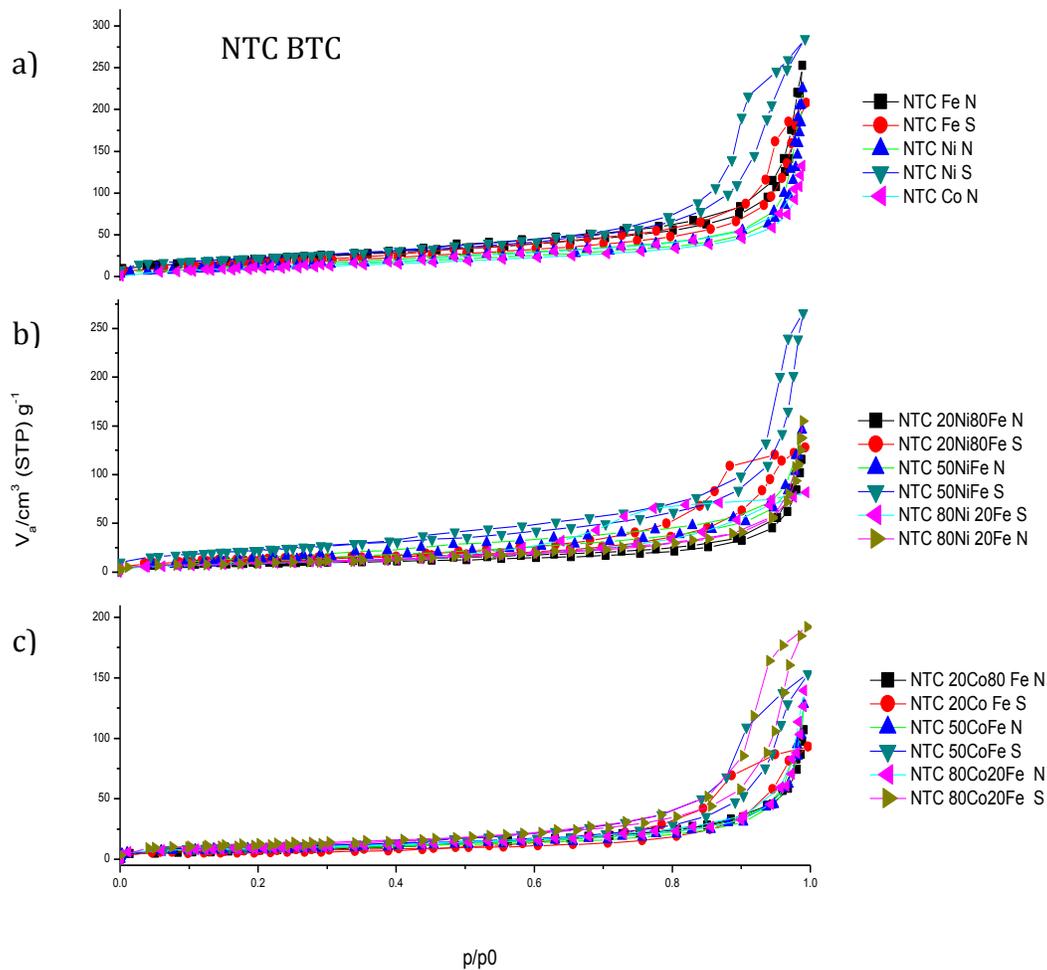


Fig. 7.29 Isothermas de adsorción de N_2 a -196.15°C de NTC BTC; a) NTCs Fe, Ni y Co BTC, b) serie de NTCs Ni-Fe BTC, c) NTCs Co-Fe BTC purificados.

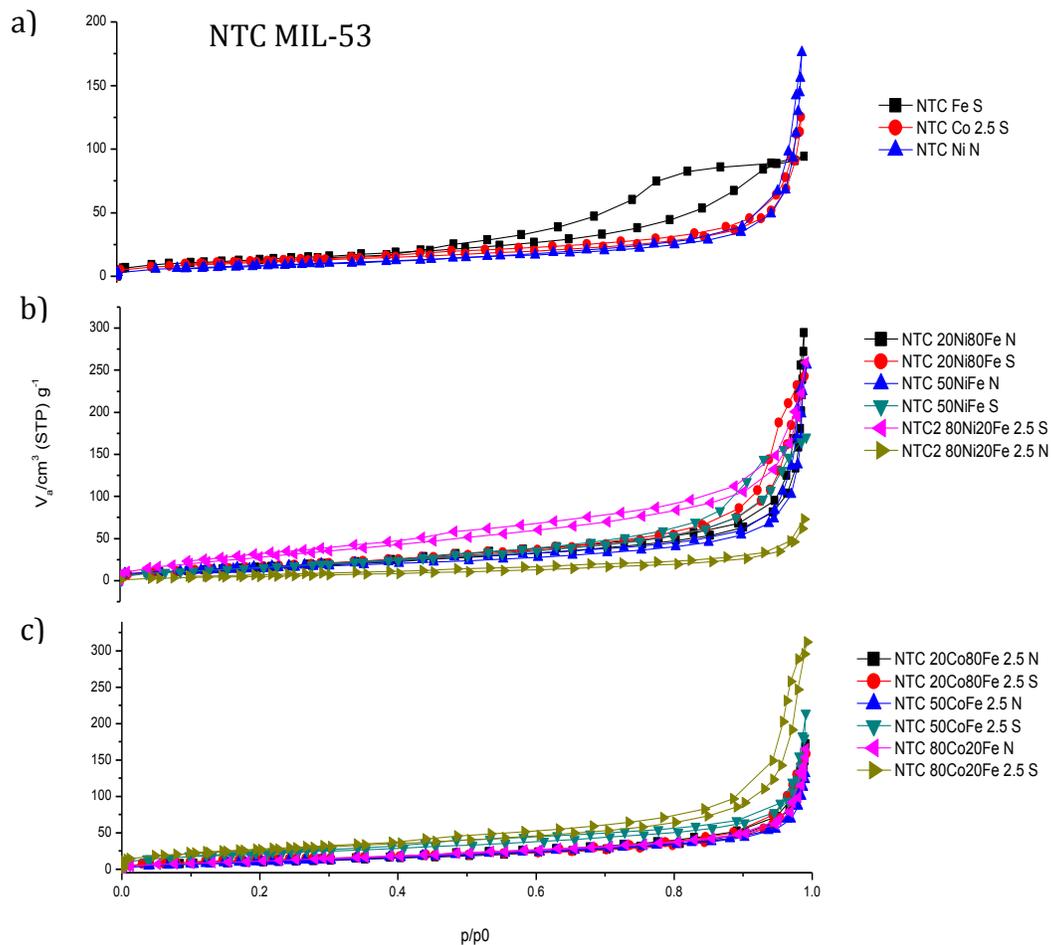


Fig. 7.30 Isothermas de adsorción de N_2 a -196.15°C de NTC MIL-53; a) NTCs MIL-53 Fe, Ni y Co, b) serie de NTCs MIL-53Ni-Fe, c) NTCs MIL-53 Co-Fe purificados.

En la figura 7.31 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de NTC BTC y MIL-53 sin purificar. Se observa que el volumen adsorbido de N_2 por gramo de NTCs es menor que en las muestras purificadas con las mezclas S y N. La purificación de ambas series (BTC y MIL-53) permite aumentar su capacidad de adsorción debido a un aumento en el área específica.

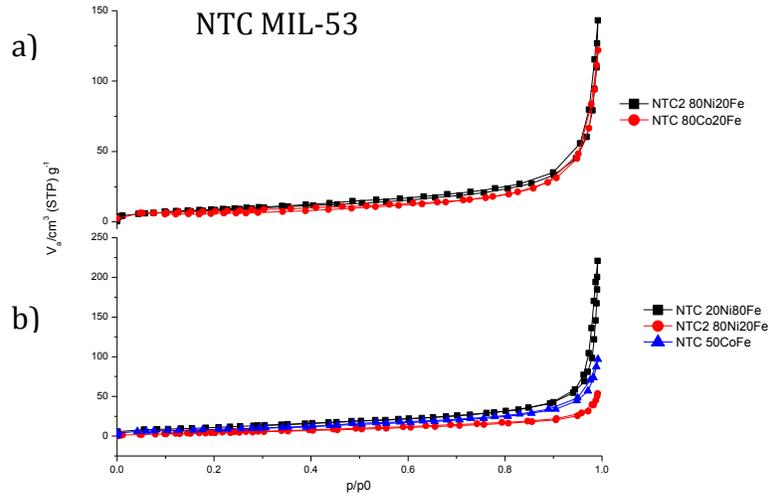


Fig. 7.31 Isothermas de adsorción de N_2 a $-196.15^\circ C$ de NTC sin purificar; a) NTCs BTC, b) NTC MIL-53.

En trabajos anteriores se han mostrado áreas específicas que van desde los 202 hasta $543 \text{ m}^2/\text{g}$ (20) (2), sin embargo en este trabajo se observa un área específica de $121.3 \text{ m}^2/\text{g}$ correspondiente a los NTC 80Ni20Fe S 2.5, purificados por 2.5 horas.

Se observa que las mayores áreas específicas corresponden a NTCs sintetizados con los MOFs MIL-53 de Ni purificados con la mezcla S durante 2.5 horas. Los diámetros de poro se encuentran en el intervalo de 13.2-27.3 nm correspondiente a mesoporos. El volumen de poro para NTCs BTC tienen valores en el intervalo de $0.12\text{-}0.43 \text{ cm}^3/\text{g}$ y en caso de los NTCs MIL-53 el intervalo se encuentra $0.111\text{-}0.468 \text{ cm}^3/\text{g}$, estos valores se observan en las tablas 7.3 y 7.4.

Tabla 7.3 Áreas específicas de NTCs BTC.

NTC tipo BTC	Área [m ² /g]	Volumen de poro [cm ³ g ⁻¹]	Diámetro de poro [nm]
NTC Fe N	81.4	0.383	18.8
NTC Fe S	67.3	0.3044	18
NTC 20Co80Fe N	32.1	0.1629	20.2
NTC 20Co80Fe S	26.4	0.1392	21.1
NTC 50CoFe N	32.5	0.1945	24
NTC 50CoFe S	35.8	0.2294	25.6
NTC 80Co20Fe	26.1	0.1777	27.3
NTC 80Co20Fe N	32.9	0.1965	23.9
NTC 80Co20Fe S	45.2	0.2904	25.7
NTC Co N	48.3	0.205	17
NTC 20Ni80Fe N	31.7	0.1765	22.3
NTC 20Ni80Fe S	43.9	0.1948	17.7
NTC 50NiFe N	52.6	0.2233	17
NTC 50NiFe S	87.7	0.3998	18.2
NTC 80Ni20Fe S	37.6	0.1238	13.2
NTC 80Ni20Fe N	37.4	0.2191	23.5
NTC2 80Ni20Fe 2.5 S	71.2	0.3915	22.0
NTC2 80Ni20Fe 2.5 N	57.5	0.3212	22.4
NTC Ni N	53.7	0.3381	25.2
NTC Ni S	81.3	0.4316	21.2

Tabla 7.4 Áreas específicas de NTCs MIL-53.

NTC MIL-53	Área [m ² /g]	Volumen de poro [cm ³ g ⁻¹]	Diámetro de poro [nm]
NTC Fe S	50.4	0.144	11.4
NTC 20Co80Fe 2.5 N	44.5	0.250	22.5
NTC 20Co80Fe 2.5 S	48.1	0.233	19.4
NTC 50CoFe	34.2	0.143	16.7
NTC 50CoFe 2.5 N	49.6	0.203	16.4
NTC 50CoFe 2.5 S	80.6	0.315	15.6
NTC 80Co20Fe N	53.3	0.243	18.2
NTC 80Co20Fe 2.5 S	98.4	0.468	19.0
NTC Co 2.5 S	42.5	0.182	17.1
NTC 20Ni80Fe	45.7	0.313	27.5
NTC 20Ni80Fe N	65.5	0.425	26.0
NTC 20Ni80Fe S	71.8	0.369	20.6
NTC 50NiFe N	56.2	0.361	25.7
NTC 50NiFe S	70.0	0.260	14.8
NTC 80Ni20Fe	22.7	0.078	13.7
NTC 80Ni20Fe S 2.5	121.3	0.371	12.2
NTC 80Ni20Fe N 2.5	27.0	0.111	16.4
NTC Ni N	33.8	0.244	28.9
NTC Ni N 2.5	37.4	0.276	29.5
NTC Ni S 2.5	73.1	0.263	14.4

Según la IUPAC:

- los poros con diámetros mayores a 50 nm se llaman macroporos;
- los poros de diámetros entre 2 nm y 50 nm se llaman mesoporos;
- los poros con diámetros que no rebasen de 2 nm se llaman microporos. (140).

Las distribuciones del diámetro de poro de las dos series de NTCs BTC, (incisos a, b y c) y MIL-53 (incisos d, e y f) se observan en las figuras 7.32 ambas series poseen un comportamiento unimodal del diámetro de poro.

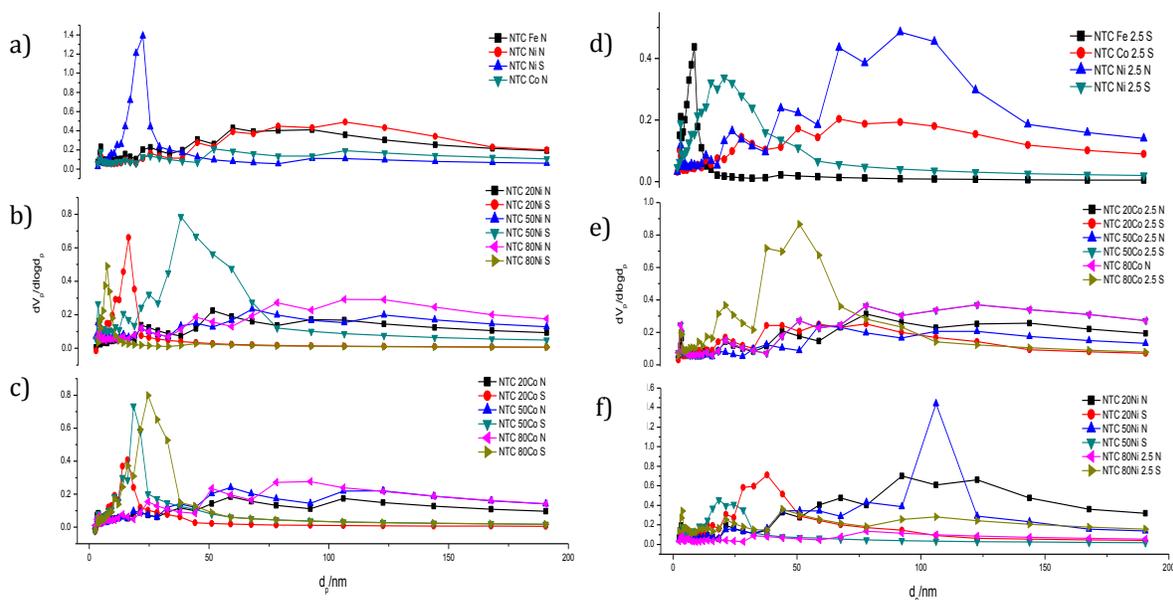


Fig. 7.32 Distribución de diámetro de poros en NTC: a), b) y c) NTCs BTC d), e) y f) NTCs MIL-53.

7.3 Evaluación de NTCs en la adsorción de H₂

La evaluación de los NTCs en la adsorción de H₂ se llevó a cabo a -196.15°C y presiones bajas (1atm). Este procedimiento nos permite cuantificar la cantidad de H₂ que pueden almacenar las muestras. La cantidad de H₂ contenida en los NTCs BTC no sobrepasa los 2.35 mg de H₂/g. Los NTCs purificados con la mezcla N muestran las mayores cantidades de almacenamiento, como se muestra en la figura 7.33.

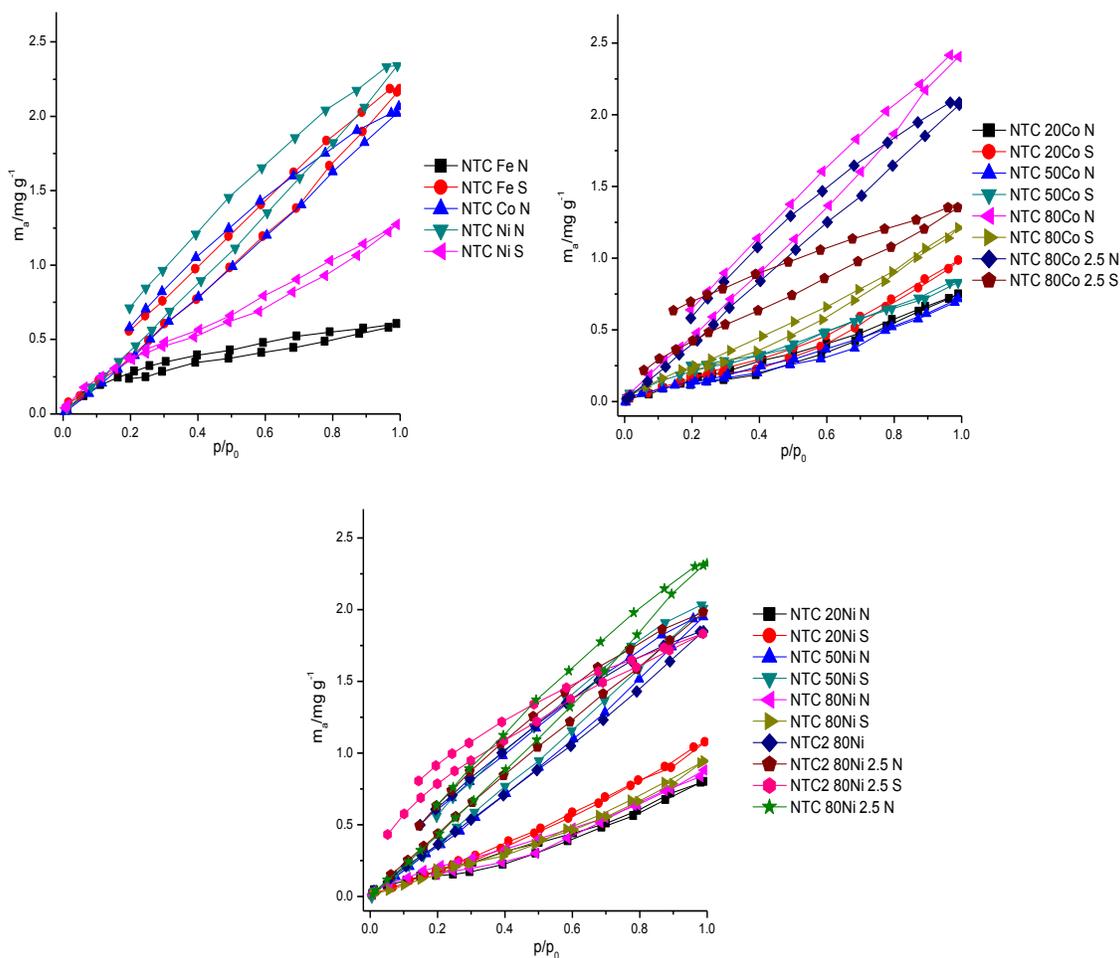


Fig. 7.33 Isothermas de adsorción de H₂ a -196.15°C y 101.33 kPa en NTCs BTC purificados.

Las isothermas de adsorción H₂ de los NTCs MIL-53 se muestran en la figura 7.34, en este caso se observa que las muestras purificadas con la mezcla S 2.5 horas almacenaron una mayor cantidad de H₂, siendo la muestra de NTC MIL-53 80Ni20Fe 2.5 S, la que almacena la mayor cantidad de H₂.

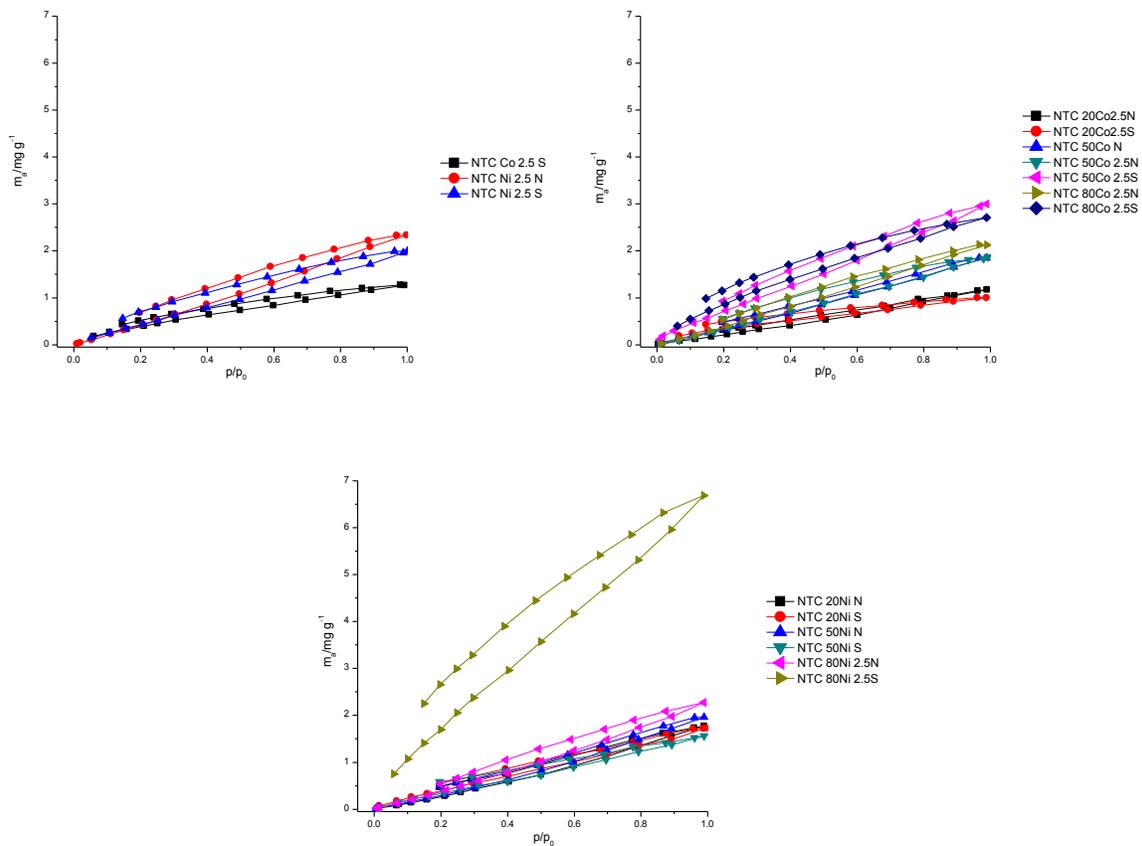


Fig. 7.34 Isothermas de adsorción de H_2 a $-196.15^\circ C$ y 101.33 kPa en NTCs MIL-53 purificados.

Los valores de adsorción de H_2 de los NTCs presentados en la tabla 7.5 están en el intervalo de 0.7 y $3.0\text{ mg}_{H_2}/\text{g}_{cat}$. Entre las muestras que presentan mayor capacidad de adsorción de H_2 son aquellos que contienen Ni en NTCs MIL-53 purificados durante 2.5 horas.

Tabla 7.5 Adsorciones de H₂ en muestras de NTCs

NTC BTC	H ₂ (mg/gcat)	NTC MIL-53	H ₂ (mg/gcat)
NTC Fe N	1.200	NTC Fe S	1.583
NTC Fe S	2.164	NTC 20Co80Fe N	1.179
NTC 20Co80Fe N	0.750	NTC 20Co80Fe S	1.003
NTC 20Co80Fe S	0.984	NTC 50CoFe	0.788
NTC 50CoFe N	0.718	NTC 50CoFe 2.5 N	1.841
NTC 50CoFe S	0.832	NTC 50CoFe 2.5 S	3.001
NTC 50CoFe S	0.832	NTC 80Co20Fe 2.5 N	2.126
NTC 80Co20Fe N	2.416	NTC 80Co20Fe 2.5 S	2.717
NTC 80Co20Fe S	1.211	NTC Co 2.5 S	1.272
NTC Co N	2.065	NTC 20Ni80Fe N	1.780
NTC 20Ni80Fe N	0.803	NTC 20Ni80Fe S	1.733
NTC 20Ni80Fe S	1.078	NTC 50NiFe N	1.967
NTC 50NiFe N	1.949	NTC 50NiFe S	1.566
NTC 50NiFe S	2.010	NTC2 80Ni20Fe	0.128
NTC 80Ni20Fe S	0.945	NTC2 80Ni20Fe S 2.5	6.566
NTC 80Ni20Fe N	0.883	NTC2 80Ni20Fe N 2.5	2.274
NTC2 80Ni20Fe	1.850	NTC Ni 2.5 N	2.342
NTC2 80Ni20Fe S 2.5	1.833	NTC Ni S 2.5	1.963
NTC2 80Ni20Fe N 2.5	1.981		
NTC 80Ni20Fe N 2.5	2.321		
NTC Ni N	2.344		
NTC Ni S	1.274		

7.4 Intensidades Raman

Los análisis de las bandas que se obtienen en el espectro Raman de NTCs (ancho, frecuencia e intensidad) brindan datos importantes sobre las características estructurales electrónicas y fonónicas (139); sin embargo, el número de defectos que posee la estructura es la característica que nos interesa, ya que en los defectos es donde se adsorbe el H₂. El grado de desorden se determina por la relación de la banda D y G (I_D/I_G) (141). Esta relación se determinó para ambas series de NTCs (BTC y MIL-53), se muestran en las tablas 7.6 y 7.7 respectivamente, así como las posiciones de las principales bandas de los NTCs.

Ya se ha mencionado que las banda G representa modos tangenciales en la lámina de grafeno (alargamiento en los enlaces C-C) y las bandas D y G', son bandas relacionadas a los NTCs, aunque también a materiales carbonosos (142), pero como tal ayudan a obtener las propiedades de los NTC.

De los resultados obtenidos de la relación de las intensidades de las bandas D y G se obtiene el grado de defectos; sin embargo, aún son bajos (141) y se esperaría que para las muestras con mayor cantidad de H₂ adsorbido tendrían una la relación más alta, aun con este dato se tienen valores dentro de un rango pequeño y la variación no es mucha. La tabla 7.6 muestra la posición y relación I_D/I_G de los NTC BTC. La relación I_D/I_G en estas muestras se encuentra en el intervalo de 0.32-0.92,

Para el caso de los NTC MIL-53 que se muestran en la tabla 7.7, se observan mayores valores para esta relación de intensidades, ubicándose en el rango de 0.540-1.474. Los NTCs sintetizados a partir de MOFs tipo MIL-53 reportan valores mayores para la relación I_D/I_G que los NTCs sintetizados con MOFs tipo BTC y en consecuencia los NTCs MIL-53 poseen mayor capacidad de almacenamiento de H₂.

Tabla 7.6 Intensidades de bandas Raman de NTCs BTC.

NTC BTC	Posición de bandas (cm ⁻¹)			Áreas (u. a.)		
	G'	G	D	Área G	Área D	ID/IG
Fe	2672.1	1567.8	1331.2	201694	162753	0.807
Fe N	2681.7	1575.3	1336	64832	51874	0.8
Fe S	2679.8	1559.4	1339.5	293670	259876	0.885
20Co80Fe	2682.9	1565.6	1332.5	55807	33911	0.608
20Co80Fe N	2682.9	1568	1337.5	56243	39411	0.701
20Co80Fe S	2682.9	1577.4	1342.6	460541	316868	0.688
50CoFe	2677.8	1567.6	1337.5	42210	37729	0.894
50CoFe N	2672	1565.6	1331.1	113874	60887	0.535
50CoFe S	2681.5	1584.9	1345.3	753003	697072	0.926
80Co20Fe	2674.4	1568.1	1331.1	68174	49873	0.732
80Co20Fe N	2679.2	1560.3	1333.5	41375	29039	0.702
80Co20Fe S	2674.4	1572.8	1335.9	412202	300785	0.73
Co	2683.7	1570.2	1340.4	349921	293215	0.838
Co N	2678.9	1570	1337.9	247792	79940	0.323
20Ni80Fe	2674.3	1567.9	1333.2	57554	33951	0.59
20Ni80Fe N	2674.3	1565.5	1335.7	101566	71315	0.702
20Ni80Fe S	2679	1572.6	1338.1	575715	457697	0.795
50NiFe	2679.2	1565.7	1338.6	53070	45854	0.864
50NiFe N	2672.1	1563.3	1333.5	94358	48393	0.513
50NiFe S	2674.4	1568.1	1335.9	360197	277263	0.77
80Ni20Fe	2674.6	1565.8	1333.7	69811	38047	0.545
80Ni20Fe N	2671.9	1565.5	1335.7	76117	48497	0.637
80Ni20Fe S	2686.2	1575.8	1344.8	562953	500509	0.889
2 80Ni20Fe	2683.8	1572.7	1338.1	57827	36665	0.634
2 80Ni20Fe 2.5 N	2672	1565.6	1335.8	106655	64116	0.601
2 80Ni20Fe 2.5 S	2686	1575.5	1342.6	475045	363128	0.764

Tabla 7.7 Intensidades de bandas Raman de NTCs MIL-53.

NTC MIL-53	Posición (cm-1)			Áreas (u. a.)		
	G'	G	D	Área G	Área D	ID/IG
Fe	2676.9	1565.6	1340.8	45897	28353	0.618
Fe S	2688.5	1577.5	1347.5	445170	408543	0.918
20Co80Fe	2674.6	1568.2	1336	57282	30978	0.541
20Co80Fe 2.5 N	2677	1565.9	1338.3	25743	22377	0.869
20Co80Fe 2.5 S	2688.3	1581.9	1342.6	53857	54256	1.007
50CoFe	2679.1	1570.3	1338.1	153305	126865	0.828
50CoFe N	2672.1	1563.4	1336	56140	33260	0.592
50CoFe 2.5 N	2683.8	1575.1	1340.5	85367	64744	0.758
50CoFe 2.5 S	2674.5	1566.1	1338.3	56398	52495	0.931
80Co20Fe	2676.9	1568.1	1333.6	45635	30444	0.667
80Co20Fe N	2674.5	1568.1	1333.5	25601	17105	0.668
80Co20Fe 2.5 S	2686	1574.5	1347.3	58069	83413	1.436
Co	2687.2	1582.4	1338.3	295681	406534	1.375
Co 2.5 S	2681.2	1565.3	1342.6	164981	125617	0.761
20Ni80Fe	2691.2	1577.5	1338.2	31258	24330	0.778
20Ni80Fe N	2674.5	1565.8	1336	102241	87037	0.851
20Ni80Fe S	2672.1	1563.4	1338.3	117944	102113	0.866
50NiFe	2672.1	1565.8	1336	84169	57840	0.687
50NiFe N	2691.1	1580	1343.1	34319	30511	0.889
50NiFe S	2674.5	1570.5	1338.3	292750	294878	1.007
80Ni20Fe	2689.4	1584.4	1335.5	86578	101316	1.170
80Ni20Fe 2.5 N	2684	1589.6	1347.9	37042	46230	1.248
80Ni20Fe 2.5 S	2678.9	1565.3	1337.9	100040	84624	0.846
Ni	2679.3	1572.5	1333.5	238168	232937	0.978
Ni 2.5 N	2688.6	1578.9	1345.3	61702	64514	1.046
Ni 2.5 S	2688.3	1581.3	1347.3	293072	432049	1.474

7.5 Determinación de las condiciones óptimas de síntesis de los NTCs

Las condiciones utilizadas en la síntesis de los NTCs en este trabajo se obtuvieron del trabajo previo realizado por Lujano A. (2), pero debido a la baja cantidad de NTCs obtenidos, se propusieron nuevas MOFs como las MOFs bimetálicas que al tener dos diferentes metales podrían mejorar la producción de éstos. Por ello una vez sintetizadas todas las MOFs se realizó un barrido de éstas, de las cuales se escogieron aquellas en donde la presencia de NTCs es mayor.

La hipótesis de este trabajo, como idea principal es que, los MOFs por su ordenamiento atómico geométrico en 3D (supone una dispersión de clústeres metálicos mayor a un metal soportado en zeolitas, sílices y alúminas) promovería la formación de NTCs en cada clúster metálico y así aumentarían la producción de NTCs y por ende la capacidad de almacenamiento de hidrógeno.

Previo a la modificación de las condiciones de síntesis, se realizó un estudio térmico por espectroscopia Raman *in situ* con una celda Linkam para determinar la estabilidad de la MOF $20Co80Fe$ BTC (Figura 7.35). Sabiendo que las MOFs poseen ligandos orgánicos, éstos podrían colapsar por el efecto de la temperatura en las dos primeras etapas de la síntesis de los NTCs (pretratamiento y reducción), al suceder esto, los clústeres de metal que sirven como unión entre ligandos, se aglomerarían formando un clúster de mayor tamaño y por ende menor cantidad de NTCs de mayor diámetro; por lo que, es indispensable mantener la red tridimensional de la MOFs el mayor tiempo posible en las dos primeras etapas de la síntesis.

La Figura 7.35 muestra el análisis térmico seguido por espectroscopia Raman *in situ* de la muestra MOF $20Co80Fe$ BTC. El incremento de la temperatura desde 25 hasta 175°C (*inciso a*) no provoca la pérdida de bandas, pero comienza a aparecer fluorescencia en las muestras. A 225°C (*inciso b*) comienza a ser más evidente el efecto de la fluorescencia provocando distintas alteraciones en las bandas de la MOFs en el intervalo de 1609-1220 cm^{-1} . La reducción de las bandas que se sitúan por debajo de 500 cm^{-1} , provoca el comienzo del colapso de la MOF por encima de 275°C (*incisos c y*

e), ya que representan los enlaces coordinados entre los átomos de oxígeno del ligando orgánico y el cluster metálico.

Para temperaturas mayores a 300°C (*inciso d*) se pierden las bandas comprendidas entre los 490 y 530 cm^{-1} , y la banda más intensa que se ubica en 440 cm^{-1} se pierde por debajo de los 400°C, por lo que la banda en 660 cm^{-1} comienza su deterioro por encima de los 400°C de modo que ya no se tiene la estructura de la MOF por encima de los 300°C.

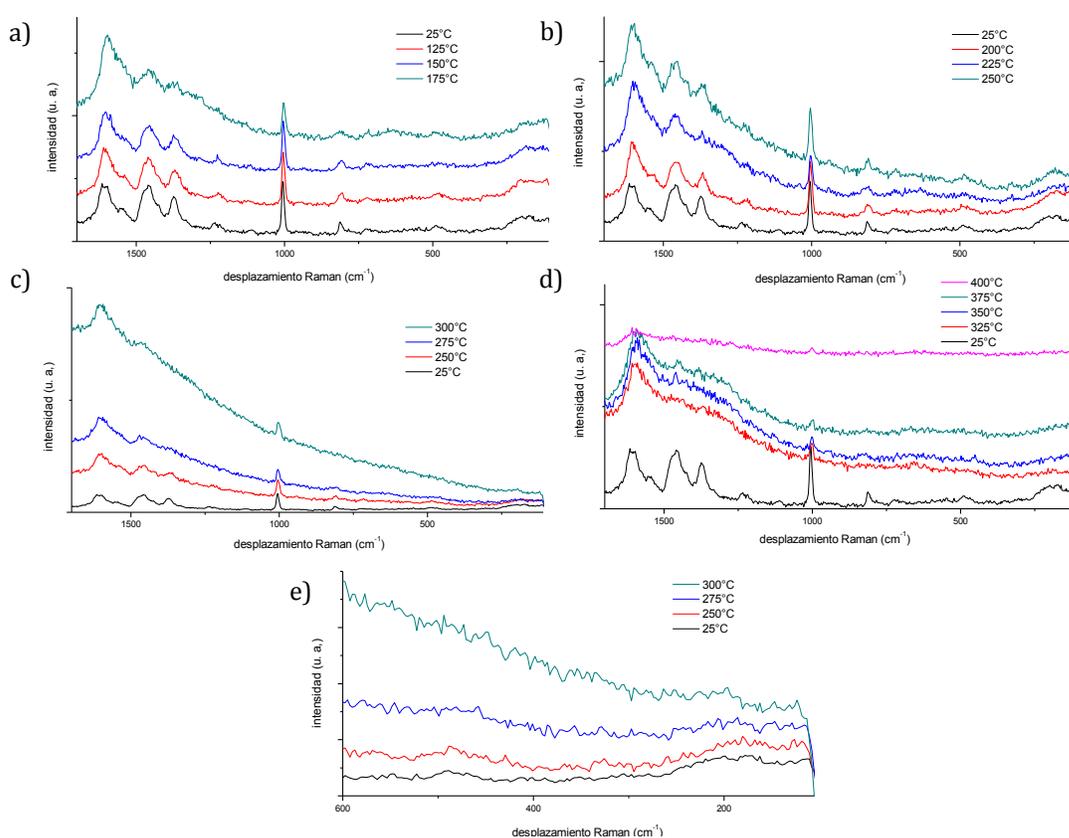


Fig. 7.35 Análisis térmico por espectroscopia Raman *in situ* de la MOF 20Co80Fe BTC de 25, 400°C.

Con este estudio hemos concluido que la etapa de pretratamiento propuesta para el crecimiento de los NTCs no es la adecuada, ya que la estructura del MOF es colapsada antes de la etapa de reducción (400°C). Por ello se decidió disminuir la temperatura a 230°C con el objetivo de observar cual es el efecto de esta modificación en la síntesis

de los NTCs. Además, fue reducida la temperatura en la etapa de reducción de 600 °C a 400 °C (figura 7.36).

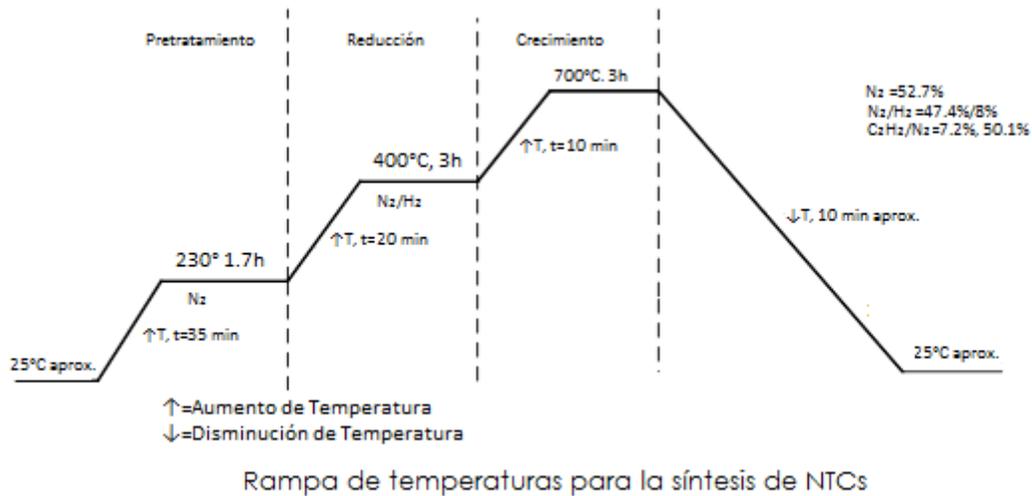


Fig. 7.36 Nuevas condiciones de síntesis propuestas para los NTCs.

Debido a que las MOFs, Fe-BTC y 80Co20Fe-BTC son las que mostraron mayor presencia de NTCs y capacidad de almacenamiento de hidrógeno, éstas fueron seleccionadas para ser usadas con las nuevas condiciones.

7.5.1 Caracterización de NTCs sintetizados con nuevas condiciones

Los NTCs que se obtuvieron con las nuevas condiciones de síntesis fueron caracterizados por las mismas técnicas que los NTCs convencionales para determinar si las condiciones modificadas mejoraron las propiedades de los NTCs.

7.5.1.1 DRX

Los patrones de DRX de los NTCs sintetizados con ambas MOFs y con las nuevas condiciones son mostrados en la Figura 7.37. Los NTC NC Fe-BTC sintetizados muestran un patrón de DRX con picos de mayor intensidad correspondientes al carburo de hierro (Fe₃C) y el pico de grafito en $2\theta=26^\circ$. De igual forma el patrón DRX para la muestra NTC NC 80Co20Fe BTC se observan con picos intensos y delgados, característicos de grafito y hierro metálico, sin la presencia de cobalto metálico y Fe₃C.

En la misma figura se observa que la purificación de ambos NTCs por las dos mezclas de ácidos permite disminuir el carburo de hierro en la muestra NTCs Fe-BTC, y así como también el Fe metálico en las muestra de NTC NC 80Co20Fe BTC. En ambos patrones DRX de ambas muestras tratadas con ácido nítrico se observa una mayor intensidad de los picos correspondientes al grafito.

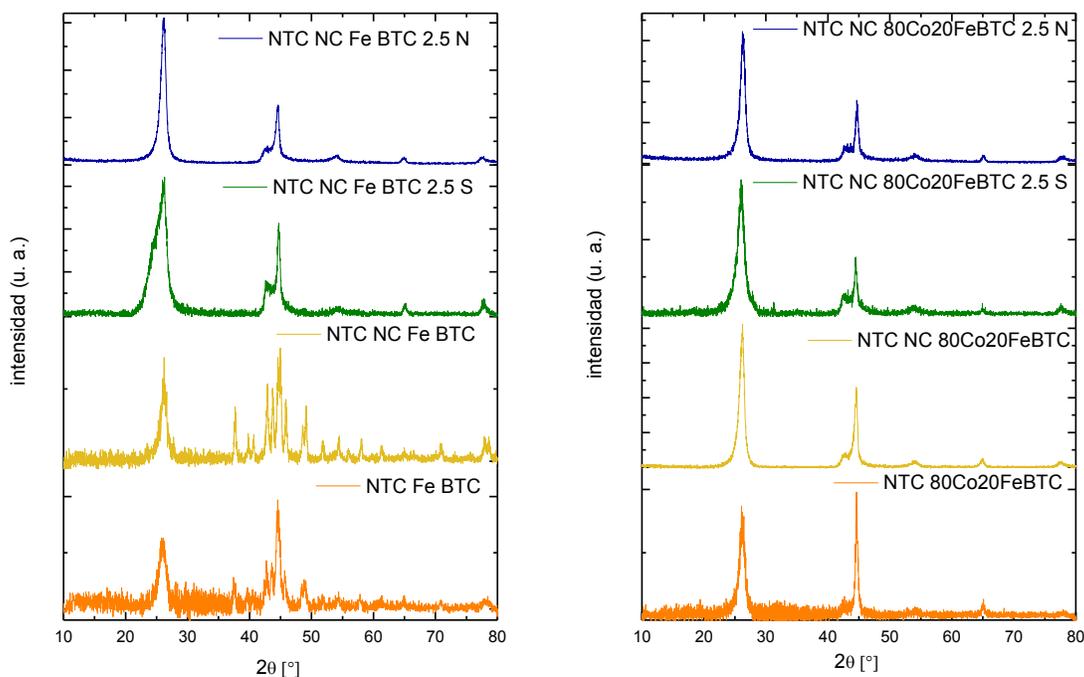


Fig. 7.37 Patrones de difracción de NTC NC purificados Fe-BTC y 80Co20Fe BTC.

7.5.1.2 Espectros Raman de los NTCs sintetizados con las nuevas condiciones

En los NTCs sin purificar y purificados de ambas muestras se presentan las bandas características del G, D y G' (figura 7.38). Además, en el espectro de los NTCs a partir del Fe-BTC se observa la región RBM característica de la presencia de NTCPS.

Los espectros Raman de ambas muestras purificadas con el método N y S presentan las bandas características de los NTCs: G, D y G' (1600 , 1350 y 2650 cm^{-1}). Además, en los NTC NC Fe BTC 2.5 S se presentan las bandas de la región RBM con una ligera señal, mientras que en los NTC NC Fe BTC se pierden estas señales.

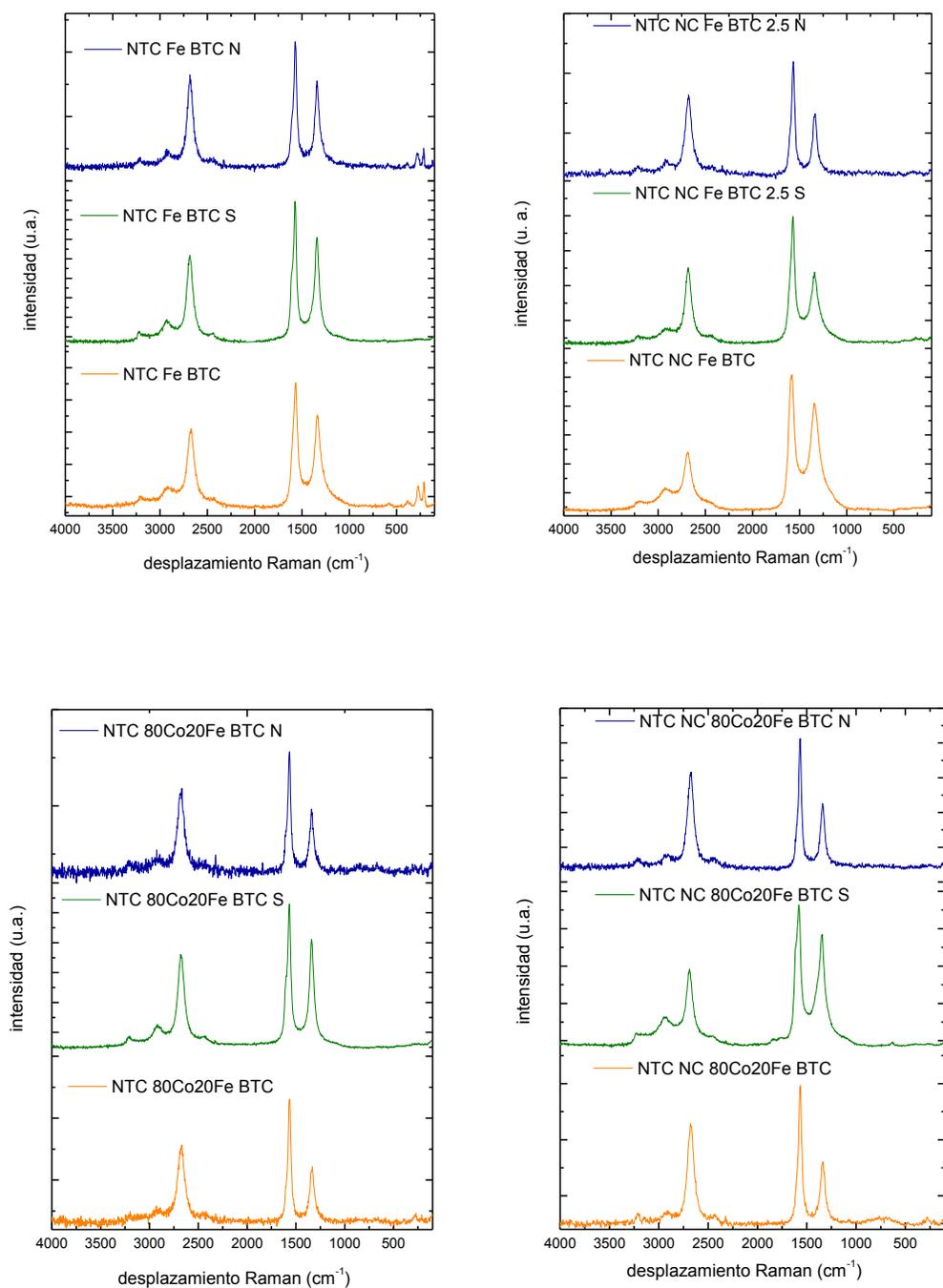


Fig. 7.38 Espectros Raman de NTCs y NTCs NC; NTC Fe-BTC y NTC 80Co20Fe BTC (izq.) con NTC sintetizados con las nuevas condiciones NC (der.).

Con los espectros Raman anteriores, se determina el área bajo la curva de la región comprendida entre 1750-1000 cm^{-1} , donde se ubican las bandas D y G. Con estas áreas

se determina la relación (I_D/I_G) (Tabla 7.8) entre ellas, con el objetivo de observar si las NC han modificado a los NTCs obtenidos comparados con los sintetizados en condiciones normales. Un incremento de la relación I_D/I_G significa un incremento en el desorden de los NTCs, lo cual mejoraría su capacidad de almacenamiento de hidrógeno de acuerdo a lo reportado en la literatura.

En la Tabla 7.8, para los NTCs purificados obtenidos con las nuevas condiciones a partir de la MOF Fe-BTC, se observa un ligero incremento de la relación I_D/I_G en la muestra sin purificar, mientras en la muestra purificada con la mezcla S y N poseen un valor inferior a los NTCs sintetizados en condiciones normales. Para el caso de los NTCs purificados, obtenidos de la MOF 80Co20Fe BTC, los valores de la relación I_D/I_G se incrementa sólo en los NTCs purificados con la mezcla S.

Tabla 7.8 Intensidades de bandas Raman en NTC NC purificados.

NTCs	Posición (cm ⁻¹)			Áreas (u. a.)		
	G'	G	D	Área G	Área D	ID/IG
NTC BTC NC						
NTC NC Fe BTC	2688.6	1585.0	1340.0	368100	508468	1.381
NTC NC Fe BTC 2.5 N	2674.7	1565.0	1334.4	79891	50897	0.637
NTC NC Fe BTC 2.5 S	2674.7	1562.9	1339.5	348300	269304	0.773
NTC Fe BTC	2672.1	1567.8	1331.2	201694	162753	0.807
NTC Fe BTC 2.5 N	2681.7	1575.3	1336.0	64832	51874	0.800
NTC Fe BTC 2.5 S	2679.8	1559.4	1339.5	293670	259876	0.885
NTC NC 80Co20 BTC	2676.7	1568.0	1335.8	72694	36908	0.508
NTC NC 80Co20 BTC 2.5 N	2679.1	1568.0	1335.8	95472	46295	0.485
NTC NC 80Co20 BTC2.5 S	2688.3	1577.8	1341.5	695804	730509	1.050
NTC 80Co20 BTC	2674.4	1568.1	1331.1	68174	49873	0.732
NTC 80Co20 BTC 2.5 N	2679.2	1560.3	1333.5	41375	29039	0.702
NTC 80Co20 BTC2.5 S	2674.4	1572.8	1335.9	412202	300785	0.730

7.5.1.3 Análisis MEB de NTC NC.

Se tomaron imágenes de ambos casos para determinar si las muestras habían mejorado visiblemente (figura 7.39). Las micrografías de las dos síntesis (NTC Fe-BTC y NTC NC Fe-BTC) muestran ser similares, indicativo de una poca influencia en los cambios realizados en el método de síntesis.



Fig. 7.39 Micrografías de NTC NC Fe-BTC sin purificar.

Las micrografías los NTCs purificados con ambas mezclas (S y N), en ellas es posible observar la cantidad parcial de NTC producidos. La figura 7.40 inciso *a*, muestra a los NTC NC Fe-BTC sin purificar, en ella se observa una cantidad considerable de NTCs; en la imagen *b*) se observan los NTCs purificados con la mezcla N que no reduce la cantidad con respecto a la muestra sin purificar; en la imagen *c*) se tiene la muestra purificada de los NTCs con la mezcla S, tampoco se observa pérdida de NTCs.

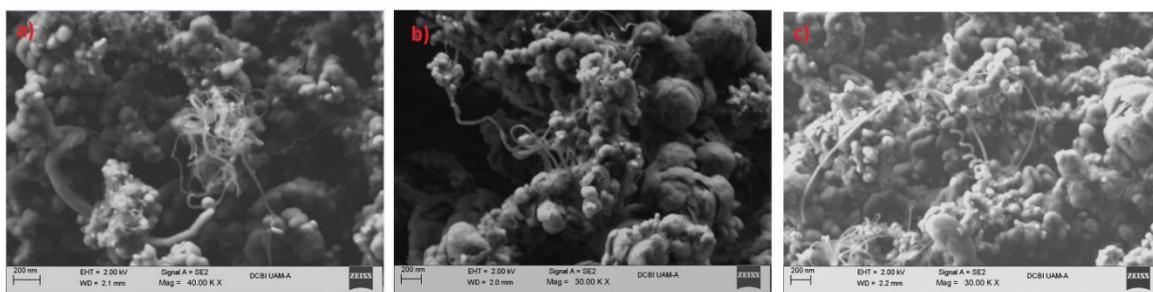


Fig. 7.40 Micrografías MEB NTC NC Fe-BTC, *a*) sin purificar, *b*) purificados con N y *c*) purificados con S

Los NTC NC 80Co20Fe BTC sin purificar se observan en las figuras 7.41, la cantidad de NTCs parece mantenerse respecto a los NTCs sintetizados a condiciones normales.

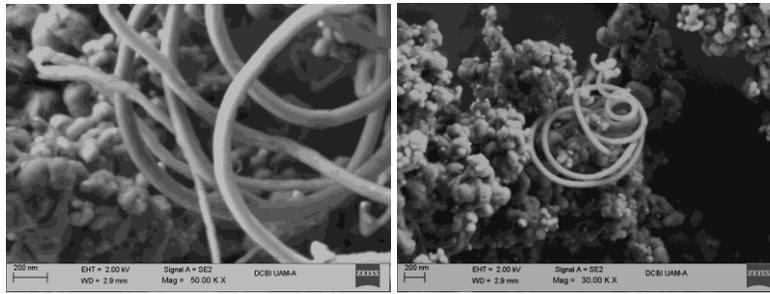


Fig. 7.41 Micrografías de NTC NC 80Co20Fe BTC.

La figura 7.42 en el inciso a muestra los NTC NC 80Co20Fe BTC sin purificar y el inciso b, muestra los NTCs purificados con la mezcla N donde se observa una cantidad considerable de los NTCs.

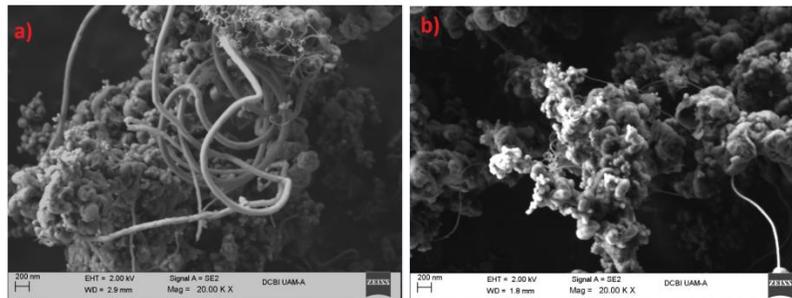


Fig. 7.42 Imágenes MEB NTC NC 80Co20Fe BTC, a) sin purificar, b) purificados con N.

Los análisis EDS se realizaron sobre las muestras de NTC NC purificados, para evaluar la purificación a la que fueron sometidos Tabla 7.9.

Tabla 7.9 Porcentajes de composición de NTCs NC EDS.

Muestra de NTC	C % w	Fe % w	Ni % w	Co % w	O % w
NTC NC Fe-BTC	84.55	12.36			3.1
NTC NC Fe-BTC 2.5 S	76.54	19.81			3.65
NTC NC 80Co20Fe 2.5 N	76.38	4.87		17.08	1.66

Debido a que el tratamiento de purificación también elimina un porcentaje de C, el porcentaje de los metales no refleja la eliminación de éstos, sin embargo si se observa una disminución de C en los porcentajes calculados.

7.5.1.4 Propiedades texturales

Se obtuvo el área específica por medio de la adsorción de N_2 a $-196.15^\circ C$ con el objetivo de determinar si las nuevas condiciones y el método de purificación muestran efectos positivos en las propiedades texturales de los materiales.

Las isotermas presentan un comportamiento de tipo II y III, correspondiente a sólidos meso y no porosos y su desorción es reversible.

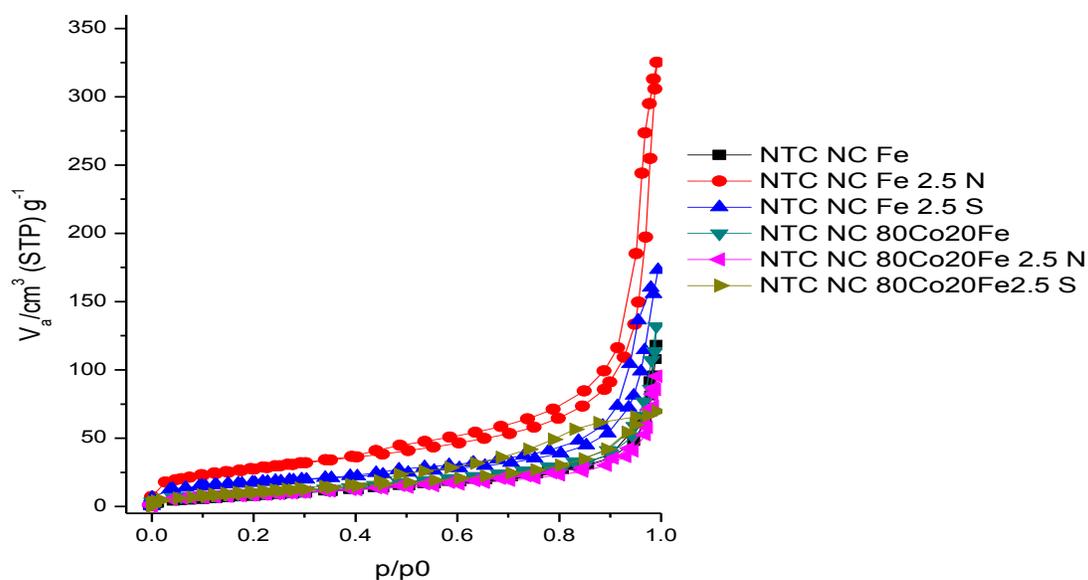


Fig. 7.43 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 en NTC NC Fe-BTC y NTC NC 80Co20Fe BTC.

La distribución del diámetro de poro en los materiales sin purificados y purificados por los dos métodos de purificación. En todos se observa una distribución unimodal con diámetros de poro en la región de los mesoporos a excepción del material NTC NC Fe 2.5 N.

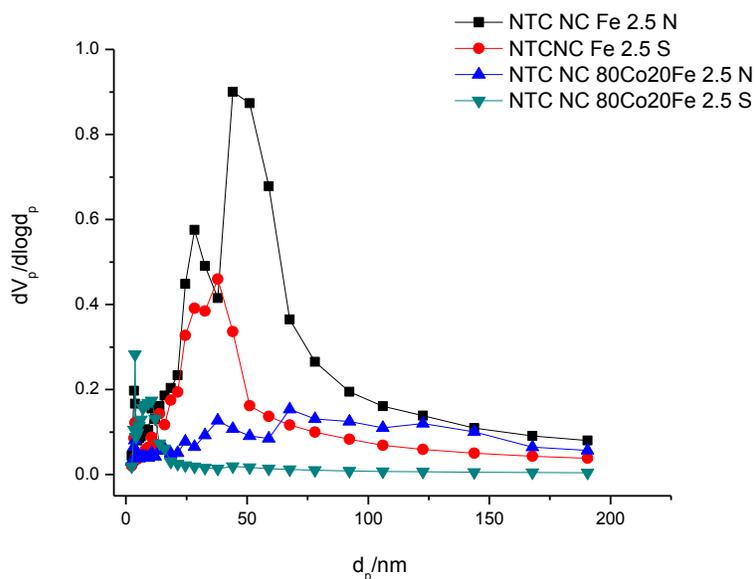


Fig. 7.44 Distribución de poros NTC Fe-BTC N.

La tabla 7.10 muestra las propiedades texturales de los NTC NC de Fe y 80Co20Fe BTC. Los NTC NC Fe BTC 2.5 N aumentaron 23% su área específica respecto a los NTCs sintetizados en condiciones normales, mientras que para la mezcla S, el área se redujo 11%. Para el caso de los NTC NC 80Co20Fe BTC presentan bajas áreas específicas y volúmenes de poro.

Tabla 7.10 Propiedades texturales de los NTC NC purificados.

NTC tipo BTC NC	Área [m^2/g]	Volumen de poro [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]	Diámetro de poro [nm]
NTC NC Fe	35.3	0.180	20.3
NTC NC Fe 2.5 N	100.8	0.489	19.4
NTC NC Fe 2.5 S	59.9	0.256	17.1
NTC NC 80Co20Fe	36.9	0.197	21.3
NTC NC 80Co20Fe 2.5 N	33.6	0.135	16.1
NTC NC 80Co20Fe 2.5 S	35.8	0.107	10.0

7.5.1.5 Adsorción de H₂ en los NTC NC purificados

Esta parte del proyecto se enfoca en la evaluación del material en el almacenamiento de H₂ en los NTCs a -196.15°C y 101.13 kPa. Comparando los resultados de la adsorción con las muestras sintetizadas purificadas con las condiciones iniciales, las capacidades de adsorción de H₂ aumentaron en un 100% para la muestra de NTC NC Fe BTC N, mientras con la mezcla S aumenta en un 30% su capacidad de adsorción de hidrógeno, mientras que las muestras de NTC NC 80Co20Fe BTC mantienen constante el mismo rango de adsorción.

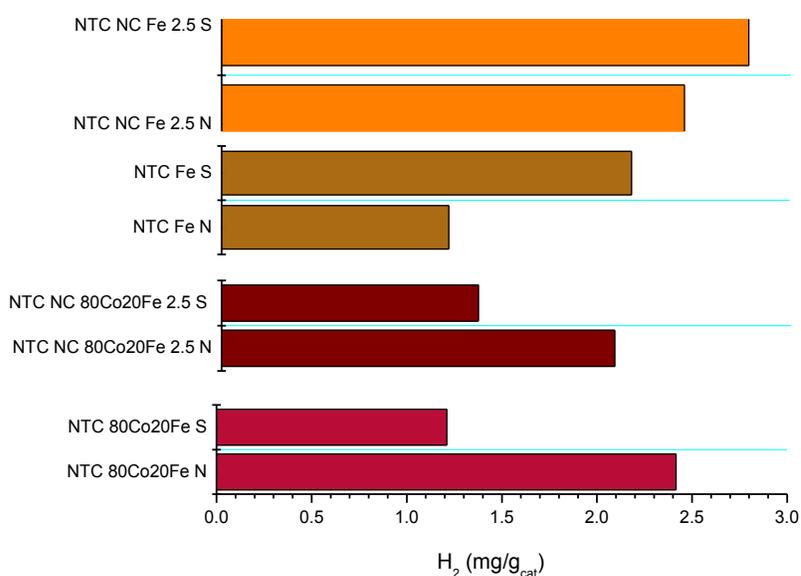


Fig. 7.45 Comparación de la adsorción de H₂ de NTCs sintetizados con NC y NTCs con condiciones normales.

7.6 Análisis por espectroscopia Raman *In situ* de la adsorción de H₂

El análisis por espectroscopia Raman *in situ* de los NTCs nos permitió observar si la presencia del H₂ en el sistema, modifica ligeramente las bandas correspondientes a los NTCs. Con ello nos permitió determinar los posibles sitios donde la molécula de hidrógeno puede ser adsorbida. En tesis previas (125) se realizó el estudio de la adsorción de H₂ en la MOF HKUST-1. En ésta, fue posible observar como la presencia del H₂ modifica las bandas Raman características de los grupos carboxilato y clusteres metálicos como ha sido observado también en cálculos teóricos. Hasta ahora, hay sólo un trabajo publicado (143) en la literatura en el que se realiza el estudio de la adsorción en la MOF HKUST-1, en este solo se muestra como la molécula de hidrógeno se ve afectada por el MOF (el hidrógeno gas muestra una banda en alrededor de 4050 cm⁻¹).

El análisis se realizó utilizando un reactor de cuarzo (diseñado especialmente para éstas pruebas), en donde se hace pasar el flujo de gas H₂ en un extremo, mientras que en el otro permanece cerrado y conectado a un manómetro donde se mide la presión del sistema (figura 7.46). La adsorción se realizó a temperatura ambiente y 2 bares de presión en el sistema. Cada determinado tiempo se tomaron espectros hasta 120 min.



Fig. 7.46 Sistema de adsorción de H₂ seguido por espectroscopia Raman. (Láser verde 532 nm).

A continuación las figuras 7.47, 7.48, 7.49, 7.50 y 7.51 muestran el seguimiento por espectroscopia Raman en la adsorción de H₂ a diferentes NTCs.

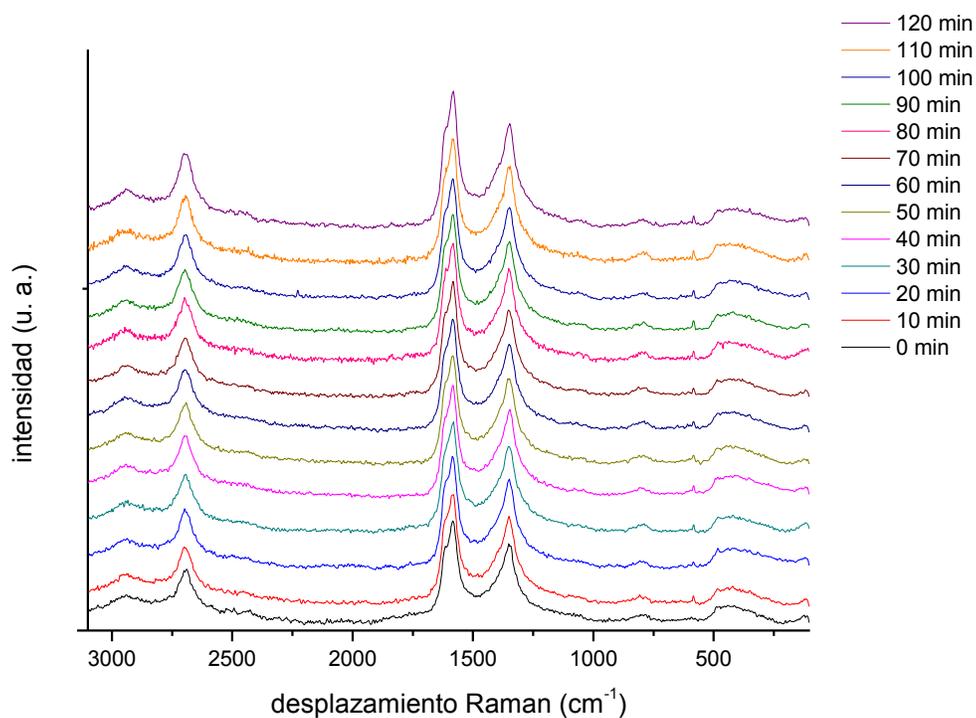


Fig. 7.47 Análisis Raman In situ de NTC 80Co20Fe BTC 2.5 S

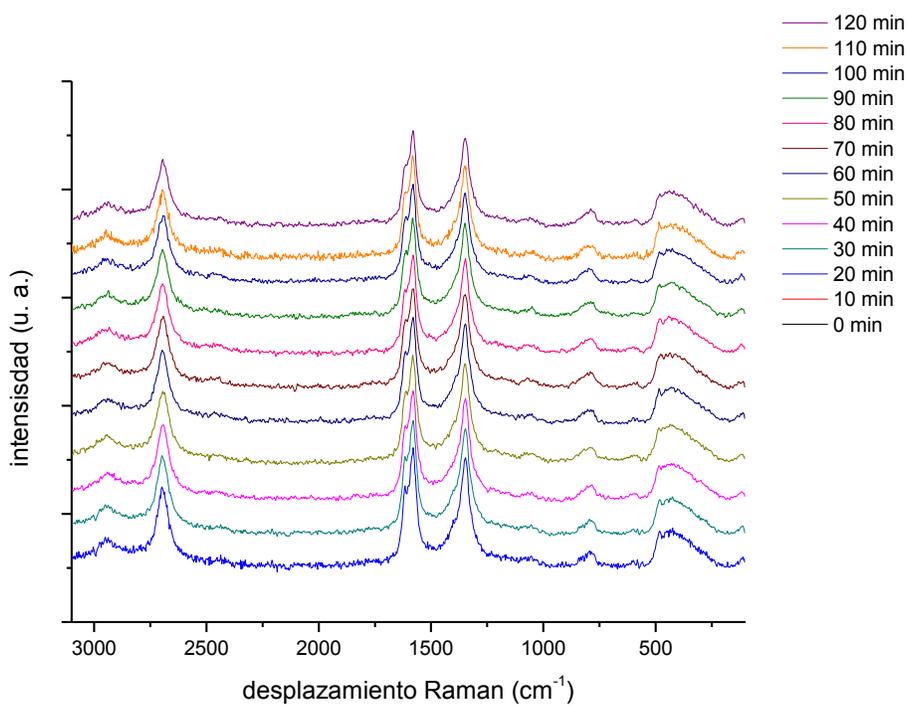


Fig. 7.48 Análisis Raman In situ de NTC Ni BTC 2.5 S.

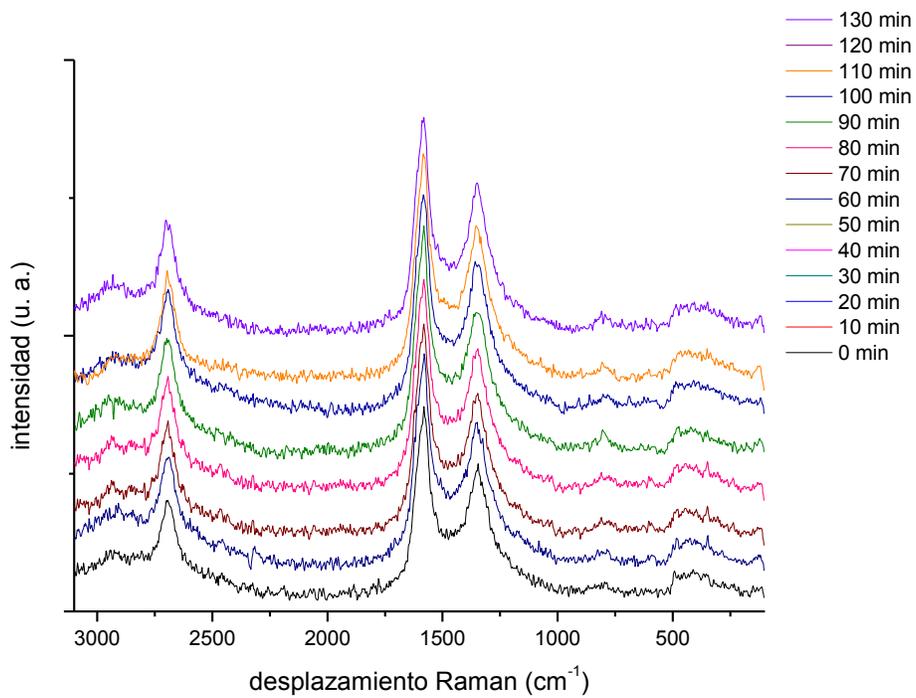


Fig. 7.49 Análisis Raman In situ de NTC NC Fe BTC 2.5 S.

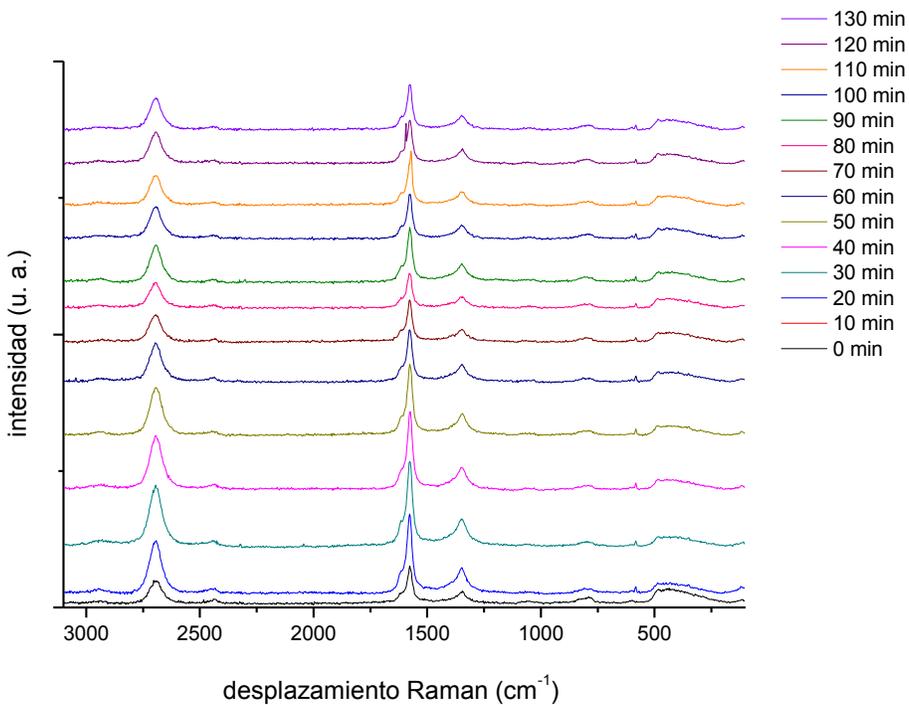


Fig. 7.50 Análisis Raman In situ de MWCNT funcionalizados comerciales.

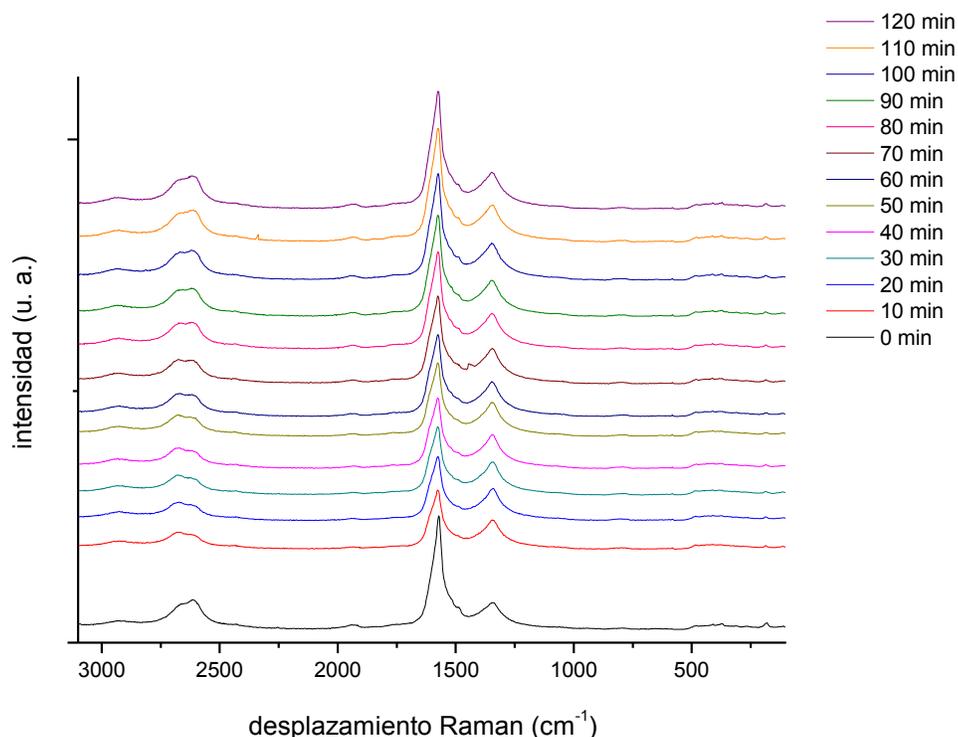


Fig. 7.51 Análisis Raman In situ de SWCNT funcionalizados comerciales.

7.7 Posible mecanismo de formación de los NTCs a partir de MOFs

En la sección 6.1.3 se describen las tres etapas para la síntesis de NTCs, cada una de las tres etapas son importantes, sin embargo, la etapa de reducción es el paso limitante de la síntesis. La hipótesis que planteamos es que durante la etapa de reducción los átomos o clústeres metálicos son cubiertos por átomos de carbono pertenecientes al ligando orgánico, siendo estos los precursores para el crecimiento de los NTCs. Por ello en la Figura 7.52 se observan los patrones de difracción de rayos-X de diferentes MOFs, sin la etapa de crecimiento (SC) y el patrón de difracción final de los NTCs, en el inciso *a* se observa que la MOF 80Co20Fe después de la reducción se observan picos en $2\theta=44.6^\circ$ y 64.6° característicos de Fe con estructura cúbica sin la presencia de Co. Así como también, en el caso de la muestra de 50NiFe BTC (inciso *b*) se elimina el patrón de difracción característico de la MOF y aparecen los patrones de Ni en $2\theta=44.37^\circ$, 50.7° y 744.9° , de Fe en $2\theta=44.6^\circ$ y 64.6° , así como también de la fase mixta $\text{Fe}_{1.70}\text{Ni}_{1.43}\text{O}_4$ en $2\theta=35.64^\circ$, 62.46° , 43.32° , 30.23° , y 57.3° , en el inciso *c* se muestran los mismos patrones de difracción adicionando el patrón de difracción con

las nuevas condiciones, en este caso la MOF MIL-53 20Ni80Fe después de la reducción se observa el pico de grafito en $2\theta=26^\circ$ y los correspondientes al Fe_2O_3 , obteniendo ya una estructura carbonosa, en el caso de la reducción a 400°C (NC) se observa que no están presentes los patrones de difracción de la MOF y el de los metales precursores. En el inciso *d* se muestran los patrones de los NTC sin crecimiento del Fe BTC, el comportamiento es similar a las otras MOFs, sin embargo, el patrón de difracción que presenta después de la etapa de reducción es el correspondiente al óxido de hierro (Fe_3O_4 , JCPDS: 75-1609). La formación de estos óxidos es provocada por el ambiente ya que se sometieron a un medio reductor.

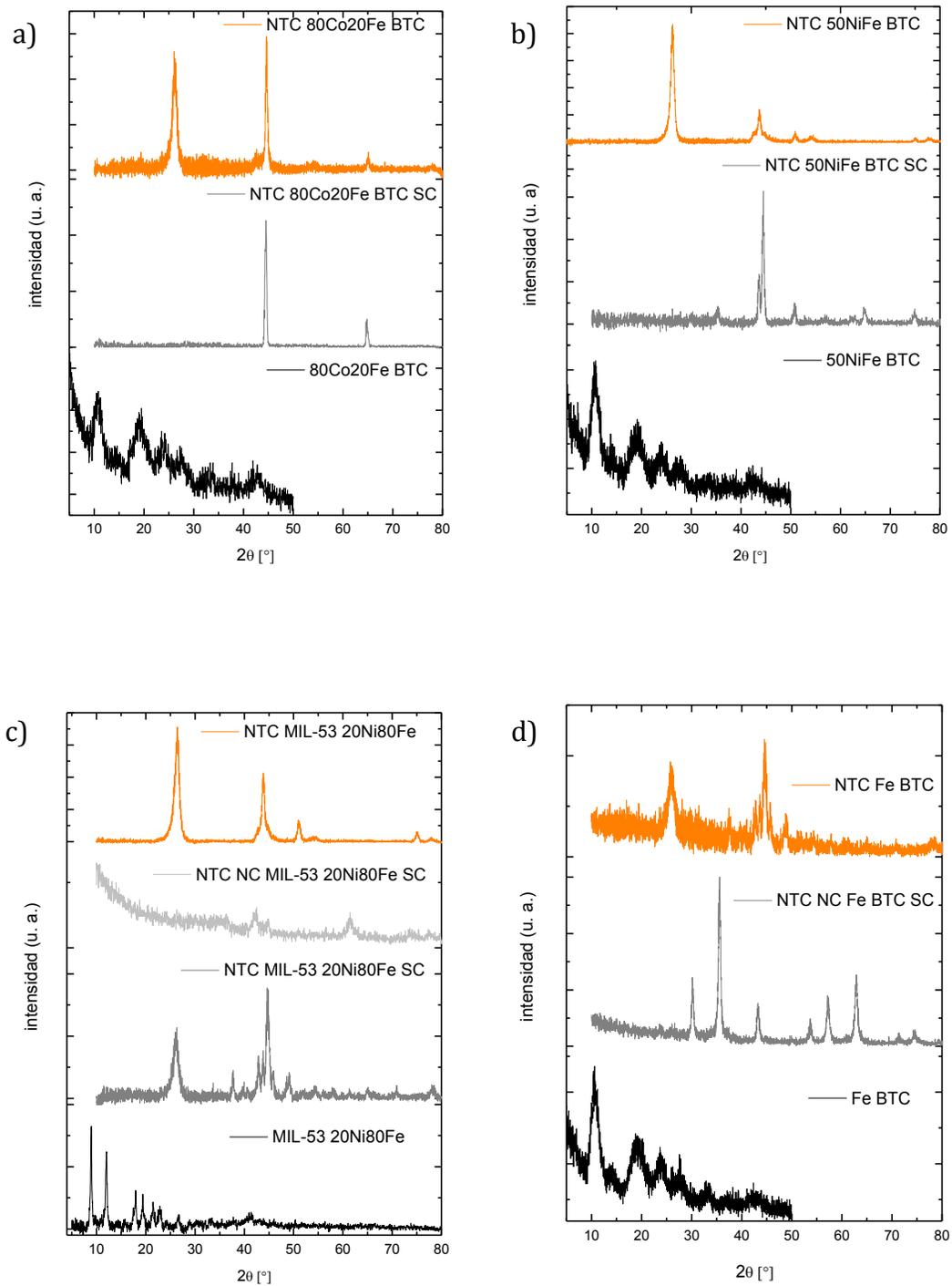


Fig. 7.52 Patrones de DRX de la MOF precursora, muestra reducida y NTCs en orden ascendente.

En la Figura 7.53 se observan los espectros Raman de las muestras sin y con la etapa de crecimiento. En todas las muestras sin la etapa de crecimiento se observan las bandas características del carbono grafitico, además de las bandas correspondientes al metal de síntesis. Por ejemplo, en los espectros Raman de los NTCs SC de las MOFs MIL-53 20Ni80Fe, Fe BTC y 80Co20Fe (inciso *b* y *c*) presentan las bandas D y G características del carbono grafitico. Los NTC 50NiFe BTC (inciso *d*) presenta las bandas muy intensas en 200 cm^{-1} atribuidas a los metales precursores de las MOFs.

Por lo que podemos concluir que la superficie del metal está siendo cubierta por el carbono perteneciente al ligando orgánico del MOF, con lo cual este podría considerarse como una fuente primaria de carbono. Esta fuente primaria de carbono podría ayudar a mejorar la interacción entre los átomos de carbono de la fuente principal (acetileno) y la de los MOFs previamente depositados durante la etapa de reducción. Por ello, cuando se concluyen las tres etapas de la síntesis en todos los materiales se observan las bandas características pertenecientes a los NTCs de pared simple y multipared.

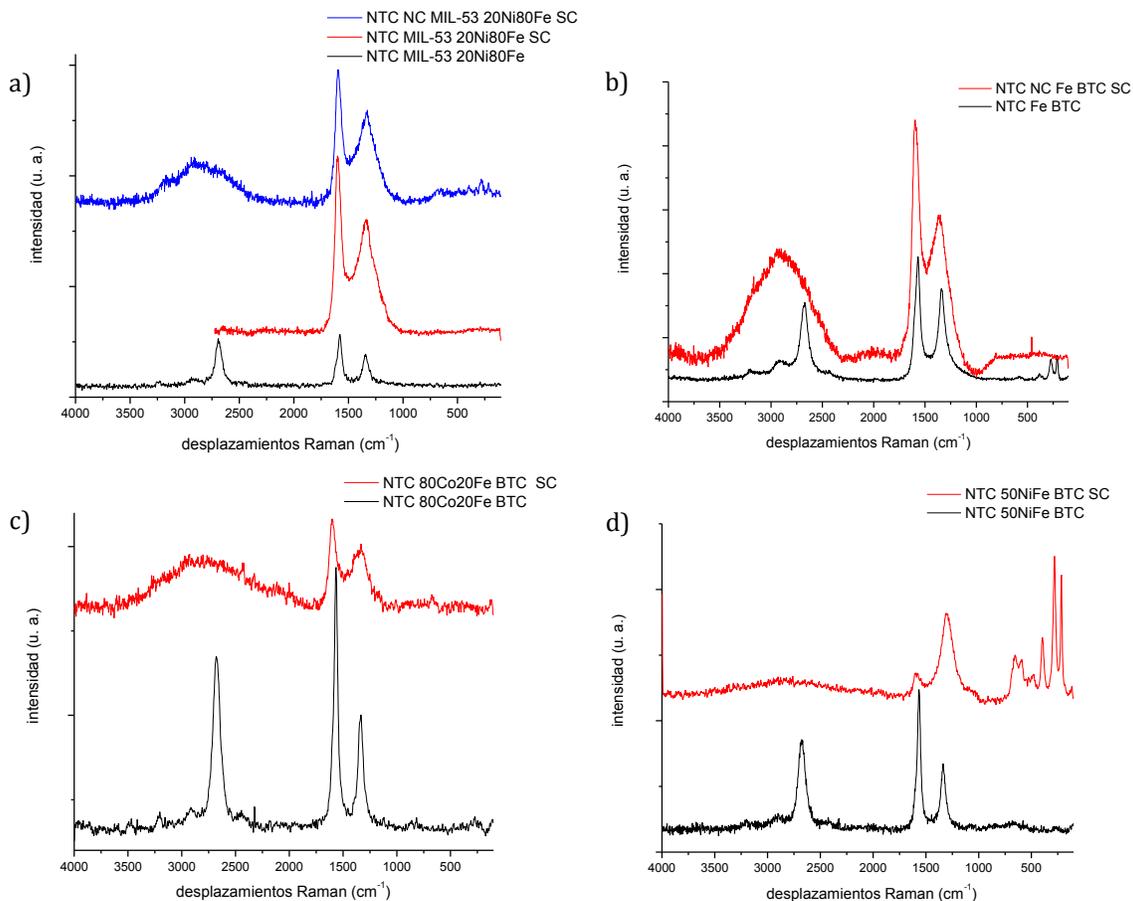


Fig. 7.53 Espectros Raman de NTC sin crecimiento.

En la siguiente imagen (figura 7.54) se muestra el proceso en el cual los átomos de carbono provenientes de la MOFs se adhieren al clúster metálico, en la imagen; 1) se observa como cuatro ligandos orgánicos están conectados a un clúster metálico, en 2) se esquematiza el proceso de reducción, en el cual las moléculas de H_2 a $400^\circ C$ se disocian y forman agua con los oxígenos asociados a la partícula metálica dejando al metal en su estado reducido, en 3) las moléculas de agua se desplazan por arrastre con el gas inerte (N_2), y en 4) el carbono del ligando orgánico se adhiere a la partícula metálica para dar inicio al crecimiento de los NTCs, estos átomos de carbono provenientes del MOFs funcionan como fuente primaria de carbono de los NTCs.

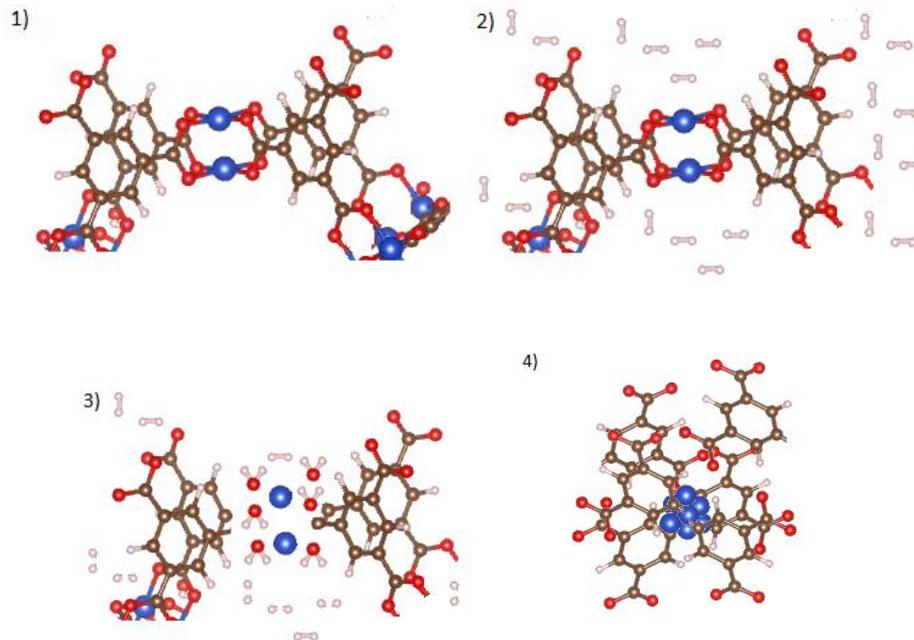


Fig. 7.54 Formación de NTCs a partir de MOFs como fuente primaria de carbono.

7.8 Simulación de la estructura de Fe-BTC y la adsorción de H₂

En la estancia de investigación llevada a cabo en la Universidad Pierre y Marie Curie (Paris Francia) se logró simular la estructura de la MOF Fe-BTC por medio del uso de la paquetería VASP y funcional PBE con y sin dispersión, encontrando las energías mínimas de formación, así como también las posiciones como los parámetros de red fueron obtenidos para cada funcional ocupado (PBE, PBEsol y PBE D3). Se utilizó el protocolo de cálculo de la referencia (125) modificado para la estructura del Fe-BTC, se obtuvo una estructura de 96 átomos de H, 192 átomos de O, 48 átomos de Fe y 288 átomos de C para un total de 624 átomos. Los resultados que se obtienen del funcional PBE D3 tienen más relevancia ya que contemplan las energías de dispersión de los átomos.

Tabla 7.11 Resultados de estructuras optimizadas con los 3 funcionales planteados.

Método	V (Å ³)	E (eV)	a=b=c (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$ (°)
PBE.4	18252.37	-4639.35	26.32932	90
PBEsol 4	18057.09	-4834.83	26.32932	90
D3,4	18354.15	-4660.19	26.37817	90

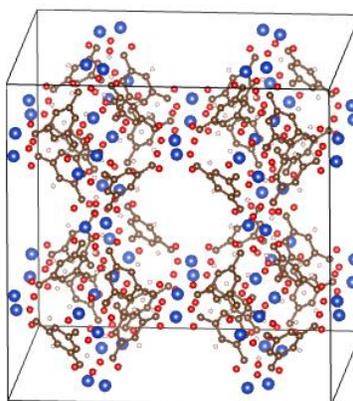


Fig.7.55 MOF Fe-BTC, geometría optimizada con el funcional PBE D3.

Se realizaron los dos cálculos de adsorción con una molécula de H₂ en forma paralela y perpendicular al átomo de Fe.

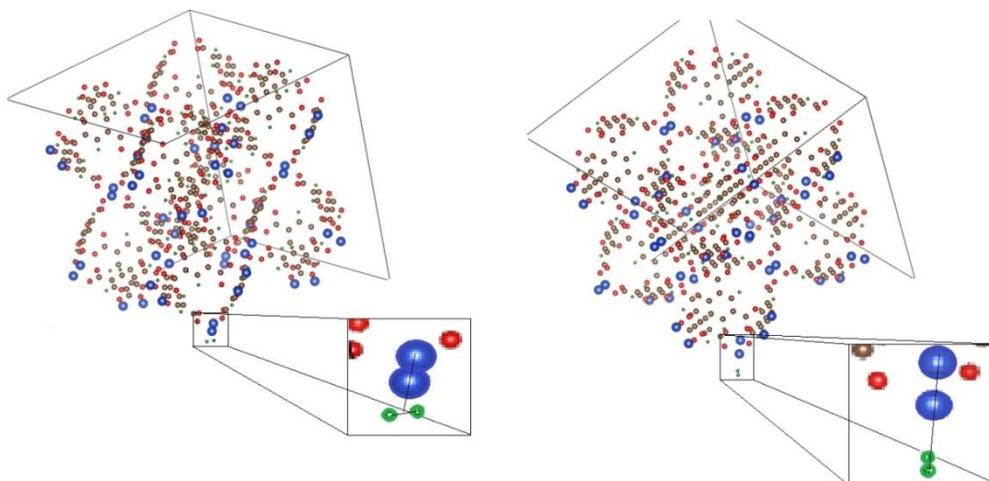


Fig. 7.56 Configuración de la molécula de H₂ perpendicular (izquierda) y paralela (derecha)

Se tomó como referencia la alineación de los átomos de Fe para la ubicación del H₂, al ser una molécula plana se puede identificar claramente si la alineación es paralela o perpendicular con respecto al Fe de la MOF (figura 7.56).

Una vez obtenida la estructura de la MOF optimizada, se colocó una molécula de H₂ en forma paralela y perpendicular para determinar en qué posición es más estable la estructura y después saturar la estructura con moléculas de H₂.

En el cuarto paso del protocolo de cálculo con el funcional PBE D3 se observa que la energía es menor para la configuración perpendicular, por lo tanto los cálculos de adsorción de H₂ con 2, 4, 8, 12, 24, 36 y 48 se realizaron con esta configuración.

Tabla 7.12 Valores de energía y parámetros de red para ambas configuraciones de la molécula de H₂.

	Configuración	Etapas	E eV
Para una molécula de H ₂	perpendicular	1	-4630.061
		2	-4667.055
		3	-4670.1026
		4	-4667.362
	paralelo	1	-4629.7984
		2	-4667.0354
		3	-4670.094
		4	-4667.0391

En la tabla 7.13 se muestran los valores conformacionales de cada estructura con el número correspondiente de moléculas de H₂ y la energía de adsorción.

La energía de adsorción se obtiene de la siguiente ecuación.

$$E_{ads} = E_n - n(E_{H_2}) - E_{Mof} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:

E_{ads} = energía de adsorción de H_2

E_n = energía de la MOF con n moléculas de H_2

n = número de moléculas de H_2

E_{H_2} = energía de la molécula de H_2

E_{Mof} = energía de la estructura optimizada de la MOF

De tal manera que el residual de energía es la correspondiente al calor isostérico.

Nota: la energía de la molécula de H_2 = -6.75911326 eV [31]

Tabla 7.13 Energías de adsorción de H_2 .

Configuración	Número de moléculas de H_2	E (eV)	Calor de adsorción (eV)
perpendicular	2	-4673.8488	-0.0722
	4	-4683.0555	1.0418
	8	-4714.9598	-0.0876
	12	-4742.37	-0.0895
	24	-4787.8722	1.4389
	36	-4870.1445	0.9269
	48	-4989.117	-0.0936

Las energías de 24 y 36 moléculas son positivas a diferencia de los demás cálculos, esto es debido a que la colocación de los átomos de H_2 es manual y aleatoria, de modo que este acomodo no es el óptimo para el número de moléculas.

7.9 Calor isostérico en NTCs

Se determinaron dos isotermas de adsorción de H₂ para determinar el calor isostérico (calor de adsorción) la primera se realizó a -196.15 °C (77 K) y la segunda se realizó a 25 °C (298 K). El calor de adsorción se calculó con la ecuación de Clausius-Clapeyron (ecuación 3) con las dos isotermas anteriores, los tres materiales que almacenaron mayor cantidad de H₂ a 77 K fueron nuevamente evaluados a la segunda temperatura. En la figura 7.57 se muestra la comparación de las dos isotermas de cada material, la adsorción de H₂ es menor a la temperatura mayor debido a que la fisisorción se favorece a temperaturas bajas.

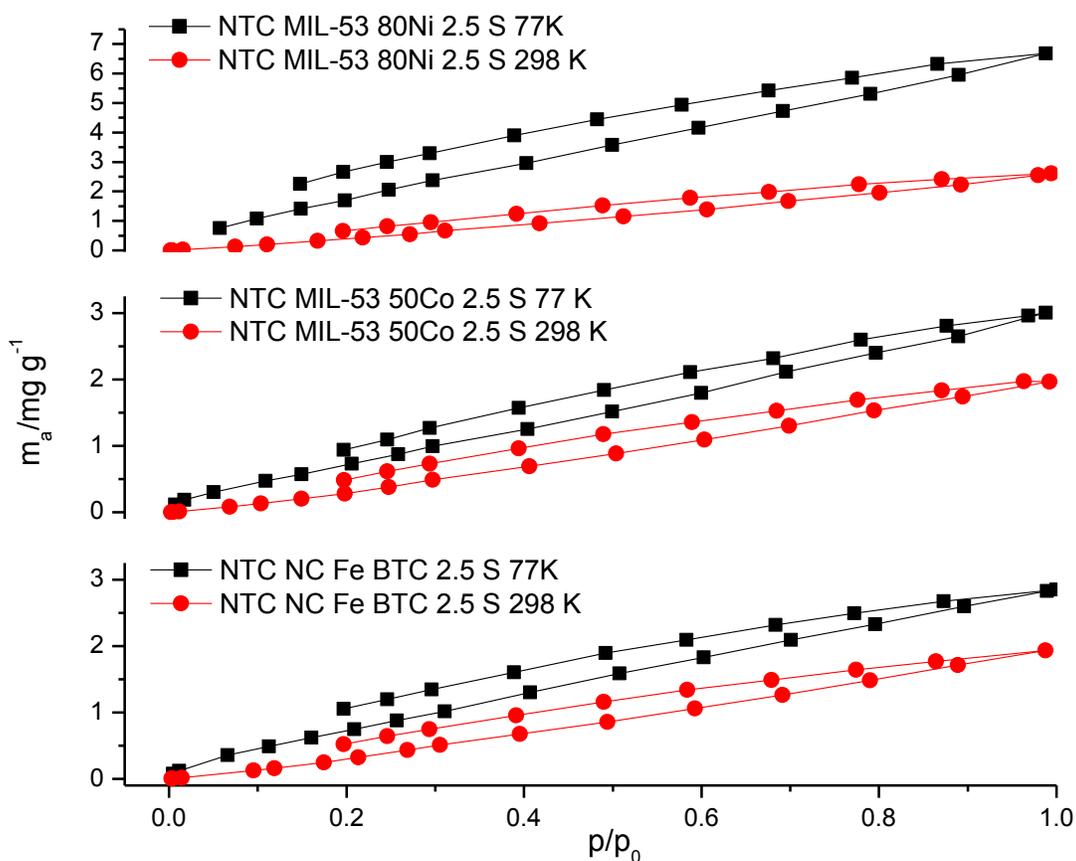


Fig. 7.57 Comparación de isotermas de adsorción a 77 y 298 K de NTCs.

Cálculos a base de simulaciones realizadas por Cheng et al. Indican que los calores de adsorción en NTCPS con diámetros en el intervalo 4 a 12 Å a temperatura ambiente y con un 0.4% en peso son en promedio de 4.0 kcal/mol (16.7 kJ/mol) (144). Lo cual se

corroborar con estudios experimentales realizados por Shiraishi y colaboradores en NTC con un 0.3% en peso de H₂ y obteniendo valores de 4.84 Kcal/mol (20 kJ/mol) (145). En la figura 7.58 se muestran los calores de adsorción calculados para las muestras de NTCs con mejores resultados en el almacenamiento de H₂ de este trabajo.

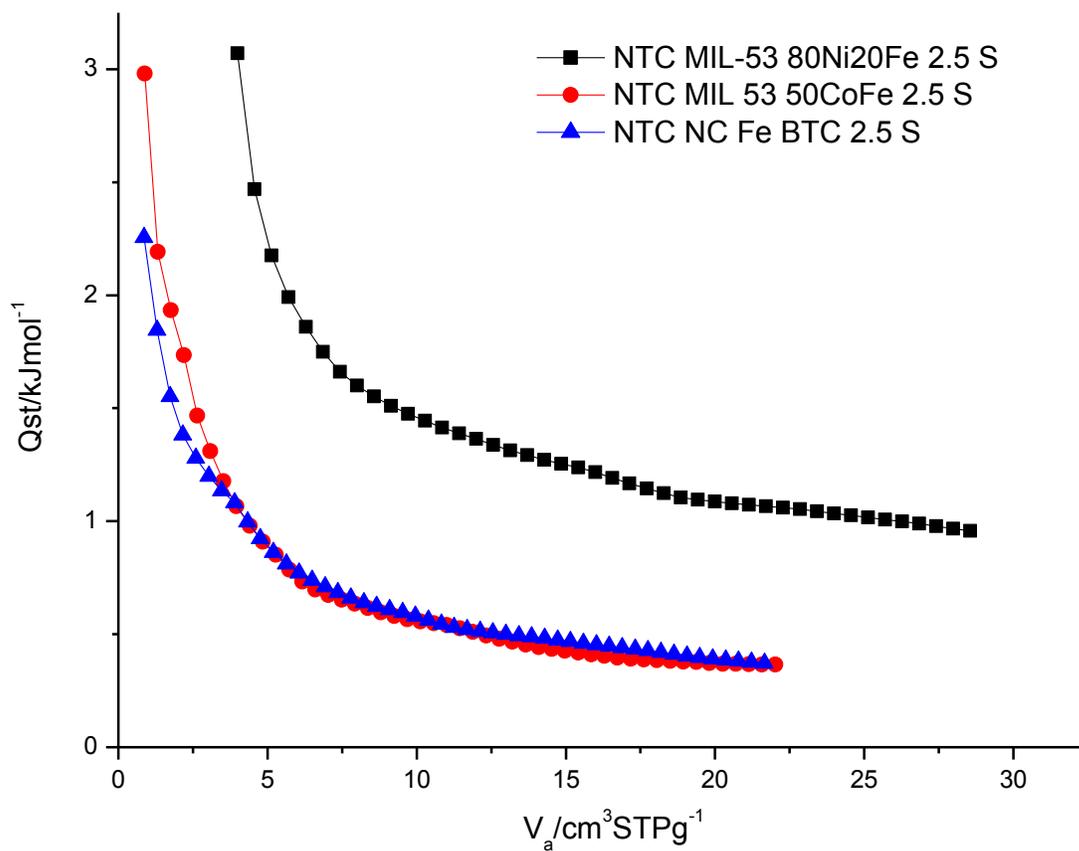


Fig. 7.58 Calor isostérico de NTCs

8. Discusión de resultados

En este capítulo se relacionaran los resultados de las diferentes técnicas de caracterización con los resultados obtenidos en la evaluación de la adsorción de H_2 , para determinar cuáles son los parámetros que nos ayudará a comprender los resultados de mayor relevancia.

8.1 Síntesis de MOFs

Las síntesis de las MOFs tipo BTC con las diferentes combinaciones de metales que se realizaron pretendían modificar la estructura de la MOF intercalando átomos de un primer metal por el segundo, haciendo de ésta una MOF híbrida de ambos metales. Los patrones de difracción para ambas combinaciones de metales (Ni-Fe y Co-Fe) muestran patrones de difracción similares a los del Fe BTC (129) como se muestra en la figura 7.1. Los análisis de rayos-X coinciden con los reportados en la literatura (figura 8.1).

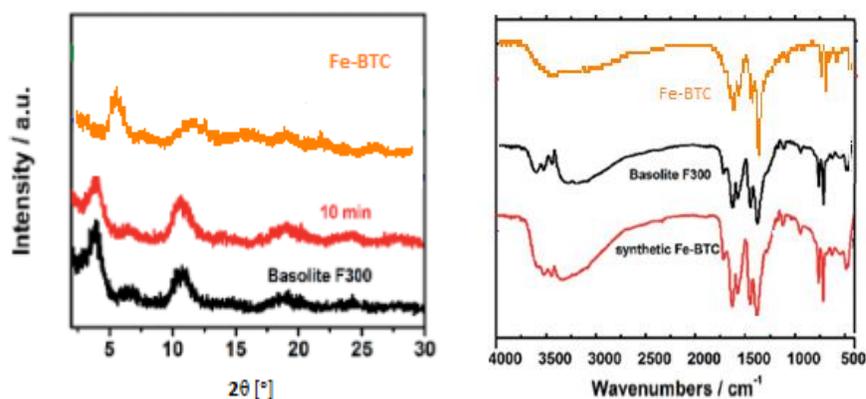


Fig. 8.1 Comparación de patrones de DRX Fe-BTC experimentales (naranja, izq.) y Basolite F300 comercial y sintetizados por Hu et. al. (derecha) comparación de espectros FTIR (129).

En el mismo trabajo de Hu X. y colaboradores (129), se realizaron los espectros de FTIR de la MOF Fe-BTC, a continuación se muestran espectros similares a los obtenidos en la síntesis de este trabajo de investigación.

Los espectros de FTIR para ambas síntesis son muy similares, de modo que las bandas obtenidas son las que comprenden a la MOFs de Fe BTC.

Las caracterizaciones de las MOFs de Ni-BTC (figura 7.1) muestran patrones de DRX ligeramente diferentes a los reportados en la literatura y muy similares en los espectros FTIR de la figura 7.3.

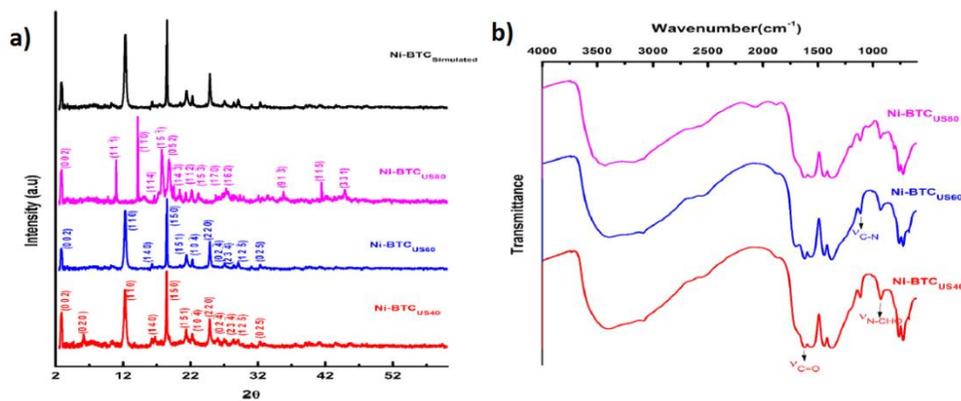


Fig. 8.2 Patrón de difracción y espectro IR de Ni-BTC obtenidos por Israr et. al. (93).

El patrón de difracción muestra una importante diferencia con el patrón de la literatura, las diferencias se atribuyen a diversas impurezas en la MOF, como pueden ser humedad, lavado ineficiente (residuos de DMF). En el caso del espectro IR se observan bandas similares en los mismos rangos de número de onda, por lo tanto se asume que la estructura del Ni-BTC posee los ligandos propios de las MOFs BTC.

Para la MOFs MIL-53 de Fe, los patrones de rayos-X (figura 7.8) coinciden con los reportados en la literatura; sin embargo, las MOFs combinadas para ambos metales muestran patrones diferentes a los del MIL-53-Fe, esto se atribuye a la combinación de los átomos de los dos metales con los que se conforma el MOF.

El patrón de difracción de la MOF MIL-53 80Co20Fe cambia drásticamente perdiendo la similitud con el patrón de la MIL-53 de Fe. En el caso de la MOF de Ni, el patrón de difracción de la MOF de Fe a la del Ni se va transformando gradualmente apreciándose que en la MOF de 50NiFe parece tener ambas estructuras, esto quiere decir que los átomos de Fe y Ni no se combinaron en la misma estructura, si no que ambas formaron su propia MOF, ya que en el patrón de la MOF MIL-53 de Ni se muestran los picos característicos del Ni metálico.

Los espectros IR de la serie MOF BTC se muestran similares entre ellas, se distinguen sólo cambios en las intensidades de las bandas, mientras que las MOF de Ni muestran mayor distorsión en ellas, las bandas mayormente afectadas son las que se asocian al estiramiento y torsión de los grupos carbonilo del ligando orgánico (C-O-C); sin embargo, los grupos carbonilo que están coordinados con el metal, no se ven afectadas puesto que la banda representativa de ellos está presente en todas la MOFs, pero este hecho puede estar asociado a un fenómeno de transmitancia, ya que la muestra es muy densa debido a la presencia de Ni metálico (color negro con una tonalidad verdosa).

8.2 Análisis de la síntesis de los NTCs

Las síntesis realizadas con cada una de las MOFs para la obtención de NTCs tuvo éxito, de acuerdo a los análisis de espectros Raman presentados en la sección anterior, en los cuales se observan las bandas características de los NTCs; demostrando que son potenciales precursores para la formación de éstos. La morfología de crecimiento de los NTCs se dio en forma de punta (fig. 8.3), este tipo de crecimiento se debe a que la partícula de metal (Fe, Ni y Co) no está lo suficientemente fija a un soporte (58), ya que el soporte es la MOF, al ir incrementando la temperatura éste se disocia y el metal queda a la intemperie libre, para que el carbono se disuelva desde cualquier punto.

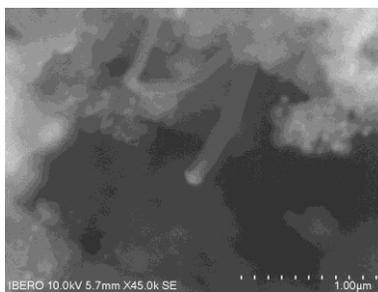


Fig. 8.3 NTC MIL-53 80Co20Fe, crecimiento de punta.

La purificación de los NTCs ayudó claramente a reducir la presencia del metal que se utiliza como catalizador para la formación de los NTCs, ya que estos metales después de la síntesis son indeseables por que obstruyen el interior de los NTCs. Con las

evidencias proporcionadas por la microscopia de barrido, el primer método de purificación resultó ser agresivo debido a que destruía los NTC.

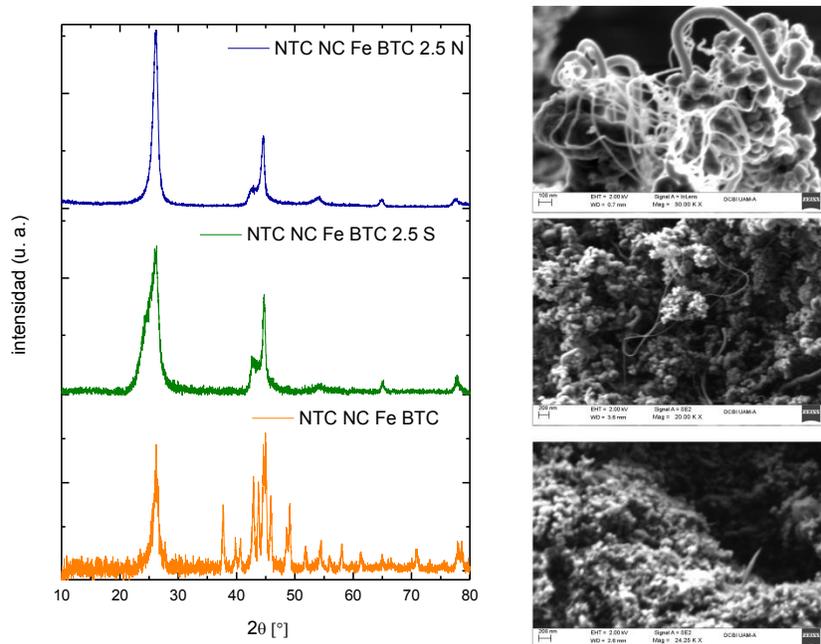


Fig. 8.4 Purificación de NTCs; eliminación del precursor metálico por medio de las mezclas S y N de ácidos (izquierda), deterioro de NTCs por la agresividad de las mezclas S y N (derecha).

Por ello se optó por reducir el tiempo de purificación a 2.5 horas utilizando las mismas mezclas, el resultado fue, espectros con mayor grado de cristalinidad pero no con la suficiente eliminación de metal.

8.3 Análisis de las nuevas condiciones de síntesis.

Debido a que se deseaba aumentar la producción de NTCs con base en los MOFs, se modificaron las condiciones de síntesis para obtener una cantidad superior a la ya mostrada. Primeramente, se estudió el comportamiento térmico de la MOFs 20Co80Fe BTC con un análisis Raman, y de éste se concluyó que las MOFs se descomponen alrededor de 275°C, debido a la desaparición de las bandas Raman correspondientes al enlace oxígeno-metal por debajo de los 500 cm^{-1} . En la literatura, por análisis de termogravimetría (TGA, por sus siglas en inglés) se deducen que la MOF de Fe-BTC

colapsa a 307°C (129) y para el Ni-BTC hasta los 400-450°C (131), mostrando de mayor estabilidad térmica.

Para observar el comportamiento de MOFs después de la etapa de reducción, se sometieron al método CVD sin la etapa de crecimiento, en ellas los análisis Raman muestran bandas asociadas a carbono grafítico. Con esta evidencia se comprobó que el carbono proveniente de la parte orgánica de la MOF se adhiere a la partícula metálica después de la descomposición de las MOFs.

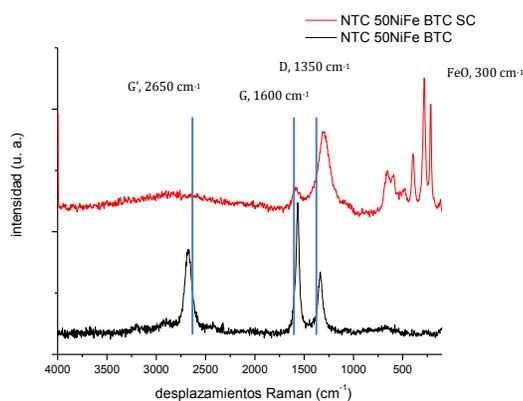


Fig. 8.5 Comparación de espectros Raman SC de NTC 50NiFe BTC.

En la figura anterior, se observa la presencia de bandas en números de onda menores a 300 cm^{-1} , correspondientes a la presencia de óxidos de hierro, la banda D muestra una intensidad elevada mientras tanto la banda G se ve disminuida y casi nula, con la presencia del sobre tono (segundo orden) G' siendo ésta última la que indica la presencia de carbono grafítico o amorfo.

En la muestra de NTC Fe-BTC SC, el patrón de difracción de rayos-X muestra la presencia de óxidos de hierro; sin embargo, debido a que la caracterización de la muestra se realizó después de su reducción, se oxidó rápidamente y el espectro Raman muestra bandas características de FeO. Debido a que las MOFs de Ni gozan de mayor estabilidad térmica, se puede presentar el caso donde la descomposición de la MOF Fe-BTC se lleve a cabo con mayor rapidez y el carbono proveniente de los ligandos orgánicos cubra los clústeres de metal.

Con el objetivo de conservar la estructura de las MOFs el mayor tiempo posible y con base en el estudio térmico de Raman, se pudo reducir la temperatura en las dos primeras etapas de la síntesis.

Con las nuevas condiciones de temperatura establecidas, se realizaron dos síntesis de NTCs, para las cuales el cálculo de la relación ID/IG, no dio resultados favorables. Lo anterior se debió a que la acción de las mezclas no actuó con suficiente tiempo para abrir los extremos de los NTCs; sin embargo, los NTCs NC Fe BTC purificados presentaron una mayor capacidad de adsorción.

8.4 Análisis de áreas BET de NTCs con las nuevas condiciones

Los valores de las áreas específicas de los NTC tanto purificados a 24 y 2.5 horas y sintetizados con nuevas las condiciones, se muestran bajas comparados con los valores de NTCs comerciales; 543 m²/g de NTCPM funcionalizados de Sigma Aldrich (20), de modo que la muestra con mayor área obtenida es de 121 m²/g correspondiente a los NTCs del MIL-53 80Ni20Fe 2.5 S.

En general, los NTCs con mayores áreas específicas obtuvieron elevados valores de almacenamiento de H₂, ésta relación se observa en la tabla 8.1 junto con el diámetro de poro.

Tabla 8.1 Áreas específicas e H₂ adsorbido de NTCs.

Muestra	Área m ² /g	Diámetro de poro (nm)	H ₂ (mg/gcat)
NTC MIL-53 80Ni20Fe 2.5 S	121.3	12.2	6.56
NTC Fe NC 2.5 N	100.8	19.4	2.49
NTC MIL-53 80Co20Fe 2.5 S	98.4	12.2	2.71
NTC 50NiFe BTC S	87.7	18.2	2.01
NTC Ni BTC S	81.2	21.2	1.27
NTC MIL-53 50CoFe 2.5 S	80.63	15.6	3.00
NTC MIL-53 Ni 2.5 S	73.0	14.4	1.96
NTC MIL-53 20Ni80Fe S	71.8	20.6	1.73
NTC2 80Ni20Fe BTC 2.5 S	71.2	12.2	1.83
NTC MIL-53 50NiFe S	70.0	14.8	1.56

Las elevadas áreas específicas en los NTCs, se logran abriendo los extremos de los NTCs con el objetivo de tener acceso al interior de ellos, debido a la técnica de purificación de los NTCs no funcionó de manera eficiente, la presencia de carbono amorfo en las muestras, afecta la obtención del valor del área real de los NTC.

El tamaño de poro indica que los NTCs se encuentran en el rango de los mesoporosos con diámetros que oscilan entre los 3 y 67 nm, se observa que aunque el área específica disminuya el diámetro de poro se conserva; así como, la cualidad de adsorber H₂ en poros más pequeños.

8.5 Análisis de adsorción de H₂ en NTCs

Las cantidades almacenadas de H₂ se presentan en la tabla 8.2, la muestra NTC MIL-53 80Ni20Fe 2.5 S es la que muestra mayor área y que presenta mayor capacidad de adsorción de H₂.

Tabla 8.2 Cantidad de H₂ adsorbido en NTC.

Muestra	H ₂ (mg/gcat)	Área m ² /g	Diámetro de poro (nm)
NTC MIL-53 80Ni20Fe 2.5 S	6.56	121.3	12.2
NTC MIL-53 50CoFe 2.5 S	3.00	80.63	15.6
NTC NC Fe BTC 2.5 S	2.84	59.8	17.1
NTC MIL-53 80Co20Fe 2.5 S	2.71	98.4	12.2
NTC NC Fe BTC 2.5 N	2.49	100.8	19.4
NTC 80Co20Fe BTC N	2.41	32.9	23.9
NTC Ni BTC N	2.34	53.7	25.2
NTC 80Ni20Fe BTC 2.5 N	2.32	37.8	22.39
NTC MIL-53 80Ni20Fe 2.5 N	2.27	27.0	16.4

Podría pensarse que las capacidades de adsorción de H₂ en los NTCs radican en el área específica; sin embargo, se tienen datos de los mejores materiales que adsorbieron gases con áreas específicas bajas, debido posiblemente a que en el proceso de purificación no alcanzaron a eliminar la mayor parte del metal, por lo que se podría suponer el metal que está disponible, esté quimisorbiendo el H₂ y por ende el incrementa su grado de adsorción.

8.6 Análisis de espectroscopia Raman *In situ*

En esta parte del proyecto se evaluó la capacidad de adsorción de H₂ en los NTCs, obteniendo espectros Raman cada 10 min a 25 °C y presión baja (2kg/m²), Para ello, se procedió a colocar una pequeña cantidad de NTCs en un reactor de cuarzo con ventanas (figura 8.6), para que el láser pueda acceder a la superficie del material. El desplazamiento de las bandas indicaría el sitio donde se adsorbería el H₂.



Fig. 8.6 reactor de cuarzo para caracterización Raman *In situ*.

Los análisis Raman *In situ* de la sección 7.6 realizados a NTCs comerciales muestran ligeros desplazamientos en las bandas Raman que no se distinguen en las gráficas de dicha sección. Estos desplazamientos podrían indicar la interacción entre la molécula de H₂ y se obtuvieron mediante la deconvolución de los espectros Raman en el software TERMO GRAMS.

Tabla 8.3 de posición de las bandas Raman en NTC comerciales.

NTC	G'	G	D
NTCPS comer t=0	2629.5	1572.9	1343.0
NTCPS comer t=120	2637.8	1574.0	1345.4
MWCNT comer t=0	2691.1	1576.4	1347.0
MWCNT comer t=130	2691.1	1578.8	1350.1

Las bandas de los NTCPS se desplazan a la derecha en el tiempo t=120 con respecto al t=0, entre 2 y 4 cm⁻¹ en D y G respectivamente. En la banda G' permanecen en la misma posición. En el caso de los NTCPM ocurre el mismo efecto, desplazándose las bandas G y D de 4 cm⁻¹. Por lo tanto, el H₂ podría estar localizado en los defectos

8.4 Tabla de ubicación de bandas Raman en NTC sintetizados.

NTC	G'	G	D
NTC NC 80Co20Fe BTC 2.5 S t=0	2691.1	1589.4	1355.0
NTC NC 80Co20Fe BTC 2.5 S t=120	2691.1	1585.8	1345.4
NTC Ni BTC S t=0	2695.8	1587.1	1350.1
NTC Ni BTC S t=120	2693.4	1582.3	1352.5
NTC NC Fe BTC 2.5 S t=0	2692.3	1582.3	1343.0
NTC NC Fe BTC 2.5 S t=0	2691.1	1584.7	1340.7

Los NTCs sintetizados en nuestro laboratorio muestran un desplazamiento mayor al de los NTCs comerciales en la banda D, el cual es de entre 7 y 3 cm^{-1} , en la banda G también se observa un desplazamiento de entre 2 y 5 cm^{-1} .

Cabe mencionar que las capacidades de adsorción de los NTCs se ven minimizadas por las condiciones de presión y temperatura, por este motivo los desplazamientos de las bandas no son tan grandes como en otros materiales.

9. Conclusiones

Los resultados obtenidos de las síntesis de MOFs tanto tipo BTC como MIL-53 son satisfactorias, las caracterizaciones realizadas muestran patrones de difracción y espectros corroborados en la literatura.

Para las MOFs tipo BTC híbridas de Fe, Co y Ni, los patrones de difracción de rayos-X se asemejan a los del Fe-BTC, la intensidad disminuye al aumentar el Ni y Co.

Las espectrometrías realizadas por IR y Raman, demuestran bandas por debajo de los 600 cm^{-1} , las cuales indican la presencia del enlace del oxígeno del grupo carbonilo del ligando orgánico con un metal, siendo ésta la banda principal para poder determinar si se ha obtenido la MOF.

Los MOFs tipo BTC y MIL-53 de Fe, Ni y Co y las combinaciones de estos metales, son excelentes candidatos para la obtención de NTCs, debido a la gran cantidad de NTCs obtenidos en las diferentes síntesis. A continuación se enlistan los principales argumentos que sustentan la hipótesis propuesta.

1. los clústeres de metales que sirven como conectores entre los ligandos orgánicos actuaron como catalizador para la formación de NTCs
2. los átomos de carbono provenientes de los ligandos orgánicos se disuelven sobre la superficie del metal y promueven el crecimiento de NTCs
3. la etapa de crecimiento define las bandas características de los NTCs haciendo crecer a los NTC con la fuente principal de carbono.

Las micrografías realizadas por MEB corroboran la presencia de NTCs con diferentes diámetros (3 a 100 nm), además de presentar longitudes de cientos de nanómetros.

Las MOFs híbridas de Co, Ni-Fe BTC y MIL-53 presentaron grandes cantidades de NTCs apreciándose éstas en las imágenes MEB.

La espectroscopia Raman comprueba la presencia de NTCs en todas las síntesis obteniendo sus espectros característicos. Los análisis de difracción de rayos-X

proporcionaron datos sobre la composición de los NTCs, la presencia de picos de grafito en $2\theta=26^\circ$ y la de los metales precursores de las MOFs.

La purificación realizada durante 24 horas con la mezcla S eliminó parcialmente a los metales precursores y al carbono amorfo; sin embargo, dañó y contaminó en gran medida a los NTCs. la mezcla N dañó en menor proporción. La reducción del tiempo de purificación a 2.5 horas con ambas mezclas mejora la cristalinidad (eliminación de carbono amorfo) preservando a los NTCs. La eliminación de metales fue en menor proporción.

Las mayores áreas específicas de los NTCs se obtuvieron con el tiempo de purificación de 2.5 horas y con MOFs MIL-53, las isothermas indican que son materiales mesoporosos.

Los NTCs con MOFs de MIL-53 de Ni-Fe Co-Fe purificadas con la mezcla S durante 2.5 horas presentan mayores áreas específicas y mejores capacidades de almacenamiento de H_2 .

El estudio Raman *In situ* indica que el H_2 almacenado en los NTCs se deposita en los grupos carboxilo ubicados en los defectos de la superficie de los NTCs (provocados por el tratamiento de las mezclas de ácidos), el desplazamiento de la banda *D* es indicativo de este fenómeno.

Del funcional PBE D3 se obtiene que la energía conformacional es menor a la del HKUST-1 pero el tamaño de la SBU es mayor

Por medio de la paquetería VASP se logró obtener una estructura teórica de la MOF de Fe-BTC que concuerda a la reportada en la literatura [7].

El sitio de adsorción óptimo del H_2 es en el clúster metálico y las moléculas diatómicas se colocan perpendicularmente a los átomos alineados de Fe ya que la energía de la estructura optimizada es menor.

La estabilidad de la estructura de la MOF de Fe-BTC se ve beneficiada con un mayor número de moléculas de H_2 ya que la energía disminuye gracias a la energía de dispersión que provocan las moléculas de H_2 .

Los calores de adsorción obtenidos experimentalmente en los NTCs no se acercan a los reportados en la literatura, debido a que en la literatura tienen cantidades mayores de almacenamiento de H_2 . Al ir aumentando el volumen de H_2 almacenado en la estructura, el calor de adsorción disminuye debido a la energía de dispersión provocada por las moléculas de H_2

Apéndice A

Fundamentos de las técnicas de caracterización

A 1. Difracción de rayos-X (DRX)

Las técnicas de difracción de Rayos-X (RX), tomaron importancia a partir de 1912, fecha a la que Max von Laue y sus colaboradores Friedrich y Camping en Munich lograron obtener el primer diagrama de difracción de RX por un cristal, confirmación directa de la de la estructura periódica de los medios cristalinos. La técnica evolucionó rápidamente y las primeras estructuras cristalinas simples fueron determinadas un año después de la experiencia de Laue, por W.H. y W.L. Bragg. Desde entonces se han realizado progresos considerables, en particular, gracias al desarrollo de métodos de medición precisos y al uso de la informática.

Los parámetros experimentales se determinan por la condición de Bragg

$$2 d_{(hkl)} \text{sen } \theta = n \lambda$$

Esta ecuación comporta dos parámetros experimentales variables, θ y λ

Para realizar las condiciones de difracción sobre una familia de planos (hkl) , uno solo de esos dos parámetros puede ser fijado arbitrariamente. La selección del parámetro variable determina dos grupos de métodos de difracción de DRX:

q fijado, λ variable: método de Laue

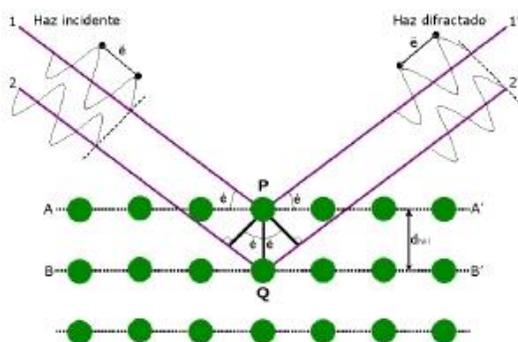
λ fijado, q variable: método del cristal giratorio, método de polvos

Cada uno de estos métodos fundamentales existe en una versión de base y bajo forma de variantes más o menos numerosas y más o menos perfeccionadas.

Con las modificaciones correspondientes, las técnicas de DRX pueden igualmente, ser utilizadas para la difracción de neutrones.

Esta técnica permite confirmar la estructura cristalina de los materiales. La espectroscopia de rayos-X, se basa en la medida de la emisión, absorción, dispersión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética con determinada frecuencia. Estas medidas dan una información sobre la composición y la estructura del material analizado. En el caso de la difracción de rayos-X al igual que con otros tipos de radiación, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia por los que pasa, da lugar a una dispersión. Cuando los rayos-

X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. Cuando una radiación-X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo θ , una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos, de nueva cuenta una fracción es dispersada y lo restante penetra a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal, es la difracción del haz. Así los requisitos para la difracción de rayos-X son: que el espacio entre capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular. Para determinar la relación entre la distancia de los átomos, el ángulo de difracción y la longitud de onda de la radiación incidente se utiliza la ecuación de Bragg (146)



$$2 d \operatorname{sen} \theta = n \lambda$$

Ley de Bragg

Red cristalina con los átomos ordenados y su distancia interplanar d

Figura A 1. Diagrama de la difracción de rayos-X producida por un cristal. (147)

A 2. Espectroscopia de FTIR

Es un método muy utilizado para la determinación de moléculas orgánicas ya que identifica ciertos grupos funcionales dentro de una molécula. La radiación infrarroja pertenece al espectro electromagnético que se ubica en entre las microondas y la luz visible (véase figura A.2), utilizando longitudes de onda que abarcan de 2.5×10^{-6} y 16×10^{-6} m para el análisis de muestras. El número de onda es una unidad que se emplea en espectroscopia de IR, ya que son el recíproco de centímetros (cm^{-1}) y son directamente proporcional a la energía, de tal modo que 2.5 y 16 μm corresponden a 4000 cm^{-1} (extremo de alta energía) y 625 cm^{-1} (extremo de energía baja) respectivamente. Esta radiación electromagnética que abarca el intervalo de $4000\text{-}625 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a la separación entre los estados de energía vibracional

adyacentes en las moléculas orgánicas. La radiación infrarroja excita por medio de la adsorción de un fotón a la molécula llevándola a un estado vibratorio mayor al que se encontraba inicialmente. Los espectros de IR aparecen como una serie de bandas de adsorción de formas e intensidades variables y se pueden aplicar en una muestra sin importar su estado de agregación (148)

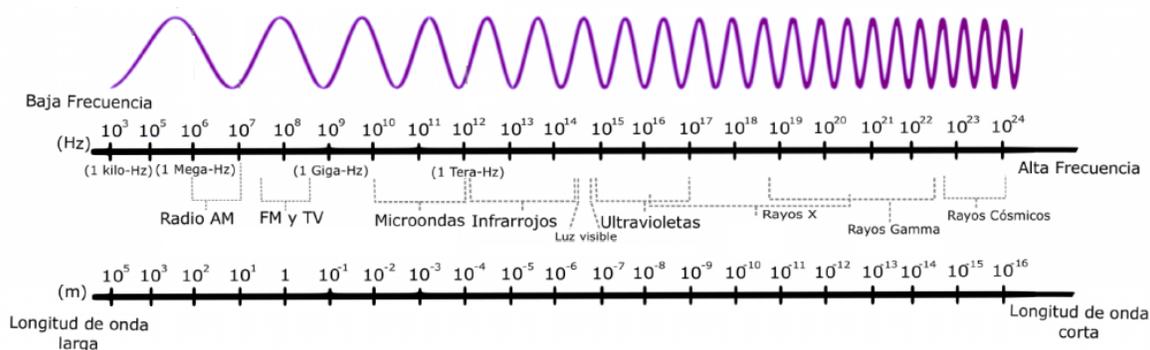


Figura A 2. Espectro electromagnético imagen tomada de (149)

A 3. Microscopia electrónica

El microscopio electrónico más sencillo es muy similar al microscopio óptico. Ambos tienen lentes y condensadores para concentrar la iluminación sobre la muestra.

Los rayos de iluminación atraviesan la muestra y son enfocados por las lentes del objetivo y de proyección para formar una imagen aumentada sobre una pantalla fluorescente. Sin embargo, el microscopio electrónico es mucho más complejo. Para que los electrones puedan ser acelerados hasta la velocidad prefijada, debe trabajarse en condiciones de alto vacío (10^{-4} a 10^{-6} torr; 1 torr = 1 mm de mercurio a 0°C).

Las lentes magnéticas del microscopio electrónico están formadas por imanes en forma de herradura. El imán puede ser permanente o de tipo electromagnético. Variando la potencia de la corriente a la lente continuamente, se consigue el efecto de variar la distancia focal de la lente continuamente, lo cual es muy similar al sistema de "zoom". Sin embargo, normalmente se preselecciona la corriente deseada. Se pueden

ajustar los voltajes de aceleración en una gama que incluye 40, 60, 80 y 100 Kv, etc. Ajustando el voltaje Kv a un nivel inferior, se consigue aumentar el contraste.

El primer microscopio electrónico de barrido fue desarrollado en 1930 en Alemania y en 1949 en Estados Unidos y finalmente en Inglaterra en 1950. El primer modelo comercial fue presentado en 1964 por "The Cambridge Scientific Instrument Company"; posteriormente, muchos otros fabricantes han desarrollado nuevos modelos. El principio del sistema SEM consiste en que si se hace incidir sobre la muestra un haz de electrones finamente enfocado, emite una señal que puede registrarse en una pantalla mediante un tubo de rayos catódicos.

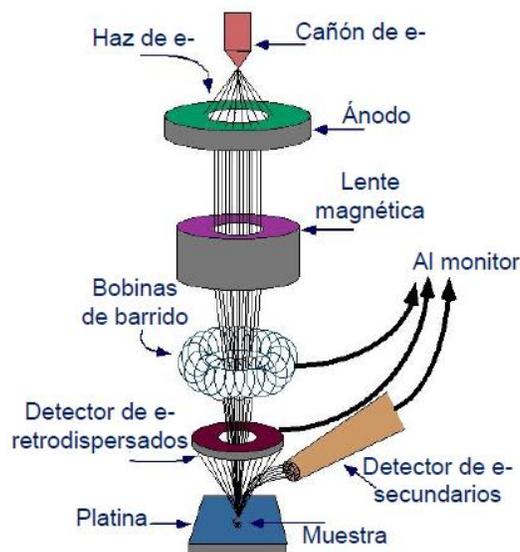


Fig. A 3 Esquema del microscopio electrónico de barrido (31).

A 4. Espectrometría de dispersión de energía de rayos-X (EDS)

Cuando un electrón con una determinada velocidad (léase energía) choca contra un objeto, o muestra, pueden ocurrir varios sucesos, cada uno de los cuales va a generar una determinada respuesta que a continuación se detalla:

1. El electrón atraviesa la muestra, sin interactuar con sus átomos. En muestras delgadas, ésta podría ser la opción más probable. Recordemos que el diámetro de un átomo es aproximadamente de 0,15 nm, siendo el núcleo de 0,000015 nm, es decir

10.000 veces menor. El electrón que viaja a través del átomo no tiene muchas posibilidades de encontrarse con otro electrón, o con el núcleo. Sin embargo, a veces ocurre. Cuando aumenta el espesor de la muestra, el número atómico de la misma y el número de electrones incidentes, aumentan las probabilidades de encuentro. Esta probabilidad se calcula mediante un parámetro denominado "cross-section", del cual hablaremos más adelante.

2. La segunda posibilidad es que el electrón pase lo bastante cerca del núcleo como para ser atraído por su carga positiva, sufriendo una desviación de su trayectoria inicial. Si el electrón no pierde velocidad (energía), no ocurre nada más, aunque hay que precisar que este cambio de rumbo es fundamental en la microscopía electrónica de transmisión (MET). Este tipo de desviación es conocida como *dispersión elástica*. Si la desviación es mayor de 90°, el electrón vuelve a salir de la muestra por donde entró y, en este caso, estaríamos hablando de electrones *retrodispersados*, utilizados ocasionalmente en microscopía electrónica de barrido (MEB).

3. Tercera posibilidad, que el electrón sufra una desviación de su trayectoria y además una pérdida de energía, es decir, que experimente una *dispersión inelástica*. En este caso ocurre algo, y ese algo es que un cuanto de radiación es emitido para conservar el balance energético. Esta radiación emitida es conocida como *bremsstrahlung*, palabra de origen alemán que significa "radiación de frenado", y genera un espectro continuo o radiación de fondo cuya forma característica es independiente de la composición química de la muestra objetivo. El rango de energías emitido puede variar desde cero hasta el mismo valor de la energía del electrón incidente.

4. Otra posibilidad es que el electrón visitante choque con alguno de los electrones locales de los orbitales internos y acabe expulsándolo del átomo. Este electrón expulsado se denomina *electrón secundario* (el que lo ha expulsado es primario), y es fundamental en MEB. El electrón primario continúa su camino, pero algo desviado y debilitado por el esfuerzo. El estudio de estos electrones debilitados es la base de otra técnica de análisis cuyas siglas son EELS (Electron Energy Loss Spectrometry). Algunos picosegundos después de que el electrón secundario ha dejado una vacante

en el átomo (lo ha ionizado), otro de los electrones locales de algún orbital más externo se lanza a ocupar el lugar del expulsado, más cerquita del núcleo. Ahora bien, esta reestructuración deja al átomo con un excedente de energía, que puede solucionar de dos formas distintas:

- a) Para volver al equilibrio, el átomo expulsa un electrón de la capa externa, que es conocido como *electrón Auger*. Estos son utilizados en otra técnica de microanálisis cuyas siglas son AES (Auger Electron Spectrometry).
- b) Para volver al equilibrio, el átomo emite un fotón de rayos-X. Ésta, finalmente, es la base de la *espectrometría por dispersión de energías de rayos X* que por supuesto también tiene sus siglas: XEDS (X-Ray Energy Dispersive Spectrometry). No obstante, puede encontrarse en diversos textos como EDS, EDXRS, EDX o XDS.

La radiación producida por este salto de electrones entre orbitales tiene una propiedad fundamental y es que la energía de los fotones emitidos está directamente relacionada con el peso atómico del elemento emisor. La diferencia de energía entre orbitales aumenta según lo hace el peso atómico, debido principalmente al aumento del número de protones en el núcleo. De este modo podemos asociar cada valor de energía emitida con un elemento de la tabla periódica, así que midiendo con un detector apropiado los fotones expulsados por la muestra podemos averiguar:

- a. por la energía de cada fotón, cual es el elemento que lo está produciendo (análisis cualitativo).
- b. por el nº de fotones emitido de cada energía, la cantidad relativa de cada elemento (análisis cuantitativo) (150)

A 6. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de análisis cualitativo no destructiva que brinda información química y estructural en cuestión de segundos, caracterizada por poseer una alta resolución fotónica y que se puede utilizar directamente sobre la superficie del material, como lo pueden ser compuestos orgánicos e inorgánicos y no

requieren previa preparación. Se basa en el análisis de la dispersión de la luz de un haz monocromático de frecuencia ν_0 que incide sobre un material, esta luz es dispersada inelásticamente sufriendo alteraciones en su frecuencia provocada por su interacción con la materia, siendo diferente a la frecuencia de la luz incidente, estas alteraciones son asociadas al material de estudio, la luz que mantiene la misma frecuencia que la luz incidente se conoce como dispersión de Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la muestra analizada, la luz con frecuencias distintas a la luz incidente se conoce como dispersión Raman

La descripción del fenómeno inelástico de la dispersión de la luz le valió el premio nobel al científico Chandrasekhara Venkata Raman en 1930 que permite el estudio de las rotaciones y vibraciones moleculares. A las nuevas frecuencias $+\nu_r$ y $-\nu_r$, son equivalentes a variaciones de energía molecular correspondientes a los movimientos rotacionales y vibracionales de una molécula en particular en su estado fundamental. De manera más exacta los fotones (con energía $h\nu_0$) que provienen del haz de luz incidente chocan con la molécula, una gran parte la atraviesan pero una pequeña fracción son dispersados, estos fotones pueden llevar transitoriamente a la molécula a un nivel de energía superior al permitido abandonando inmediatamente la molécula y esta pasa a uno de sus niveles de energía permitidos emitiendo un fotón, se puede distinguir los siguientes casos:

- si el fotón dispersado posee la misma frecuencia que el fotón incidente el choque es elástico (dispersión Rayleigh).
- si el fotón dispersado posee una frecuencia diferente al fotón incidente el choque es inelástico (dispersión Raman), se pueden suscitar dos casos
 - La frecuencia del fotón dispersado es menor a la del fotón incidente, provocado por la transferencia de energía de parte del fotón hacia la molécula, esto hace que la molécula salte a un estado no permitido y regrese a un estado de mayor energía permitido que el inicial (dispersión Raman Stokes).

- La frecuencia del fotón dispersado es mayor a la del fotón incidente. Provocado por la transferencia de energía por parte de la molécula al fotón, lo que se entiende que la molécula estaba en un estado superior a su estado fundamental antes del choque, después del choque pasa a su estado fundamental (dispersión Raman anti-Stokes).

La recolección de estos fenómenos se traduce en un espectro Raman representado por la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado al que se produce (151)

A 7. Adsorción-desorción de N₂

Es un proceso físico llamado adsorción que ocurre cuando una sustancia (adsorbato) se deposita o acumula sobre una superficie sólida (adsorbente) y ésta se da entre dos fases formando una monocapa o diversas capas, siendo de vital importancia el papel que juegan la superficie del material (poros) y el gas adsorbido (31). Este proceso se lleva a cabo por fuerzas intermoleculares débiles de tipo Van der Waals (dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido o fuerzas de dispersión de London entre otras) (1), favorecido a temperaturas bajas y calores de adsorción bajos entre 1 y 7 kJ/mol. Al proceso inverso se le llama desorción.

El término condensación capilar o también conocido como condensación porosa, es el fenómeno en el cual se condensa un gas en una fase similar al líquido sobre un poro a una presión $P < P_{\text{sat}}$ del líquido, teniendo en cuenta esto, la condensación capilar expresa una transición de fase vapor-líquido, pero no se debe de emplear para describir el llenado de microporos ya que no involucra dicha transición (140). La principal característica de estos materiales es que poseen una superficie específica rugosa y la IUPAC los clasifica de acuerdo al tamaño de sus poros.

- i. Macroporos: diámetros mayores a 50 nm.
- ii. Mesoporos: diámetros entre 2 y 50 nm.
- iii. Microporos: diámetros menores a 2 nm.

La cantidad de gas adsorbido se puede determinar en cualquier unidad conveniente, gramos de gas por gramos de material ($g_{\text{gas}}/g_{\text{mat}}$), moles de gas por g de material $\text{mol}_{\text{gas}}/g_{\text{mat}}$, metros cúbicos de gas por gramo de material ($\text{m}^3_{\text{gas}}/g_{\text{mat}}$). Para determinar el tipo de poro y el valor del área específica, se emplean las isothermas de adsorción, las cuales consiste en graficar la cantidad de gas adsorbido con el cociente (P/P_0) donde P_0 es la presión relativa del adsorbato, nuevamente la IUPAC da una clasificación de 6 tipos de isothermas.

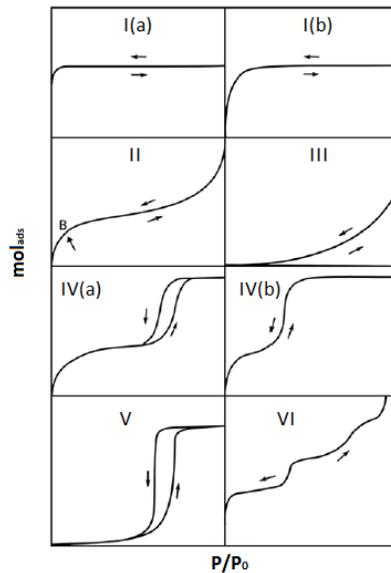


Fig. 3. Al Tipos de isothermas de adsorción

- I. Tipo I: Son isothermas reversibles características de materiales con tamaño que corresponde a microporos, la cantidad que adsorbe se acerca a un valor límite que se rige por el volumen de los microporos, la figura 3.8 muestra el (a) que indica que se tienen microporos estrechos con diámetros $<1\text{nm}$ y el (b) que representa una mayor distribución de diámetro, alcanzando 2.5nm (mesoporos)
- II. Tipo II: Se obtienen mediante la fisisorción reversible de la mayoría de los gases en adsorbentes no porosos o macroporosos, es indicativo de la presencia de adsorción en monocapas limitada por un valor alto de P/P_0 , al final de la curva en el punto B, la sección final indica la saturación de la monocapa y el

inicio de la adsorción de multicapas, éstas tienden a aumentar su grosor sin límite en valores de $P/P_0 = 1$

- III. Tipo III: Estas isothermas no presentan un punto B, por lo tanto no se identifica la formación de una monocapa, las moléculas se agrupan en los sitios más favorables del sólido meso o macroporoso.
- IV. Tipo IV: Son resultado de adsorciones en materiales mesoporosos, este comportamiento es debido a las interacciones en el estado condensado, la adsorción de la monocapa y multicapa, comienza en las paredes de los mesoporos y se encamina a la condensación en la fase similar a un líquido y se transforma en una isoterma tipo II. Una característica típica de las isothermas de Tipo IV es una meseta de saturación final, de longitud variable (a veces reducida a un mero punto de inflexión). En el caso de una isoterma tipo IV(a), la condensación capilar presenta histéresis. Esto ocurre cuando el ancho del poro excede cierto ancho crítico, que depende del sistema de adsorción y la temperatura, la histéresis comienza a ocurrir por poros más anchos que ~ 4 nm). Los adsorbentes que presentan mesoporos menos anchos tienen isothermas tipo IV reversibles con formas cónicas y cilíndricas.
- V. Tipo V: en el rango bajo de P/P_0 de la isoterma presenta un comportamiento similar al tipo III debido a las interacciones débiles entre el adsorbente y el adsorbato, a medida que este aumenta comienza el llenado de poro.

Tipo VI: Es reversible paso a paso, es representativa de la adsorción capa por capa en una superficie no porosa altamente uniforme. La altura de paso ahora representa la capacidad de cada capa adsorbida, mientras que la nitidez del paso depende del sistema y la temperatura (152).

10 Bibliografía

1. **E., Regera.** Almacenamiento de hidrógeno en nanocavidades. s.l. : Revista Cubana de Física, 2009. Vol. 26, 1. pp.3-14.
2. **A., Lujano.** *Almacenamiento de hidrógeno en nanotubos de carbono sintetizados a partir de materiales híbridos metal-orgánicos.* México : UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA, 2015.
3. **S., Arrhenius.** On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the Ground. s.l. : Philosophical Magazine and Journal of Science, 1896. Vol. 41, págs. 237-244.
4. **INTERNATIONAL ENERGY AGENCY.** www.iea.org. [En línea] 2017. [Citado el: 18 de Marzo de 2018.] <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/CO2EmissionsfromFuelCombustionHighlights2017.pdf>.
5. **A., Züttel.** Hydrogen storage methods. s.l. : Naturwissenschaften, 2004. Vol. 91, págs. 157-172.
6. **Laborde M., Rubiera F.** Introducción: La economía del hidrógeno. [ed.] Fernando Rubiera González Miguel Ángel Laborde. *La energía del hidrógeno.* s.l. : CYTED, 2010, 1, págs. 7-10.
7. **B., Moratill.** Hidrógeno: un presente para el futuro. s.l. : Ingeniería y territorio, 2010. Vol. 89, págs. 76-81.
8. **INFRA.** Fichas internacionales de seguridad. [En línea] 2002. [Citado el: 26 de Septiembre de 2016.] <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/0a100/nspn0001.pdf>.

9. **Gas Encyclopedia.** encyclopedia.airliquide.com. [En línea] 2018. [Citado el: 16 de 04 de 2018.]
<https://encyclopedia.airliquide.com/hydrogen?LanguageID=9&GasID=36>.

10. **Linares J., Moratilla B.** *El hidrógeno y la energía.* Madrid : Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI.

11. **M., Jordan.** *Materiales carbonosos avanzados para el almacenamiento de energía: hidrógeno y energía mecánica (compresores de adsorción).* Tesis Doctoral en química, con mención en doctorado europeo : Universidad de Alicante, España, 2010. págs. 10-12, 29-32.

12. **S, Dahbi.** Optimised hydrogen production by a photovoltaicelectrolysis system DC/DC converter and water flow controller. s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2016. Vol. 41, págs. 20858-20866.

13. **D., Dini.** Hydrogen production through solar energy water electrolysis. s.l. : Hydrogen Energy, 1983. Vol. 8, págs. 76-81.

14. **Giuseppe P., Baccolia R., Innamorata R. & Mariottia S.** Solar energy system in a small town constituted of a network of photovoltaic collectors to produce Electricity for homes and hydrogen for transport services of municipality. s.l. : Energy Procedia. Vol. 78, págs. 824-829.

15. **Dong L., Wu C., Ling H., Shi J., Williams P. & Huang J.** Promoting hydrogen production and minimizing catalyst deactivation from the pyrolysis-catalytic steam reforming of biomass on nanosized NiZnAlOx catalysts. s.l. : Fuel, 2016. Vol. 188, págs. 610-620.

16. **Nikolaidis P., Poullikkas A.** A comparative overview of hydrogen production processes. s.l. : Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. Vol. 67, págs. 597-611.

17. **F., Suáles.** Almacenamiento de hidrógeno en materiales carbonosos. [aut. libro] Laborde M. & Rivera F. [ed.] Miguel Ángel Laborde y Fernando Rubiera González. *La energía del hidrógeno*. s.l. : CYTED, 2010, 15, pág. 145.
18. **National Institute of Standart and Tecnology.** Libro del Web de Química del NIST, SRD 69. [En línea] NIST, 2017. [Citado el: 18 de 04 de 2018.] <https://webbook.nist.gov/cgi/fluid>.
19. **M, Guervós.** www.estherguervos.galeon.com. [En línea] 2003. [Citado el: 23 de Septiembre de 2016.] <http://estherguervos.galeon.com>.
20. **J., Jurado.** *Almacenamiento de hidrógeno en nanotubos de carbono*. México : UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA, 2012. Tesis de licenciatura.
21. **Botas,J, Calles J, San Miguel G.** *LA ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO – UNA VISIÓN GLOBAL SOBRE LA REVOLUCIÓN ENERGÉTICA DEL SIGLO XXI*. s.l. : Universidad Rey Juan Carlos, 2010.
22. **J., Hernández.** *Almacenamiento de hidrógeno en materiales moleculares*.
23. **Dillon A., Jones K., Bekkedahl T., Kiang C., Betune D., Heben M.,** Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. s.l. : Nature, 1997. Vol. 386, págs. 377-379.
24. **Pederson M. & Broughton J.** Nanocapillarity in fullerene tubes. s.l. : Phys. Rev. Lett, 1992. Vol. 69, págs. 2689-2692.
25. **A., Ansón.** *Nanotubos de carbono: estructura porosa y sus implicaciones en el campo de la energía*. s.l. : Instituto de Carboquímica de Zaragoza, 2005.
26. **J., Juanico.** *Síntesis y Caracterización de Nanofibras de Carbono para su Aplicación en la Adsorción de Gases Tóxicos*. México : Universidad Autónoma Metropolitana, 2004.
27. **Simonyan V., Johnson J.** *Hydrogen storage in carbon nanotubes and graphitic nanofibers*. s.l. : Journal of Alloys and Compounds, 2002. págs. 659-665 . Vol. 330.

28. **Zhu H., Li X., Ci L., Xu C., Wu D., Mao Z.** Hydrogen storage in heattreated carbon nanofibers prepared by the vertical floating catalyst method. s.l. : Mater Chem. Phys., 2003. Vol. 78, págs. 665-666.
29. **Garcia A., Vallone A., Gil A., Sapag K.** A comparative study of various microporous materials to store hydrogen by physical adsorption. s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2012. Vol. 37, págs. 14870-14880.
30. **F., Rodríguez.** The role of carbon material in heterogenous catalysis. s.l. : Carbon, 1998. Vol. 36, págs. 159-175.
31. **D., Beltran.** Caracterizacion de materiales. México : UAM, 2016. Notas de curso.
32. **Züttel A., Borgschulte A.** *Hydrogen as a Future Energy Carrier.* [ed.] Andreas Borgschulte, Louis Schlapbach Andreas Züttel. s.l. : WILEY-VCH, 2008.
33. **N., García.** *UNA NUEVA GENERACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS DE ALTAS PRESTACIONES PARA APLICACIONES MEDIOAMBIENTALES.* [ed.] Programa de Doctorado de Ciencia y Tecnología de Materiales. Oviedo : UNIVERSIDAD DE OVIEDO, 2014. Tesis Doctoral.
34. **Bhatia S., Myers A.** Optimum Conditions for Adsorptive Storage. s.l. : Langmuir, 2006. Vol. 22, págs. 1688-1700.
35. **Reguera L., Balmaseda J., del Castillo ., Reguera E.** Hydrogen Storage in Porous Cyanometalates: Role of the Exchangeable Alkali Metal. s.l. : J. Phys. Chem., 2008. Vol. 112, págs. 5589-5597.
36. **M., Nazario.** Sobre fullerenos, nanotubos de carbono y grafenos. s.l. : Arbor, 2011. Vol. 187, págs. 115-131.
37. **Kroto H., Heath J., O'Brien S., Curl R & Smalley R.** C60: buckminsterfullerene. s.l. : Nature, 1985. Vol. 318, págs. 162-163.

38. **Novoselov K., Geim A., Morozov S., Jiang D.** Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. s.l. : Science, 2004. Vol. 306, págs. 666-669.
39. depositphotos. [En línea] [Citado el: 19 de Noviembre de 2016.] <https://mx.depositphotos.com/12310049/stock-photo-isolated-c20-fullerene.html>.
40. [En línea] 2015. [Citado el: 19 de Noviembre de 2016.] [fullereno C60]. <http://periodicolarepublica.com.mx/fullereno-para-combatir-la-infeccion-del-virus-del-ebola/>.
41. **S., Iijima.** Helical microtubules of graphitic carbon. s.l. : Nature, 1991. Vol. 354, págs. 56-58.
42. **W., Perez.** *Fabricación y caracterización de nanotubos de carbono de multicapa producidos por papvd.* s.l. : UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA SEDE MANIZALES, 2006. Tesis de maestría.
43. **Iijima S., Ichihashi T.** Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. s.l. : Nature, 1993. Vol. 363, págs. 603-605.
44. **T., Valdés.** Naukas. [En línea] 13 de Enero de 2014. [Citado el: 19 de Noviembre de 2016.] <http://naukas.com/2014/01/13/el-descubrimiento-de-los-nanotubos-de-carbono/>.
45. **Ruoff R., Qian D., Kam W.** Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements. s.l. : C. R. Physique, 2003. Vol. 4, págs. 993-1008.
46. **Mubarak N. M., Abdullah E. C., Jayakumar N. S., & Sahu J. N.** An Overview on methods for the productions of carbon nanotubes. s.l. : Journal of Industrial and Engineering Chemistry., 2014. Vol. 20, págs. 1186-1197.
47. **Szabó A., Perri C., Csató A., Giordano G., Vuono D., & Nagy J.** Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials. s.l. : Materials, 2010. Vol. 3, págs. 3092-3140.

48. **Y., Kusaba M. Tsunawaki.** Production of single-wall carbon nanotubes by a XeCl excimer laser ablation. s.l. : Thin Solid Films, 2006. págs. 506–507.
49. **Singh, Ch., y otros, y otros.** Production of aligned carbon nanotubes by the CVD injection method. s.l. : Physica B, 2002. págs. 323, 339–340.
50. **Eklund P., Pradhan B. Kim U., Xiong Q., Fischer J., Friedman A., Holloway B., Jordan K., Smith M.** Large-scale production of single-walled carbon nanotubes using ultrafast pulses from a free electron laser. s.l. : NanoLett., 2002. Vol. 2, págs. 561–56.
51. **Szabo A., Fonseca A., Biro L., Konya Z., Kiricsi I., Volodin A.** Synthesis, Characterization and Use of Coiled Carbon Nanotubes. s.l. : Nanopages, 2016. Vol. 3, págs. 263–293.
52. **Gou T., Xinluo Z.** Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. s.l. : Chemical Physics Letters, 1995. Vol. 243, págs. 49-54.
53. **Magrez A., Seo J., Smajda R., Mionić M., Forró L.** Catalytic CVD Synthesis of Carbon Nanotubes: Towards High Yield and Low Temperature Growth. s.l. : Materials, 2010. Vol. 3, págs. 4871-4891.
54. **Iglesias A., Arias R., Blanco D., Ledea O.** Obtención de nanotubos de carbono por el método de deposición en fase vapor. s.l. : CENIC Ciencias Químicas, 2008. Vol. 39, pág. 131.
55. **Wagner R., Doherty C., Ellis W.** Vapor-Liquid-solid mechanism of crystal growth. s.l. : Journal of Metals, 1964. Vol. 16, pág. 761.
56. **Y. Saito, M. Okuda, M. Tomita, T. Hayashi.** Extrusion of single-wall carbon nanotubes via formation of small particles condensed near an arc evaporation source. s.l. : Chemical Physics Letters, 1995. Vol. 236, pág. 419.
57. **He D., Li H., Li W., Haghi-Ashtiani P., Lejay P., Bai J.** Growth of carbon nanotubes in six orthogonal directions on spherical alumina microparticles. s.l. : Carbon, 2011. Vol. 49, págs. 2273 – 2286.

58. **M., Kumar.** IntechOpen. [En línea] 2011. [Citado el: 09 de 05 de 2018.] <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-synthesis-characterization-applications/carbon-nanotube-synthesis-and-growth-mechanism>.
59. **Hofmann S. Sharma R., Ducati C., Du G., Mattevi C.** In situ Observations of Catalyst Dynamics during Surface-Bound Carbon Nanotube Nucleation. s.l. : Nano Letters, 2007. Vol. 7, págs. 602-608.
60. **Endo M., Fujiwara H., Fukunaga E.** s.l. : Meeting Japanese Carbon Society Saitama, 1991. Vol. 18, pág. 34.
61. **Yacaman J., Yoshida M., rendon L.** Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. s.l. : Appl. Phys. Lett., 1993. Vol. 62, págs. 657-659.
62. **Li N., Chen X., Stoica L., Xia W., Qian J., Aßmann J., Schuhmann W.** The Catalytic Synthesis of Three-Dimensional Hierarchical Carbon. s.l. : Adv. Mater, 2007. Vol. 19, págs. 2957–2960.
63. **Nerushev O., Dittmar S., Morjan R., Rohmund F., Campbell E.** Growth of carbon nanotubes from C60. s.l. : Applied Physics A, 2004. Vol. 78, págs. 253–261.
64. **Dai H., Rinzler A., Nikolaev P., Thess A., Colbert D., Smalley R.** Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. s.l. : Chemical Physics Letters, 1996. Vol. 260, págs. 471-475.
65. **Maruyama S., Kojima R., Miyauchi Y., Chiashi S.** Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol. s.l. : Chemical Physics Letters, 2002. Vol. 360, págs. 229–234.
66. **Xiang R., Einarsson E., Okawa J., Miyauchi Y., Maruyama S.** Acetylene-Accelerated Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition Growth of Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes. s.l. : J. Phys. Chem., 2009. Vol. 113, págs. 7511–7515.

67. **Ding F., Larsson P., Larsson A., Ahuja R.** The Importance of Strong Carbon-Metal Adhesion for Catalytic Nucleation of Single-Walled Carbon Nanotubes. s.l. : NANO LETTERS, 2008. Vol. 8, págs. 463-468.
68. **Yuan D., Ding L., Chu H., Feng Y., McNicholas P.** Horizontally Aligned Single-Walled Carbon Nanotube on Quartz from a Large Variety of Metal Catalysts. s.l. : NANO LETTERS, 2008. Vol. 8, págs. 2576-2579.
69. **Kumar M., Ando Y.** Controlling the diameter distribution of carbon nanotubes grown from camphor on a zeolite support. s.l. : Carbon, 2005. Vol. 43, págs. 533-540.
70. **Youn H., Kim J., Ahn W.** MWCNT synthesis over Fe-BTC as a catalyst/carbon source via CVD. s.l. : Materials Letters, 2011. Vol. 65, págs. 3055-3057.
71. **V., Popov.** Carbon nanotubes: properties and application. s.l. : Materials Science and Engineering, 2004. Vol. 43, págs. 61-102.
72. **T., Campo.** *Síntesis y caracterización de nanotubos de carbono y nanohilos de silicio: Aplicaciones tecnológicas.* s.l. : Universidad Autónoma de Madrid, 2013. Tesis Doctoral.
73. **Coleman J., Khan U., Gun'ko Y.** Mechanical Reinforcement of Polymers Using Carbon Nanotubes. s.l. : Adv. Mater., 2006. Vol. 18, págs. 689-706.
74. **M.F. Yu, B.S. Files, S. Arepalli, R.S. Ruoff.** Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. s.l. : Phys. Rev. Lett., 2000. Vol. 84, págs. 5552-5555.
75. **Yu M., Lourie M., Dyer M., Moloni K., Kelly T., Ruoff R.** Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. s.l. : Science, 2000. Vol. 287, págs. 637-640.
76. **Rivas M., Ganzer R. Cosme M.** *Aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono.* s.l. : CIMTAN, 2007. Informe de actividad tecnológica.

77. **N., Sinha.** Carbon Nanotubes for Biomedical Applications. s.l.: IEEE TRANSACTIONS ON NANOBIOSCIENCE, 2005. Vol. 4, págs. 180-195.
78. **F., Giubileo.** Field emission properties of as-grown multiwalled carbon nanotube films. s.l. : Carbon, 2012. Vol. 50, págs. 163-169.
79. **Jhan Y., Duh J.** "Synthesis of entanglement structure in nanosized Li₄Ti₅O₁₂/multi-walled carbon nanotubes composite anode material for Li-ion batteries by ball-milling-assisted solid-state reaction. s.l. : Journal of Power Sources, 2012. Vol. 198, págs. 294-297.
80. **Okahara M., Ishijima Z., Shirahige M.** Development of conductive and anticorrosive paint dispersed with carbon particles for metal separators of PEFC. s.l. : Progress in Powder Metallurgy, 2007. págs. 1433-1436.
81. **Collins P., Arnold M., Avouris P.** Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown. s.l. : Science, 2001. Vol. 292, pág. 706.
82. **G. Overney, W. Zhong, D. Tománek.** Structural rigidity and low frequency vibrational modes of long carbon tubules. s.l. : Z. Phys., 1993. Vol. 27, págs. 93–96.
83. **Zheng M., Diner B.** Solution Redox Chemistry of Carbon Nanotubes. s.l. : J. AM. CHEM. SOC., 2004. Vol. 126, págs. 15490-15494.
84. **G., Pérez.** *NANOESTRUCTURAS DE CARBONO EN REDES METAL-ORGÁNICAS PARA LA REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE CO₂ A COMBUSTIBLES.* s.l. : UAM Azcapotzalco, 2018. Tesis de Maestría.
85. **M., Thomas.** Hydrogen adsorption and storage on porous materials. s.l. : Catalysis Today , 2007. Vol. 120, págs. 389–398.
86. **Chen Y., Liu B., Wua J., Huang Y., Jiang H., Hwang K.** Mechanics of hydrogen storage in carbon nanotubes. s.l. : Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2008. Vol. 56, págs. 3224–3241.

87. **Brenner D., Shenderova O., Harrison J., Stuart S., Ni B., Sinnott S.** A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons. s.l. : Journal of Physics: Condensed Matter, 2002. Vol. 14, págs. 783-802.
88. *Estudio DFT de la adsorción de H₂ en nanotubos de carbon de pared única prístinos y con vacancias con paladio.* **de Celis J., López I., Juan A., Irigoyen B.** Argentina : HYFUSEN, 2011. Cuarto Congreso Nacional-Tercer Congreso Iberoamericano.
89. **Cai H., Zhoua J., Kitagawa S.** Metal–Organic Frameworks (MOFs). s.l. : Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 43, págs. 5415-5418.
90. **Garcia A., Vallone A., Gil A., Sapag K.** A comparative study of various microporous materials to store hydrogen by physical adsorption. s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2012. Vol. 37, págs. 14870-14880.
91. **J., Salinas.** *Síntesis y caracterización de materiales híbridos metal-orgánico cristalinos como catalizadores en reacciones de interés industrial.* s.l. : Universitat Politècnica de València, 2016. págs. 20-22. Tesis en Ingeniería Química.
92. **Chui S., Lo S., Charmant J., Orpen A., Williams I.** A chemically functionalizable nanoporous material. s.l. : Science, 1999. Vol. 283, págs. 1148-1150.
93. **Israr F., Chun D., Kim Y., Kyung D.** High yield synthesis of Ni-BTC metal–organic framework with ultrasonic irradiation: Role of polar aprotic DMF solvent. s.l. : Ultrasonics Sonochemistry, 2016. Vol. 31, págs. 93–101.
94. **Li Z., Qiu L., Xu T., Wu Y., Wang W., Wu Z., Jiang X.** Ultrasonic synthesis of the microporous metal–organic framework Cu₃(BTC)₂ at ambient temperature and pressure: An efficient and environmentally friendly method. s.l. : Materials Letters, 2008. Vol. 63, págs. 78-80.
95. **Millange F., Guillou N., Medina M., Férey G., Carlin-Sinclair A., Golden K.** Selective sorption of organic molecules by the flexible porous hybrid metal-organic

framework MIL-53(Fe) controlled by various host-guest interactions. s.l.: Chem Mater, 2010. Vol. 22, págs. 4237–4245.

96. **YILMAZ E., SERT E., ATALAY F.** COMPARISON OF SOLVOTHERMAL AND IONOTHERMAL METHODS ON CATALYTIC ACTIVITY OF MIL-53 (Fe). s.l.: Anadolu Univ. J. of Sci. and Technology A – Appl. Sci. and Eng, 2017. Vol. 18, págs. 1107-1117.

97. **Yilmaz E., Sert E., Atalay F.** Characterization of a metal organic framework : MIL-53 (Fe) Synthesis and adsorption mechanisms of methyl red onto MIL-53 (Fe). s.l.: J Taiwan Ins Chem, 2016. Vol. 65, págs. 323–330.

98. **Wang C., Li J., Lv X., Zhangc Y., Guo G.** Photocatalytic organic pollutants degradation in metal–organic frameworks. s.l.: Energy & Environmental Science, 2014. Vol. 7, págs. 2831–2867.

99. **Dillon A., Gilbert K., Parilla P.** Hydrogen storage in carbon single-wall nanotubes. s.l.: Hidrogen programa review, 2002. Vol. 610.

100. **Chena C., Huangb C.** Hydrogen storage byKOH-modified multi-walled carbon nanotubes. s.l.: International Journal of Hydrogen Energy, 2007. Vol. 32, págs. 237 – 246.

101. **Levine, Ira N.** *Química Cuántica*. Madrid : Prentice Hall, 2001.

102. [En línea] [Citado el: 17 de Octubre de 2017.]
https://www.uv.es/tunon/QComp/Sesion_QC_Optimizacion.pdf.

103. **Gou T., Nikolaev P., Thess A., Colbert D., Smalley R.** Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. s.l.: Chemical Physics Letters, 1995. Vol. 243, págs. 49-54.

104. **Kudo A., Steiner S., Bayer B., Kidambi P., Hofmann S., Strano M., Wardle B.** CVD Growth of Carbon Nanostructures from Zirconia: Mechanisms and a Method for Enhancing Yield. s.l.: J. Am. Chem. Soc, 2014. Vol. 136, pág. 17808–17817.

105. **Meng J., Niu C., Xu L., Li J., Liu X., Wang X., Wu Y., Xu X., Chen W., Li Q., Zhu Z., Zhao D., Mai I.** General Oriented Formation of Carbon Nanotubes from Metal–Organic Frameworks. s.l. : J. Am. Chem. Soc., 2017. Vol. 139, pág. 8212–8221.
106. **Smith M., Bittner E., Shi W., Johnson J., Bockrath B.** Chemical Activation of Single-Walled Carbon Nanotubes for Hydrogen Adsorption. s.l. : J. Phys. Chem, 2003. Vol. 107, págs. 3752-3760.
107. **Ye Y., Ahn C., Whitham C., Fultz B.** Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes. s.l. : Applied Physics letters, 1999. Vol. 74, págs. 2307-2309.
108. **Wu X., Chen P., Lin J., Tan K.** Hydrogen uptake by carbon nanotubes. s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2000. Vol. 25, págs. 261-265.
109. **Ansón A., Callejas M., Benito B., Maser W., Izquierdo M., Rubio B., Jagiello J., Thommes M., Parra J., Martínez M.** Hydrogen adsorption studies on single wall carbon nanotubes. s.l. : Carbon, 2004. Vol. 42, págs. 1243–1248.
110. **Lee S., Park S.** Influence of the pore size in multi-walled carbon nanotubes on the hydrogen storage behaviors. s.l. : Journal of Solid State Chemistry, 2012. Vol. 194, págs. 307–312.
111. **Poirier E., Chahine R., Bénard P., Cossement D., Lafi L., Mélancon E., Bose T., Désilets S.** Storage of hydrogen on single-walled carbon nanotubes and other carbon structures. s.l. : Applied Physics A –Materials Science & Processing, 2004. Vol. 78, págs. 961–967.
112. **Enzuo L., Jian W., Chunsheng S., Chunnian H., Xiwen D., Naiqin Z.** Enhanced electrochemical hydrogen storage capacity of multi-walled carbon nanotubes by TiO₂ decoration. s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2011. Vol. 36, págs. 6739-6743.

113. **Reyhania A., Mortazavi S., Moshfegha A., Golikandb A., Amiri M.** Enhanced electrochemical hydrogen storage by catalytic Fe-doped multi-walled carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapor deposition. s.l. : Journal of Power Sources, 2009. Vol. 188, págs. 404–410.
114. **Gundiah G., Govindaraj A., Rajalakshmi N., Dhathathrey K., Rao C.** Hydrogen storage in carbon nanotubes and related materials. s.l. : J. Mater. Chem, 2003. Vol. 13, págs. 209–213.
115. **Mortazavi S., Parvin P., Reyhani A., Malekfar R., Mirershadi S.** Hydrogen storage property of laser induced Pd-nanoparticle decorated multi-walled carbon nanotubes. s.l. : The Royal Society of Chemistry, 2013. Vol. 3, págs. 1397–1409.
116. **Xia L., Liu Q.** Adsorption of H₂ on aluminum-based metal-organic frameworks: A computational study. s.l. : Computational Materials Science, 2017. Vol. 126, págs. 176–181.
117. **Mahesh R., Subramanian V.** Interaction of H₂ with fragments of MOF-5 and its implications for the design and development of new MOFs: A computational study. s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2011. Vol. 36, págs. 10737-10747.
118. **Sagara T., Klassen J., Ganz E.** Computational study of hydrogen binding by metal-organic framework-5. s.l. : The Journal of chemical physics, 2004. Vol. 121, págs. 12543-12547.
119. **Zukala A., Opanasenko M., Rube M., Nachtigallb P., Jagiello J.** Adsorption of pentane isomers on metal-organic frameworks Cu-BTCand Fe-BTC. s.l. : Catalysis Today, 2015. Vol. 234, págs. 69-75.
120. **Mattesini M., Soler J., Ynduráin F.** Ab initio study of metal-organic framework-5 Zn₄O₄(1,4-benzenedicarboxylate)₃: An assessment of mechanical and spectroscopic properties. s.l. : PHYSICAL REVIEW B, 2006. Vol. 73, págs. 09411-1-094111-8.

121. **Ortiz A., Boutin A., Fuchs A., Coudert F.** Anisotropic Elastic Properties of Flexible Metal-Organic Frameworks: How Soft are Soft Porous Crystals? s.l.: PHYSICAL REVIEW LETTERS, 2012. Vol. 109, págs. 195502-1-195502-5.
122. **Grajciar L., Wiersum A., Llewellyn P., Chang J., Nachtigal P.** Understanding CO₂ Adsorption in CuBTC MOF: Comparing Combined DFTab Initio Calculations with Microcalorimetry Experiments. s.l.: The Journal of chemical physics, 2011. Vol. 115, págs. 17925-17933.
123. **Dangi G., Pillai R., Somani R., Bajaj H., Jasra R.** A density functional theory study on the interaction of hydrogen molecule with MOF-177. s.l.: Molecular Simulation, 2010. Vol. 36, págs. 373-381.
124. **Sillar K., Hofmann A., Sauer J.** Ab Initio Study of Hydrogen Adsorption in MOF-5. s.l.: Journal American Chemical Society, 2009. Vol. 131, págs. 4143-4150.
125. **A., Castañeda.** *Incorporación de nanotubos de carbono en estructuras metal-orgánicas para almacenamiento de hidrógeno.* México: Universidad Autónoma Metropolitana, 2017. Tesis de maestría.
126. **Rojas E., López R., May M., Hernández I., Valero A. y Maubert A.** Adsorption of Azo-Dye Orange II from Aqueous Solutions Using a Metal-Organic Framework Material: Iron- Benzenetricarboxylate. s.l.: Materials, 2014. Vol. 7, págs. 8037-8057.
127. **Huyen M., Nguyen Q.** Efficient refinement of a metal-organic framework MIL-53(Fe) by UV-vis irradiation in aqueous hydrogen peroxide solution. s.l.: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2014. Vol. 288, págs. 55-59.
128. **Llewellyn P., Horcajada P., Maurin G., Devic T., Rosenbach N., Bourrelly S., Serre C., Vincent D., Loera-Serna S., Filinchuk Y., Férey G.** Complex Adsorption of Short Linear Alkanes in the Flexible Metal-Organic-Framework MIL-53(Fe). s.l.: J. AM. CHEM. SOC., 2009. Vol. 131, págs. 13002-13008.

129. **Hu X., Lou X., Li C., Ning Y., Liao Y.** Facile synthesis of the Basolite F300-like nanoscale Fe-BTC framework and its lithium storage properties. s.l. : RSC, 2016. Vol. 6, págs. 114483-114490.
130. **Yang N., Song H., Wan X., Fan X., Su Y., Lv Y.** A metal (Co)-organic framework-based chemiluminescence system for selective detection of L-cysteine. s.l. : The Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 140, págs. 2656-2663.
131. **Israr F., Chun D., Kim Y.** High yield synthesis of Ni-BTC metal-organic framework with ultrasonic irradiation: Role of polar aprotic DMF solvent. s.l. : Ultrasonics Sonochemistry, 20146. Vol. 31, págs. 93-101.
132. **Gaoa Y., Li S., Li Y., Yaoa L., Zhang H.** Accelerated photocatalytic degradation of organic pollutant over metal-organic framework MIL-53(Fe) under visible LED light mediated by persulfate. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental, 2016. Vol. 30, págs. 1-10.
133. **Majano G., Ingold O., Yulikov M., Jeschke G.** Room-temperature synthesis of Fe-BTC from layered iron hydroxides: the influence of precursor organisation. s.l. : CrystEngComm, 2013. Vol. 15, págs. 9885-9892.
134. **Wengert S., Albrecht J., Ruoss S., Stahl C., Schütz G., Schäfer R.** Smooth and rapid microwave synthesis of MIL-53(Fe) including superparamagnetic c-Fe₂O₃ nanoparticles. s.l. : Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2017. Vol. 444, págs. 168-172.
135. **Whitfield T., Wang X. Liu L., Jacobson A.** Metal-organic frameworks based on iron oxide octahedral chains connected by benzenedicarboxylate dianions. s.l. : Solid State Sciences, 2005. Vol. 7, págs. 1096-1103.
136. **Yilmaz E., Sert E., Atalay F.** COMPARISON OF SOLVOTHERMAL AND IONOTHERMAL METHODS ON CATALYTIC ACTIVITY OF MIL-53 (Fe). s.l. : Anadolu Univ. J. of Sci. and Technology A – Appl. Sci. and Eng, 2017. Vol. 18, págs. 1107-1117.

137. **Prestipino C., Regli L., Vitillo J., Bonino F., Damin A., Lamberti C., Zecchina A.** Local Structure of Framework Cu(II) in HKUST-1 Metallorganic Framework: Spectroscopic Characterization upon Activation and Interaction with Adsorbates. s.l. : Chem. Mater, 2006. Vol. 18, págs. 13347-1346.
138. **Bordiga S., Lamberti C., Ricchiardi G., Regli L., Bonino F., Damin A., Lillerud K.** Electronic and vibrational properties of a MOF-5 metal-organic framework: ZnO quantum dot behaviour. s.l. : The Royal Society of Chemistry, 2004. págs. 2300-2301.
139. **Domingo C., Santoro G.** Espectroscopía Raman de nanotubos de carbono. s.l. : ÓPTICA PURA Y APLICADA, 2007. Vol. 40, págs. 175-186.
140. **Thommes M., Kaneko K., Neimark A., Olivier J., Rodriguez F., Rouquerol J., and Kenneth S.** Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. *IUPAC Technical Report*. s.l. : Pure Appl. Chem., 2015. Vol. 87, págs. 1051-1069.
141. **Boyer I., Karam A., Albano C., García W., Urbina de Navarro C., González G.** CARACTERIZACION DE NANOTUBOS DE CARBONO RECUBIERTOS CON NANOHIPOXIFOSFATO. s.l. : Acta Microscopica, 2010. Vol. 18, págs. 196 - 201.
142. **Loiseau A., Launois P., Petit P.** *Understanding Carbon Nanotubes*. Heidelberg : Springer, 2006. págs. 302-320.
143. *Incremento de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de la MOF HKUST-1 mediante su modificación superficial con SWCNT's.* **Castañeda A., García E., Ángeles D., Maubert F.** Cd. México : UAM. AZC, 2017. Congreso internacional de docencia e investigación de química.
144. **Cheng H., Cooper A., Pez G., Kostov M., Piotrowski P., Stuart S.** Molecular Dynamics Simulations on the Effects of Diameter and Chirality on Hydrogen Adsorption in Single Walled Carbon Nanotubes. s.l. : J. Phys. Chem, 2005. Vol. 109, págs. 3780-3786.

145. **Shiraishi M., Takenobu T., Ata M.** Gas–solid interactions in the hydrogen/single-walled carbon nanotube system. s.l. : Chemical Physics Letters, 2003. Vol. 367, págs. 633–636.
146. **Skoog Douglas A., Leary Jams J.** Análisis experimental. Sexta edición s.l. : McGraw-Hill, 2008.
147. Hablando de ciencia. [En línea] [Citado el: 22 de noviembre de 2017.] : <http://www.hablandodeciencia.com/articulos/wp-content/uploads/drx01.png>.
148. **F., Carey.** *Química orgánica*. sexta. Cd. México : McGraw-Hill Interamericana, 2006. págs. 564-567.
149. **Esopo.** Esopo. [En línea] [Citado el: 18 de junio de 2018.] <https://iie.fing.edu.uy/proyectos/esopo/eem/>.
150. Servicio de Microscopia electrónica . [En línea] Universidad de Malaga. [Citado el: 25 de septiembre de 2017.] <http://www.scai.uma.es/>.
151. **D., Rosanna.** tdx. [En línea] [Citado el: 20 de mayo de 2018.] <https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6887/03Rpp03de11.pdf?sequence=3>.
152. **Lowell S., Shields J., Thomas M., Thommes M.** Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area. [ed.] Springer. s.l. : Porosity and Density, 2004.
153. **Chen P., Wu X., Lin J., Tan K.** High H₂ uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures. s.l. : Science, 1999. Vol. 285, págs. 91-93.