

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales

**NANOESTRUCTURAS DE CARBONO EN
REDES METAL-ORGÁNICAS PARA LA
REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE CO₂ A
COMBUSTIBLES**

Proyecto de tesis de Maestría

Que presenta

Gloria Pérez Soreque

Asesoras

Dra. Ana Marisela Maubert Franco

Dra. Elizabeth Rojas García

A mis padres

Agradecimientos

Agradezco en gran medida por todo el apoyo brindado en este proyecto de maestría a la Dra. Elizabeth Rojas García y la Dra. Ana Marisela Maubert Franco, ya que sin su apoyo esto no se hubiese logrado con éxito. A la Universidad Autónoma Metropolitana que en todos estos años me ha apoyado con el uso de sus instalaciones y así me ha ayudado en mi desarrollo profesional.

Agradezco a mis compañeros de laboratorio por el apoyo y amistad que me brindaron durante el desarrollo del proyecto.

Al Dr. Fernando Rubio Marcos por el apoyo en la estancia de investigación en el Instituto de Cerámica y Vidrio en Madrid España.

Al Dr. Valenzuela por el apoyo en uso del equipo para realizar los análisis FT-IR

Al CONACyT por el apoyo financiero para llevar a cabo los estudios de posgrado.

Contenido

Resumen	14
1. Introducción	15
2. Antecedentes	18
2.1 Fotocatalizadores.....	19
2.2 Dióxido de carbono	21
2.3 Materiales Metal Orgánicos (MOF)	22
2.3.1 Fe-BTC	23
2.3.2 MIL-101 (Fe)	23
2.3.3 MIL-125 (Ti)	25
2.4 Métodos de síntesis de los MOFs	26
2.4.1 Método Solvotermal-Hidrotermal.....	26
2.4.2 Síntesis asistida por microondas	27
2.4.3 Síntesis electroquímica	27
2.4.4 Método sonoquímico	28
2.4.5 Método mecanoquímico	29
2.5 Nanotubos de carbono.....	32
2.5.1 Nanotubos de carbono como fotocatalizadores	35
2.5.2 Funcionalización de los nanotubos de carbono	35
2.6 Fotosíntesis artificial	37
3. Estado del arte	40
4. Justificación	42
5. Hipótesis	44
6. Objetivos	46
6.1 Objetivo general.....	47
6.2 Objetivos específicos	47
7. Metodología	48
7.1 Síntesis de los materiales.....	49
7.1.1 Síntesis de los MOFs por el método hidrotermal/solvotermal	49
7.1.2 Síntesis de los MOFs compósitos sintetizados por el método hidrotermal/solvotermal.....	50
7.1.3 Síntesis mecanoquímica de los MOFs	51
7.1.4 Síntesis de los materiales compósitos por el método de mecanoquímica (CNTs/MOFs).....	52

7.1.5 Funcionalización de los nanotubos de carbono	53
7.2 Evaluación catalítica de la fotorreducción de CO ₂	56
7.2.1 Sistema Batch.....	56
7.2.2 Sistema continuo	57
8. Análisis y discusión de los resultados	58
8.1 Materiales sintetizados por el método hidrotermal/solvotermal	59
8.1.1 Difracción de Rayos-X	59
8.1.2 Espectroscopia Raman.....	61
8.1.3 Espectroscopia UV-VIS por reflectancia difusa.....	64
8.1.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	68
8.1.5 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	70
8.1.6 Adsorción de CO ₂	75
8.2 Resultados de la reducción fotocatalítica de CO ₂ de los materiales sintetizados por el método hidrotermal/solvotermal.	82
8.2.1 Sistema de evaluación por lotes (Batch) aplicando luz visible	82
8.2.2 Sistema de evaluación por lotes (Batch) aplicando luz en el rango Ultravioleta-Visible.....	91
8.2.3 Sistema de evaluación continuo aplicando luz en el rango visible	96
8.2.4 Difracción de rayos-X de los materiales evaluados en la fotorreducción de CO ₂	101
8.3 Materiales sintetizados por el método mecanoquímico	103
8.3.1 Difracción de Rayos-X	103
8.3.2 Espectroscopia Raman.....	106
8.3.3 Espectroscopia UV-VIS por reflectancia difusa.....	109
8.3.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	112
8.3.5 Adsorción de CO ₂	119
8.3.6 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	121
8.4 Resultados de la reducción fotocatalítica de CO ₂ de los materiales sintetizados por el método mecanoquímico	123
8.4.1 Sistema de evaluación por lotes (Batch) aplicando luz visible	123
8.4.2 Sistema de evaluación continuo aplicando luz en el rango visible	126
8.4.3 Difracción de rayos-X de los materiales evaluados en la fotorreducción de CO ₂	130
9. Conclusiones.....	132
10. Referencias	135
11. Apéndices	141
11.1 Fundamentos de las técnicas de caracterización	142

11.2 Análisis de espectroscopia UV-Vis147

Índice de Figuras

Figura 2.1. Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores	19
Figura 2.2. Aplicaciones de los MOFs.	22
Figura 2.3. Representación de la estructura del MOF Fe-BTC; (Fe (átomos azules), O (átomos rojos) y C (átomos grises)).	23
Figura 2.4. Diagrama esquemático de la estructura del MIL-101 (Fe).	24
Figura 2.5. Representación esquemática de la estructura de la MIL-125 (Ti).	25
Figura 2.6. Esquema básico de la síntesis de MOF por método solvotermal. DMF (N-N-dimetilformamida), DEF(N-N-dietilformamida)	26
Figura 2.7. Esquema de la síntesis asistida por microondas.....	27
Figura 2.8. Esquema de la síntesis de MOF por la vía electroquímica.....	28
Figura 2.9. Esquema de síntesis vía sonoquímica	29
Figura 2.10. Diagrama de un molino de bolas de alta energía	30
Figura 2.11. Síntesis de MOFs por el método mecanoquímico	31
Figura 2.12. Estructura de los nanotubos de carbono a partir de una lámina grafénica	32
Figura 2.13. Nanotubos de carbono a) pared simple, b) pared doble, c) multi pared	33
Figura 2.14. Representación de los índices de Hamada según el enrollamiento en los nanotubos de carbono	33
Figura 2.15. Tipos de estructura de los nanotubos de carbono a) armchair, b) quiral, c) zigzag.....	34
Figura 2.16. Nanotubo de carbono funcionalizado con grupos carboxilos	36
Figura 2.17. Representación esquemática de la conversión de energía solar en productos de carbono en los procesos de fotosíntesis natural y artificial	37
Figura 2.18. Procesos de fotocatalisis en un semiconductor	39
Figura 7.1. Molino planetario de bolas y vasija con bolas de acero inoxidable	51
Figura 7.2. Espectros Raman de los MWCNT y SWCNT antes y después de funcionalizar	54
Figura 7.3. Micrografía de los nanotubos de carbono de pared múltiple.	55
Figura 7.4. Micrografía de los nanotubos de carbono de pared simple	56
Figura 7.5. Sistema batch de reacción de reducción fotocatalítica de CO ₂	56
Figura 7.6. Sistema continuo de reacción de reducción fotocatalítica de CO ₂	57
Figura 8.1. Patrones DRX de Fe-BTC solo y con diferentes porcentajes de nanotubos de carbono de pared múltiple (a) y pared simple (b)	59
Figura 8.2. Patrones de difracción del MIL-101 (Fe) con y sin nanotubos de carbono de pared simple (b) y múltiple (a).	60
Figura 8.3. Patrón de difracción del MIL-125 a) con nanotubos de carbono de pared múltiple y b) pared simple	60
Figura 8.4. Espectro Raman del Fe-BTC con y sin nanotubos de carbono de pared simple y múltiple	61
Figura 8.5. Espectro Raman del MIL-101 (Fe) con y sin nanotubos de carbono de pared simple y múltiple	62
Figura 8.6. Espectro Raman del MIL-125 (Ti) con y sin nanotubos de carbono de pared múltiple.	63
Figura 8.7. Espectros de absorción de la serie de materiales Fe-BTC compósitos con nanotubos de carbono de pared múltiple y pared simple	64

Figura 8.8. Espectros de absorción de la serie de materiales MIL-101(Fe) compósitos con nanotubos de carbono de pared múltiple y pared simple	65
Figura 8.9. Espectro de absorción de la serie de materiales del MIL-125(Ti) con y sin nanotubos de pared múltiple y pared simple	66
Figura 8.10. Espectros FTIR para la serie de MOF Fe-BTC con y sin NTCs de pared simple y múltiple sintetizados por el método hidrotermal/solvotermal	68
Figura 8.11. Espectros FTIR para la serie de MOF para MIL-101(Fe) con y sin NTCs de pared simple y múltiple	69
Figura 8.12. Espectros FTIR para la serie de MOF para MIL-125(Ti) con y sin NTCs de pared múltiple y pared simple sintetizados por el método hidrotermal/solvotermal	69
Figura 8.13. Micrografías del Fe-BTC 1% MWCNT.....	70
Figura 8.14. Micrografías de Fe-BTC 1.5%MWCNT.....	71
Figura 8.15. Micrografías del MIL-101(Fe) 1%MWCNT.....	72
Figura 8.16. Micrografías del MIL-101(Fe) 1.5% MWCNT	72
Figura 8.17. Micrografías del MIL-125(Ti) 1% MWCNT.....	73
Figura 8.18. Micrografías del MIL-125 (Ti) 1.5% MWCNT	74
Figura 8.19. Isotermas de adsorción de CO ₂ para la serie de materiales de Fe-BTC con nanotubos de carbono de pared múltiple	75
Figura 8.20. Volumen adsorbido de CO ₂ para la serie de materiales Fe-BTC con MWCNT	76
Figura 8.21. Isotermas de adsorción de CO ₂ para la serie de materiales de Fe-BTC con nanotubos de carbono de pared simple	76
Figura 8.22. Volumen adsorbido de CO ₂ para la serie de materiales Fe-BTC con MWCNT	77
Figura 8.23. Isotermas de adsorción de CO ₂ para la serie de MOFs MIL-101(Fe) con nanotubos de carbono de pared múltiple	78
Figura 8.24. Volumen adsorbido de CO ₂ para la serie de materiales MIL-101(Fe) con MWCNT.	79
Figura 8.25. Isotermas de adsorción de CO ₂ para la serie de materiales de MIL-101(Fe) con nanotubos de carbono de pared simple	79
Figura 8.26. Volumen adsorbido de CO ₂ para la serie de materiales MIL-101(Fe) con SWCNT.....	80
Figura 8.27. Isotermas de adsorción de CO ₂ para la serie de materiales de MIL-125(Ti) con nanotubos de carbono de pared múltiple	80
Figura 8.28. Volumen adsorbido de CO ₂ para la serie de materiales MIL-125(Ti) con MWCNT.....	81
Figura 8.29. Isotermas de adsorción de CO ₂ para la serie de materiales de MIL-125(Ti) con nanotubos de carbono de pared simple	81
Figura 8.30. Resultado de la fotorreducción de CO ₂ para los materiales compósitos con nanotubos de carbono de pared múltiple incorporados en el MOF Fe-BTC.....	83
Figura 8.31. Valores máximos de producción de combustibles en la fotorreducción de CO ₂ para los materiales compósitos con nanotubos de carbono de pared múltiple incorporados en el MOF Fe-BTC.....	83
Figura 8.32. Resultado de la fotorreducción de CO ₂ para los materiales compósitos con nanotubos de carbono de pared múltiple incorporados en el MOF Fe-BTC.	84
Figura 8.33. Valores máximos de producción de combustibles en la fotorreducción de CO ₂ para los materiales compósitos con nanotubos de carbono de pared simple incorporados en el MOF Fe-BTC.	85

Figura 8.34. Resultado de la fotorreducción de CO ₂ para los materiales compósitos con nanotubos de carbono incorporados en el MOF MIL-101(Fe)	87
Figura 8.35. Producción máxima de combustibles en la fotorreducción de CO ₂ para los materiales compósitos con nanotubos de carbono de pared múltiple incorporados en el MOF MIL-101(Fe)	87
Figura 8.36. Producción máxima de combustibles en la fotorreducción de CO ₂ para los materiales compósitos con nanotubos de carbono de pared simple incorporados en el MOF MIL-101(Fe)	88
Figura 8.37. Resultado de la fotorreducción de CO ₂ para los materiales compósitos con nanotubos de carbono incorporados en el MOF MIL-125(Ti)	89
Figura 8.38. Producción máxima de combustibles en la fotorreducción de CO ₂ para los materiales compósitos con nanotubos de carbono de pared simple incorporados en el MOF MIL-125 (Ti)	90
Figura 8.39. Resultado de la fotorreducción de CO ₂ para los materiales compósitos con nanotubos de carbono incorporados en el MOF Fe-BTC usando luz en el rango Ultravioleta	92
Figura 8.40. Producción máxima de combustibles en la fotorreducción de CO ₂ aplicando luz ultravioleta para los materiales compósitos con nanotubos de carbono de pared simple y múltiple incorporados en el MOF Fe-BTC	93
Figura 8.41. Resultado de la fotorreducción de CO ₂ para los materiales compósitos con nanotubos de carbono incorporados en el MOF Fe MIL-101(Fe) usando luz en el rango Ultravioleta	93
Figura 8.42. Producción máxima de combustibles en la fotorreducción de CO ₂ aplicando luz ultravioleta para los materiales compósitos con nanotubos de carbono de pared simple y múltiple incorporados en el MOF MIL-101(Fe)	94
Figura 8.43. Resultado de la fotorreducción de CO ₂ para los materiales compósitos con nanotubos de carbono incorporados en el MOF Fe MIL-125(Ti) usando luz en el rango Ultravioleta	95
Figura 8.44. Producción máxima de combustibles en la fotorreducción de CO ₂ aplicando luz ultravioleta para los materiales compósitos con nanotubos de carbono de pared simple y múltiple incorporados en el MOF MIL-125(Ti)	95
Figura 8.45. Resultado de la fotorreducción de CO ₂ para los materiales compósitos con nanotubos de carbono incorporados en el MOF Fe-BTC usando luz visible	97
Figura 8.46. Producción máxima de combustibles en la fotorreducción de CO ₂ para los materiales compósitos incorporados en el MOF Fe-BTC con nanotubos de pared múltiple y simple.	97
Figura 8.47. Resultado de la fotorreducción de CO ₂ para los materiales compósitos con nanotubos de carbono incorporados en el MOF MIL-101(Fe) usando luz visible	98
Figura 8.48. Producción máxima de combustibles en la fotorreducción de CO ₂ para los materiales compósitos incorporados en el MIL-101(Fe) con nanotubos de pared múltiple y simple	99
Figura 8.49. Resultado de la fotorreducción de CO ₂ para los materiales compósitos con nanotubos de carbono incorporados en el MOF MIL-125(Ti) usando luz visible	100
Figura 8.50. Producción máxima de combustibles en la fotorreducción de CO ₂ para los materiales compósitos incorporados en el MIL-125(Ti) con nanotubos de pared múltiple y simple.	100
Figura 8.51. Patrones DRX de Fe-BTC solo y con diferentes porcentajes de nanotubos de carbono de pared múltiple y pared simple evaluados.	101
Figura 8.52. Patrones DRX de MIL-101(Fe) solo y con diferentes porcentajes de nanotubos de carbono de pared múltiple y pared simple evaluados	102
Figura 8.53. Patrones DRX de MIL-125(Ti) solo y con diferentes porcentajes de nanotubos de carbono de pared múltiple y pared simple evaluados	102
Figura 8.54. Patrón de difracción del Fe-BTC sintetizado por el método de mecanoquímica llevado a diferentes tiempos de síntesis	103

Figura 8.55. Patrón de difracción del Fe-BTC sintetizado por el método de mecanoquímica a) con nanotubos de pared múltiple y b) con nanotubos de pared simple	104
Figura 8.56. Patrón de difracción del MIL-101 (Fe) sintetizado por el método mecanoquímico	104
Figura 8.57. Patrones de difracción de rayos-X del MIL-125(Ti)	105
Figura 8.58. Patrones de difracción de rayos-X del MIL-125(Ti) sintetizado durante 36 horas con y sin nanotubos de pared múltiple	105
Figura 8.59. Espectro Raman del Fe-BTC con la incorporación de nanotubos de pared múltiple y pared simple sintetizados por el método mecanoquímico	106
Figura 8.60. Espectro Raman del MIL-101 (Fe) sintetizado por el método mecanoquímico.....	107
Figura 8.61. Espectro Raman del MIL-125(Ti) con y sin nanotubos de carbono de pared múltiple sintetizado por el método mecanoquímico.....	108
Figura 8.62. Espectros de absorción del MOF Fe-BTC sintetizado por el método mecanoquímico	109
Figura 8.63. Espectros de absorción del MOF MIL-101(Fe) sintetizado por el método mecanoquímico	110
Figura 8.64. Espectros de absorción del MOF MIL-125(Ti) sintetizado por el método mecanoquímico.	110
Figura 8.65. Micrografías del Fe-BTC a 20 min(A), 60 min (B), 120 min(C) y 180 min (D).	112
Figura 8.66. Micrografías del Fe-BTC sintetizado por el método mecanoquímico con 1%MWCNT	113
Figura 8.67. Micrografías del Fe-BTC sintetizado por el método mecanoquímico con 1.5%MWCNT	114
Figura 8.68. Micrografías del Fe-BTC sintetizado por el método de mecanoquímico con 1.5%SWCNT	115
Figura 8.69. MIL-101 (Fe) sintetizado usando el método de mecanoquímico	116
Figura 8.70. Micrografías del MOF MIL-125 (Ti) sintetizado por el método mecanoquímico a diferentes tiempos de molienda	118
Figura 8.71. Micrografías del MOF 1%MWCNT/MIL-125 (Ti) sintetizado por el método mecanoquímico	118
Figura 8.72. Isotermas de adsorción de CO ₂ para la serie de MOFs Fe-BTC con y sin nanotubos de pared múltiple y simple.	119
Figura 8.73. Volumen de CO ₂ adsorbido para la serie de MOFs Fe-BTC con y sin nanotubos de pared múltiple y simple ...	119
Figura 8.74. Isotermas de adsorción de CO ₂ para el MOF MIL-101 (Fe) sintetizado por el método mecanoquímico	120
Figura 8.75. Isotermas de adsorción de CO ₂ para el MOF MIL-125 (Ti) sintetizado por el método mecanoquímico	120
Figura 8.76. Espectros FTIR para la serie de MOF Fe-BTC sintetizados por el método mecanoquímico con y sin NTCs de pared simple y múltiple	121
Figura 8.77. Espectros FTIR para el MOF MIL-101(Fe) sintetizado por el método mecanoquímico	122
Figura 8.78. Espectros FTIR para la serie de MOF para MIL-125(Ti)) con y sin NTCs de pared múltiple sintetizados por el método mecanoquímico	122
Figura 8.79. Resultado de la fotorreducción de CO ₂ para los materiales compósitos con nanotubos de carbono incorporados en el MOF Fe-BTC) usando luz visible	124
Figura 8.80. Producción máxima de combustibles en la fotorreducción de CO ₂ para los materiales compósitos incorporados en el MOF Fe-BTC con nanotubos de pared múltiple y simple.	124
Figura 8.81. Resultado de la fotorreducción de CO ₂ para los materiales compósitos con nanotubos de carbono incorporados en el MOF MIL-125(Ti) y mil-101(Fe) usando luz visible.	125
Figura 8.82. Producción máxima de combustibles en la fotorreducción de CO ₂ para los materiales compósitos incorporados en el MOF MIL-101(Fe) y MIL-125(Ti) con nanotubos de pared múltiple.....	125

Figura 8.83. Resultado de la fotorreducción de CO ₂ para los materiales compósitos con nanotubos de carbono incorporados en el MOF Fe-BTC con MWCNT y SWCNT usando luz visible	126
Figura 8.84. Producción máxima de combustibles en la fotorreducción de CO ₂ para los materiales compósitos incorporados en el MOF Fe-BTC con nanotubos de pared múltiple y simple	127
Figura 8.85. Resultado de la fotorreducción de CO ₂ para los materiales compósitos con nanotubos de carbono incorporados en el MOF MIL-101(Fe) y MIL-125(Ti)	128
Figura 8.86. Producción máxima de combustibles en la fotorreducción de CO ₂ para los materiales compósitos incorporados en el MOF Fe-BTC con nanotubos de pared múltiple y simple.	129
Figura 8.87. Patrones DRX de Fe-BTC solo y con diferentes porcentajes de nanotubos de carbono de pared múltiple y pared simple evaluados en la fotorreducción de CO ₂	130
Figura 8.88. Patrones DRX de MIL-101(Fe) evaluado en la fotorreducción de CO ₂	131
Figura 8.89. Patrones DRX de MIL-125(Ti) solo y con nanotubos de carbono de pared múltiple evaluados en la fotorreducción de CO ₂	131
Figura 11.1. Gráficas para la determinación de la transición energética, a) directa y b) indirecta para el Fe-BTC con y sin nanotubos de carbono	147
Figura 11.2. Determinación de band-gap del Fe-BTC con incorporación de nanotubos de carbono de pared simple, a) directa, b) indirecta	147
Figura 11.3. Gráficas para la determinación de la transición energética, a) directa y b) indirecta para el MIL-101(Fe) con y sin nanotubos de carbono de pared múltiple	148
Figura 11.4. Gráficas para la determinación de la transición energética, a) directa y b) indirecta para el MIL-101(Fe) con y sin nanotubos de carbono de pared simple	148
Figura 11.5. Transición directa a), indirecta b) para el MIL-125 (Ti) con y sin nanotubos de carbono	149
Figura 11.6. Transición directa a), indirecta b) para el MIL-125 (Ti) con nanotubos de pared simple	149
Figura 11.7. Gráficas para la determinación de la transición energética, a) directa y b) indirecta para el Fe-BTC con y sin nanotubos de carbono de pared múltiple	150
Figura 11.8. Gráficas para la determinación de la transición energética, a) directa y b) indirecta para el Fe-BTC con y sin nanotubos de carbono de pared simple	150
Figura 11.9. Gráficas para la determinación de la transición energética, a) directa y b) indirecta para el MIL-101(Fe)	151
Figura 11.10. Gráficas para la determinación de la transición energética, a) directa y b) indirecta para el MIL-125(Ti)	151

Índice de tablas

Tabla 2.1. Potenciales de reducción de los posibles productos a obtener mediante la fotorreducción de CO ₂	38
Tabla 3.1. Proyectos relacionados a la fotosíntesis artificial donde son aplicados MOFs como fotocatalizadores	41
Tabla 7.1. Grado de funcionalización de los nanotubos de carbono de pared múltiple y pared simple	54
Tabla 8.1. Valor calculado de banda prohibida para la serie de materiales compósitos de la serie Fe-BTC sintetizados por el método solvotermal/ hidrotermal	65
Tabla 8.2. Valor calculado de banda prohibida para la serie de materiales compósitos de la serie MIL-101(Fe) sintetizados por el método solvotermal/ hidrotermal	66
Tabla 8.3. Valor calculado de banda prohibida para la serie de materiales compósitos de la serie MIL-101(Ti) sintetizados por el método solvotermal/ hidrotermal	67
Tabla 8.4. Valor calculado de banda prohibida para la serie de materiales compósitos de la serie Fe-BTC sintetizados por el método mecanoquímico	109
Tabla 8.5. Valor calculado de banda prohibida para la serie de materiales compósitos de la serie MIL-125(Ti) sintetizados por el método mecanoquímico	111

Resumen

El aumento exponencial de la población mundial ha causado entre otros estragos en la naturaleza un aumento desmedido en la cantidad de gases contaminantes, entre ellos el CO₂, uno de los principales gases de efecto invernadero. Es por ello que actualmente ha crecido la investigación y desarrollo de métodos que permitan disminuir o eliminar la concentración de dicho gas en la atmósfera. Por lo que, en el presente trabajo se planteó la conversión del CO₂ a combustibles mediante el uso de un fotocatalizador, como los materiales compósitos basados en nanotubos de carbono incorporados a tres clases diferentes de materiales híbridos metal-orgánicos como son los MOFs Fe-BTC, MIL-101(Fe) y MIL-125 (Ti).

De igual manera se estudiaron dos tipos diferentes de síntesis de los materiales compósitos, como son el método solvotermal/hidrotermal y el mecanoquímico con la finalidad de encontrar el método de síntesis óptimo y que además sea amigable con el medio ambiente. Los materiales fueron caracterizados para conocer sus propiedades tanto estructurales como fisicoquímicas, y de esta manera determinar el método de síntesis con mejores resultados en la evaluación fotocatalítica, la cual se llevó a cabo por medio de la reducción fotocatalítica del CO₂, también conocida como fotosíntesis artificial.

Es por lo mencionado anteriormente, que en este trabajo se abarcan las bases generales de cada uno de los materiales puros además de sus respectivos materiales compósitos con nanotubos de pared simple y múltiple; así como, la descripción del proceso ocurrido durante la reducción de CO₂ y los productos obtenidos, siendo los principales metanol y etanol, analizando por medio de las caracterizaciones y la evaluación fotocatalítica cuál resultó ser el mejor material, obteniendo así que la serie de materiales del MOF Fe-BTC tiene las mejores características y resultados en esta investigación.

Capítulo 1

Introducción

1. Introducción

El uso desmedido de los combustibles fósiles ha creado una preocupación ambiental que va en aumento, es por ello que se están tomando medidas para la generación de energías limpias evitando las emisiones de CO₂, como el uso de la luz solar, el viento, las olas, la energía geotérmica, la biomasa y la energía nuclear. En los últimos tiempos se ha tratado de disminuir la emisión de CO₂ debido a que se ha demostrado que es el principal gas que provoca el efecto invernadero en el planeta.

Durante el período de tiempo entre 1975 y 2002 la cantidad de CO₂ ha incrementado en un promedio de 1.5 ppm por año, lo equivalente a 8 billones de toneladas por año; actualmente, el aumento por año es de 2.25 ppm, equivalentes a 12 billones de toneladas al año, lo cual resulta alarmante.

La industrialización no sólo ha traído tecnología y comodidad a la población, sino también contaminación y emisiones principalmente de las industrias y vehículos, aumentando así los niveles de CO₂. Es por ello que para evitar el aumento de dicho gas contaminante, en los últimos años se han estado preparando acciones para reducir sus emisiones.

Para aprovechar la cantidad de CO₂ en la atmósfera, están siendo usados procesos para la transformación de este gas en combustibles por medio de la energía solar, la conversión catalítica, conversión biológica, conversión electrocatalítica y conversión termocatalítica; aunque estas técnicas presentan algunas desventajas como son las altas temperaturas y los altos voltajes necesarios para la ruptura de las moléculas de CO₂, limitaciones en cuanto a obtención de las materias primas y un costo alto de operación. Es por ello que uno de los procesos que se ha encontrado más factible hasta el momento es la reducción fotocatalítica del CO₂, debido a que no es necesaria la adición de energía extra, lo que minimiza el deterioro ambiental.

En un inicio el proceso fotocatalítico fue llevado a cabo aplicando luz artificial, aunque ahora ha sido mayormente considerado debido al uso de la energía solar; además, los catalizadores aplicados hasta el momento presentan una buena estabilidad en condiciones de operación suaves. Sin embargo, hace falta mayor investigación en cuanto a la selección de catalizadores fotosensibles y un diseño eficiente de fotorreactores, para que esta tecnología pueda ser aplicada industrialmente.

El dióxido de carbono como una fuente de materia prima en los procesos mencionados, promete la disminución de la creciente acumulación de este gas, ya que se sabe además que el CO₂ es termodinámicamente y cinéticamente muy estable [1].

Muchos fotocatalizadores como el TiO₂, BiVO₄, BiWO₆, entre otros han sido estudiados en la reducción fotocatalítica del CO₂, esto debido a que el dióxido de carbono es muy estable, con energía de enlace del C=O de 750 KJ/mol, la cual es más elevada que la de C-C (336 KJ/mol), C-O (327 KJ/mol) y C-H (411 KJ/mol), lo cual implica una baja eficiencia de reducción; además, algunos de los fotocatalizadores más prometedores como el TiO₂ son activados con luz en la región UV. Por ello es necesario el desarrollo de nuevos fotocatalizadores que permitan ser activados con luz en la región del visible y con altas eficiencias.

Dentro de los nuevos materiales fotocatalíticos investigados para la reducción del CO₂ se encuentran los materiales metal-orgánicos (MOFs por sus siglas en inglés), que no sólo han demostrado poseer una elevada área específica y porosidad, sino también presentan propiedades fotocatalíticas.

Los últimos estudios se han basado en la facilidad de controlar la síntesis de los MOFs, su riqueza de nodos metálicos y enlazantes orgánicos ha hecho que muchos de ellos presenten propiedades catalíticas y fotosensibles, respectivamente, siendo ambas propiedades fotocatalíticas deseables para ser usados en la reducción fotocatalítica del CO₂ [2].

Otros materiales poco investigados en el proceso de la reducción fotocatalítica del CO₂ son los materiales carbonosos, ya que estos materiales ofrecen nuevas oportunidades debido a la posibilidad de abarcar una gran variedad de sus formas estructurales, diferentes técnicas de síntesis y mecanismos que pueden mejorar sus propiedades. Entre ellos nos encontramos con los nanotubos de carbono, que por sus características pueden funcionar como fotosensibilizadores o modificadores de su banda prohibida (*band gap*), que es necesario para las reacciones fotocatalíticas.

Es por eso que en este proyecto se plantea la aplicación de materiales compósitos para la reducción fotocatalítica del CO₂, haciendo la incorporación de nanotubos de carbono en tres diferentes MOFs, como son el MIL-101 (Fe), MIL-125 y el Fe-BTC, con el fin de aprovechar las propiedades de ambos materiales y así poder beneficiar con ello la fotorreducción del CO₂.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1 Fotocatalizadores

Según la teoría cuántica de los sólidos se determina que el espectro de energía de los electrones en un cristal ideal consiste en dos grupos de estados de energía llenos y estados de energía vacíos, llamados más comúnmente banda de valencia (BV) y banda de conducción (BC), respectivamente.

Entre estas bandas hay una zona en la cual no es posible que un electrón permanezca, esto debido a la falta de estados energéticos, esta zona por tanto es denominada "Band-gap" o banda prohibida. Dependiendo del valor que tenga la banda prohibida dependen las características electrónicas del material. Si resulta mayor a los 4 eV el material se denomina dieléctrico y si es cercana o igual a cero es denominado metal, en cualquier otro rango es conocido como semiconductor. En la figura 2.1 se muestran esquemáticamente el potencial redox de varios materiales que corresponde a la banda de valencia y banda de conducción para distintos semiconductores que se expresan en eV o volts respecto del potencial del electrodo normal de hidrógeno (ENH) [3].

Se puede observar que las líneas se mueven por cambios de pH, presión parcial de oxígeno o la temperatura. Es así que los materiales cuya banda de conducción se encuentra por encima de la línea H^+/H_2 son termodinámicamente capaces de reducir el agua, mientras que aquellos materiales cuya banda de valencia se ubica por debajo de la línea O_2/H_2O pueden oxidarla.

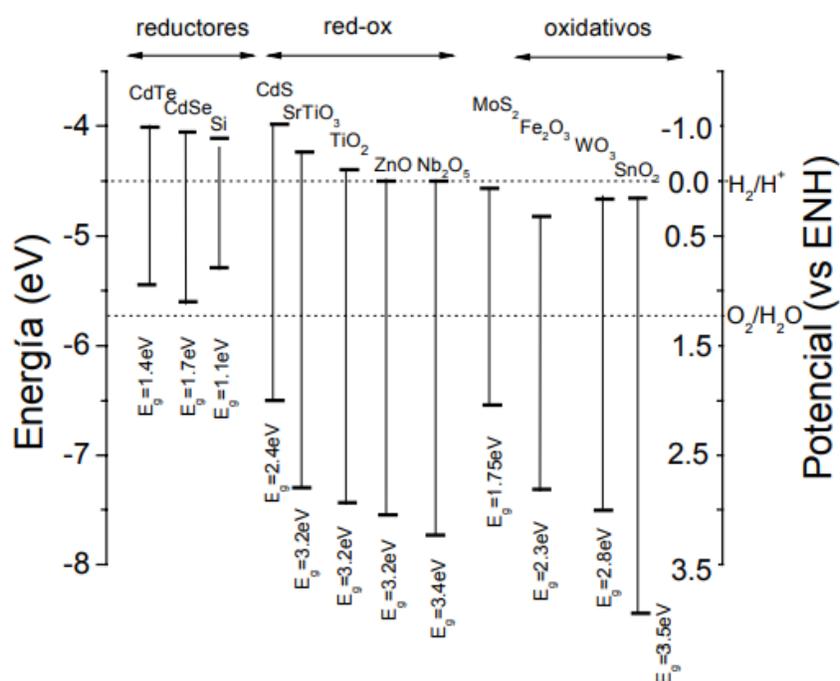


Figura 2.1. Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores

Después de que en el proceso ocurre la separación electrón-hueco, la transferencia interfacial de las cargas, que conduce a la oxidación de un compuesto orgánico debido al hueco, es posible se produzca por cualquiera de los siguientes caminos:

- I. Transferencia directa del hueco a la sustancia adsorbida sobre el fotocatalizador

- II. Desplazamiento a través de especies intermediarias con gran fuerza oxidante, como el $\cdot\text{OH}$ o el O_2^- también conocido como superóxido, los cuales se forman por la oxidación del agua o reducción del oxígeno adsorbido sobre el catalizador
- III. Las formas antes mencionadas simultáneamente.

Un buen criterio para hacer una buena selección de fotocatalizador puede ser que el material tenga un adecuado potencial redox de la banda de valencia, tal que sea suficientemente positivo como para hacer la mineralización de la materia orgánica, además de que su foto-activación se encuentre dentro del intervalo de luz visible-UV cercano, que es menor a 4.1 eV, con el fin de poder hacer usos de la luz solar, además de que tenga propiedades como una baja toxicidad y elevada área activa [4].

Actualmente se han encontrado diversos materiales con las propiedades idóneas de actividad y selectividad que se requiere para ser aplicado como un fotocatalizador, principalmente los óxidos y calcogenuros de metales de transición. Un factor de suma importancia en los semiconductores usados como fotocatalizador es el valor del band gap en dichos materiales, el valor de éste debe ser tal que puedan ser excitados absorbiendo la radiación solar esto es $\lambda > 310 \text{ nm}$.

Por lo tanto el fotocatalizador ideal debe ser, no tóxico, biológicamente y químicamente inerte, estable a tiempos prolongados y de bajo costo [5].

2.2 El Dióxido de carbono

Aproximadamente el 85% de la energía primaria mundial se suministra de los combustibles fósiles, se prevé que en el futuro el uso de estos combustibles se verá limitado por los controles de emisiones que se han acordado en la Organización de las Naciones Unidas. EL aumento en las emisiones de CO₂ principalmente en las últimas décadas, ha provocado el aumento en la temperatura global además de otros cambios climáticos en la tierra [6]. El dióxido de carbono es considerado como una fuente de materia prima en nuevos procesos de transformación del mismo, de fácil obtención ya que es derivado de las actividades humanas.

Naturalmente el CO₂ es transformado en hidratos de carbono, esenciales para la vida en la tierra, desde el punto de vista industrial parecía ser un problema difícil de controlar, ahora se propone el uso de éste como materia prima para la creación de productos químicos y combustibles.

Evidentemente la activación del CO₂ sólo es posible con la ayuda de un catalizador y en otros casos con la ayuda de fuentes de energía barata; para ello, actualmente se han estado desarrollando nuevos catalizadores tanto homogéneos como heterogéneos que permitan la reacción de conversión de CO₂ en condiciones suaves de operación.

De las reacciones que se proponen para la eliminación del CO₂ como contaminante, la que parece particularmente atractiva es la reacción de reducción de dicho gas, ya que todos los productos obtenidos son significativamente más energéticos que el CO₂ o pueden ser usados como combustibles. Sin embargo, los procesos hasta ahora probados no son lo suficientemente eficaces o implican la utilización de otras energías lo cual no es deseable.

En la actualidad el CO₂ es aplicado industrialmente a la producción de diversos productos químicos con alto valor agregado, tan sólo alrededor de 105 millones de toneladas de CO₂ son utilizadas para la producción de urea, 90 000 toneladas para producción de ácido salicílico y 70 000 para carbonato de polipropileno, esto a escala industrial [7].

2.3 Materiales metal-orgánicos

Los materiales metal-orgánicos (MOFs, por sus siglas en inglés) son estructuras híbridas orgánico-inorgánicas formadas de iones o clústeres metálicos y enlaces orgánicos multidentados conectados a los nodos del metal en una, dos o tres dimensiones, en los cuales los ácidos carboxílicos aromáticos bivalentes o trivalentes son usualmente usados para formar estructuras con zinc, cromo, cobre, aluminio y zirconio, entre otros [8]. Estos materiales han sido rápidamente desarrollados en los últimos años debido a la variedad de sus estructuras; así como a su fácil adaptación y distintas aplicaciones, tales como: catálisis, separación, almacenamiento de gases, captura de dióxido de carbono, liberación controlada de fármacos, luminiscencia, etc. (Figura 2.2) [9].

Estos materiales presentan propiedades tales como: porosidad muy elevada, arriba de 90% de volumen libre y enormes áreas específicas, se han encontrado áreas mayores a 6000 m²/g.

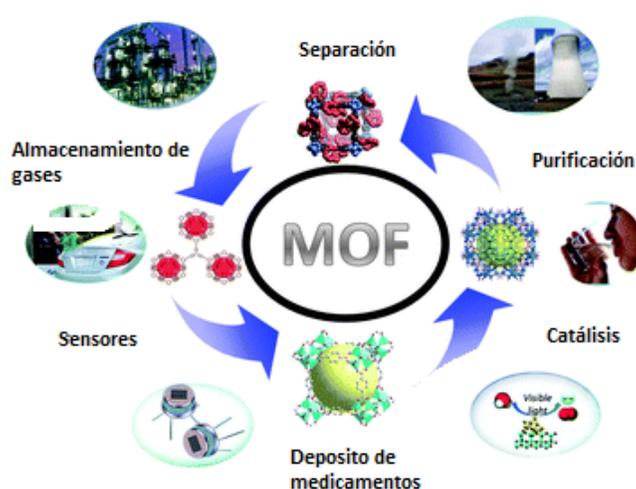


Figura 2.2. Aplicaciones de los MOFs.

Una de las características de los MOFs es que tienen estructuras topológicamente diversas, ya que pueden ser sintetizados usando diferentes metales y dependiendo del elemento empleado se encuentran diferencias, las cuales se derivan de los minerales en la naturaleza.

Estudios recientes han demostrado que los MOFs no sólo son una nueva clase de fotocatalizadores aplicables en la degradación catalítica de contaminantes orgánicos bajo irradiaciones UV/Visible, sino que también han impulsado la aplicación de los MOFs en otros aspectos, como es la reducción fotocatalítica del CO₂, Esto debido a que algunos MOFs pueden comportarse como semiconductores, por lo que estos pueden ser utilizados como sistemas de transporte de portadores de carga a través de la fotoexcitación de enlaces orgánicos o clústeres metálicos. Además de que por ello presentan actividad catalítica debido a sus átomos de metal insaturados o sus enlaces orgánicos catalíticamente activos. Comparando con los semiconductores inorgánicos comúnmente usados, los MOFs pueden ajustarse fácilmente mediante la modificación de sus enlaces orgánicos o centros metálicos. Cálculos teóricos sugieren que los MOFs como semiconductores tienen valores de band-gap en el rango de 1.0-5.5 eV, que son determinados por las diferencias entre los niveles de energía de los orbitales moleculares más altos ocupados (HOMO) y los orbitales moleculares más bajos desocupados (LUMO) de las moléculas de enlace, lo cual le da sus propiedades fotocatalíticas. Se han desarrollado diferentes estrategias para

potencializar su actividad catalítica, entre ellas se incluye la funcionalización y modificación de los ligandos, sensibilización, decoración con un co-catalizador y acoplamiento de un semiconductor [10].

Entre estos materiales podemos encontrar una subclase de MOFs, los MIL-ns, los cuales han recibido especial atención por su resistencia al agua, solventes comunes y temperaturas arriba de 593 K [11].

2.3.1 Fe-BTC

El MOF Fe-benceno-1, 3,5-tricarboxilato (Fe-BTC) está constituido por iones de Fe^{3+} y enlazadores BTC. Su composición es expresada por la fórmula empírica $\text{C}_9\text{H}_3\text{FeO}_6$ y su contenido en masa de hierro y carbono, correspondientes a esta formulación es de 21 y 41%, respectivamente. Este MOF ha sido utilizado en la separación de compuestos orgánicos en fase líquida, reacciones de oxidación, adsorción de colorantes, entre otras aplicaciones [12].

Este material es comúnmente sintetizado por el método solvotermal, obteniendo así un gel sólido poroso con un área específica en el intervalo de 1300 a 1600 m^2/g y un diámetro de poro de 22 Å, es estable en presencia de solventes orgánicos comunes o agua; además de presentar una elevada actividad catalítica para numerosas transformaciones orgánicas [13, 14].

Respecto a la estructura del Fe-BTC, ésta es poco conocida debido a su pobre cristalinidad, es por ello que en la literatura lo describen como un material desordenado, ni cristalino ni amorfo, en la figura 2.3 se muestra el esquema de dicho MOF [15].

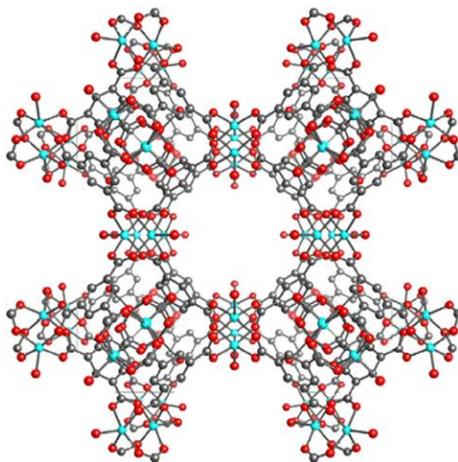


Figura 2.3. Representación de la estructura del MOF Fe-BTC; Fe (átomos azules), O (átomos rojos) y C (átomos grises)).

2.1.1 MIL-101 (Fe)

En el año 2005 Férey y *col.* [16] sintetizaron el MOF mesoporoso tereftalato de cromo (III) MIL-101 (Cr) continuando así con la síntesis de su análogo con hierro (III), MIL-101 (Fe). Los materiales MIL-101 presentan enormes áreas específicas en el rango de 3200-3900 m^2/g y volúmenes de poro entre 1.4-2.1 Å, además es térmicamente estable.

Estos materiales consisten de enlaces de tereftalato y trímeros de carboxilato- M_3O (M puede ser Fe o Cr), con iones metálicos coordinados octaédricamente, uniendo moléculas de agua en sus terminales. El material MIL-101 (Fe) tiene estructura cúbica compuesta de dos tipos de jaulas mesoporosas: ventanas pentagonales con una abertura libre de 12 Å y ventanas hexagonales de 16 Å de tamaño de poro (Figura 2.4) [11].

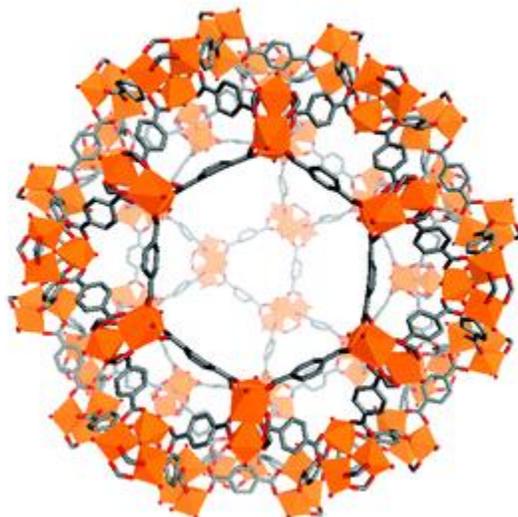


Figura 2.4. Diagrama esquemático de la estructura del MIL-101 (Fe).

2.1.2 MIL-125 (Ti)

Entre los metales aplicados en los materiales híbridos metal-orgánicos, el titanio es uno de los más usados debido a su baja toxicidad, actividad redox, además de sus propiedades fotocatalíticas [17].

La inserción de especies de titanio en materiales porosos se ha limitado a la sustitución de los silicatos además de materiales zeolíticos como el TS-1, Ti-beta, Ti-MCM-41 o el TAPO-5. Dan-Hardi y *col.* [17] sintetizaron una estructura de MOF a base de titanio altamente porosa a la que designaron como MIL-125(Ti) usando 1,4-benceno dicarboxílico (H_2BDC) e isopropóxido de titanio (IV) bajo condiciones solvotermales.

En la Figura 2.5 se muestra la estructura del MIL-125(Ti) compuesta por unidades básicas de $Ti_8O_8(OH)_4-(O_2C-C_6H_5-CO_2)_6$ y construida a base de oligómeros cíclicos con ocho unidades (octámeros cíclicos) que parten de esquinas o bordes de unidades octaédricas de titanio compartidas. Estos octámeros están conectados a otros 12 octámeros cíclicos mediante enlaces *BDC* que conducen a una estructura porosa tridimensional cuasi-cúbica, con dos tipos de jaulas, que pueden ser octaédrica con tamaño de poro de 12.5 Å y tetraédricas con tamaños de poro de 6 Å [8].

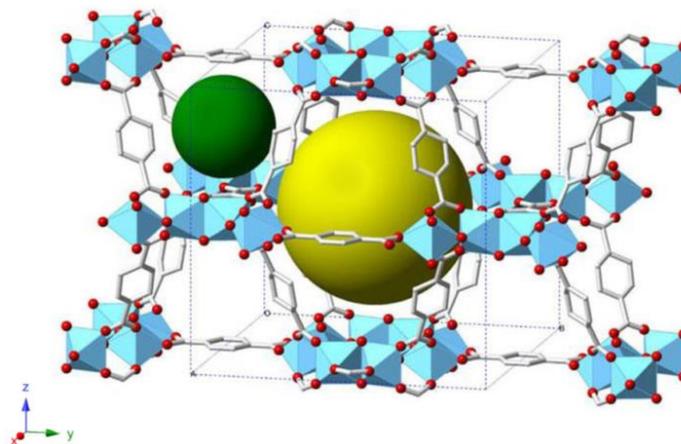


Figura 2.5. Representación esquemática de la estructura de la MIL-125 (Ti).

2.2 Métodos de síntesis de los MOFs

La síntesis de los MOFs resulta ser de gran importancia ya que de ésta dependen ciertas características del material, con el tiempo se han estudiado diversos métodos de síntesis que modifican la superficie, ampliando así las aplicaciones de éstos.

El principal objetivo de hacer una variación en los métodos de síntesis es poder establecer condiciones que permitan la obtención de estructuras bien definidas, sin una posible descomposición del ligando orgánico; así como, encontrar la cinética de cristalización adecuada que permita la nucleación y el crecimiento de la fase deseada [18].

Comúnmente los MOFs se sintetizan por el método solvotermal o hidrotermal, aunque se han investigado otros métodos que puedan acortar el tiempo de síntesis, además de producir cristales más pequeños y uniformes, como son la síntesis asistida con microondas, sonoquímica, mecanoquímica y electroquímica.

2.2.1 Método Solvotermal-Hidrotermal

La temperatura de reacción es uno de los parámetros más importantes en la síntesis de MOFs por este método, normalmente son dos los rangos de temperatura, los solvotermales y no solvotermales, éstos indican el tipo de configuración necesaria. De acuerdo con estudios previos las reacciones no-solvotérmicas tienen lugar por debajo o en el punto de ebullición a presión ambiental, por el contrario las reacciones solvotérmicas pueden ser definidas como aquellas que se llevan a cabo en recipientes cerrados bajo presión autógena por encima del punto de ebullición del disolvente. Dentro del método de síntesis solvotermal podemos agrupar diversas técnicas en las que un precursor metálico disuelto en un líquido dentro de un recipiente cerrado, se calienta por encima de su punto de ebullición, generando así presiones mayores a la atmosférica (Figura 2.6). El solvente habitual es el agua (hidrotermal), aunque se ha llevado a cabo con otros líquidos, como disolventes orgánicos, amoníaco líquido, etc., este método de síntesis suele tener tiempos de reacción largos en comparación de otros.

Este método es normalmente utilizado debido a que se asegura un crecimiento de cristales moleculares o iónicos simples, lo que implica que pueden ser ajustadas las condiciones de reacción, como son la velocidad de nucleación y el crecimiento de los cristales, lo cual es logrado haciendo un cambio en la temperatura o evaporando el disolvente usado [18, 19].

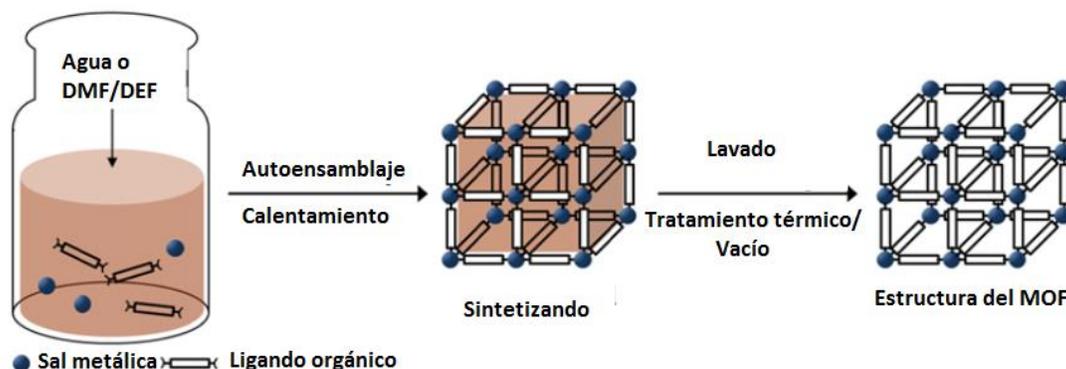


Figura 2.6. Esquema básico de la síntesis de MOF por método solvotermal. DMF (N-N-dimetilformamida), DEF (N-N-diethylformamida) [20].

2.2.2 Síntesis asistida por microondas

La aplicación de irradiación por microondas es un método bastante aplicado en la síntesis química debido a su rapidez en la síntesis de materiales nanoporosos bajo condiciones hidrotérmicas. La síntesis asistida por microondas se fundamenta en la interacción de ondas electromagnéticas con cargas eléctricas móviles. Las moléculas polares en solución tratan de ser alineadas en un campo oscilante para que éstas cambien sus orientaciones, de tal modo que con la frecuencia apropiada se den colisiones entre las moléculas, lo que hace que la temperatura del sistema se incremente (figura 2.7).

La síntesis asistida por microondas ha sido estudiada debido a la aceleración de la cristalización, a la formación de productos a escala nano, a la mejora de la pureza del producto y finalmente para la síntesis selectiva de polimorfos, lo cual sucede debido al calentamiento directo de los disolventes y al aumento en la velocidad de nucleación [18].

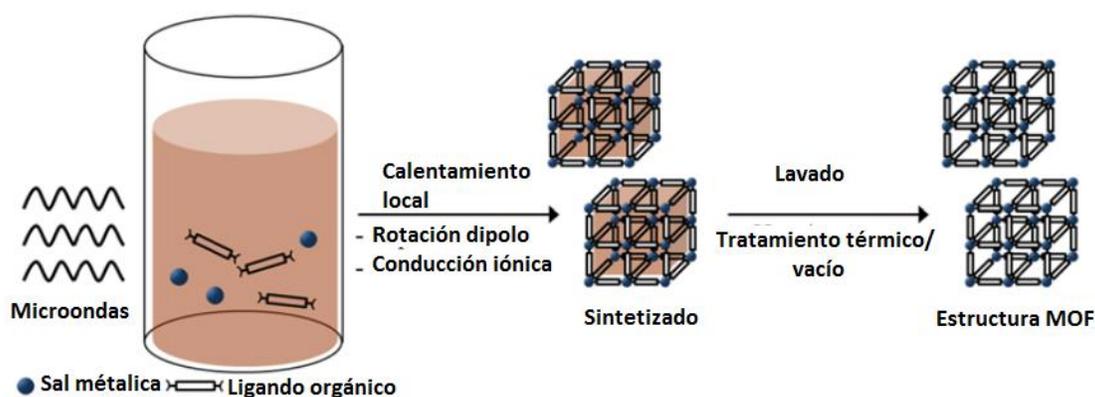


Figura 2.7. Esquema de la síntesis asistida por microondas [20].

2.2.3 Síntesis electroquímica

La síntesis electroquímica de los MOFs tiene como principal objetivo la exclusión de aniones como los nitratos, percloratos o cloruros durante la síntesis. Por este método en vez de usar sales metálicas, los iones metálicos son introducidos continuamente por una disolución anódica al medio reaccionante, la cual contiene moléculas enlazantes disueltas y una sal conductora (Figura 2.8). La deposición de metales en el cátodo es evitada usando disolventes próticos, aunque durante el proceso es generado H_2 . Una de las ventajas es que este método puede ser ejecutado en un proceso continuo; así, es posible obtener mayor cantidad de sólidos en comparación con otros métodos [20].

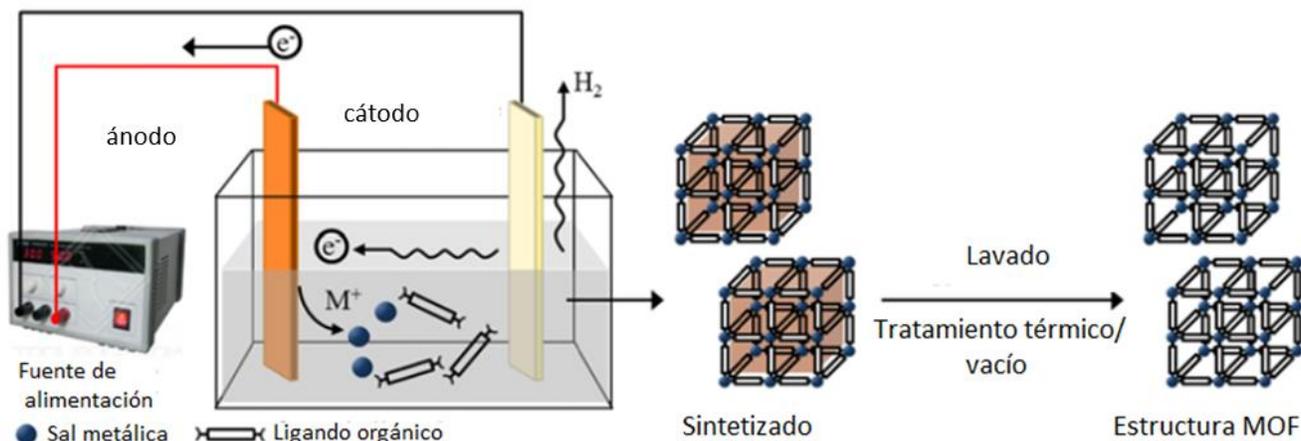


Figura 2.8. Esquema de la síntesis de MOF por la vía electroquímica [20]

2.2.4 Método sonoquímico

La vía sonoquímica de síntesis de MOF se basa en la aplicación de ultrasonido de alta energía en una mezcla reaccionante. El método sonoquímico a través de una nucleación homogénea y acelerada, puede lograr una reducción en el tiempo de cristalización y en el tamaño de la partícula, en comparación con el método solvotermal.

El ultrasonido es una vibración mecánica cíclica con un rango de frecuencia entre 20 y 10 MHz, en este sentido ninguna interacción directa entre el ultrasonido y las moléculas puede ocasionar una reacción química; pero cuando la ecografía de alta energía interactúa con una solución líquida, se forman áreas alternas de compresión, con alta presión y otras de baja presión. En la región de baja presión, la caída de presión de vapor hace que aparezca la formación de cavidades que crecen bajo la presión alterna por medio de la difusión de vapor del soluto, hasta que alcanzan un máximo en su tamaño e implotan, formando el fenómeno de cavitación, lo que conduce a la liberación de energía en forma de calor. La formación y colapso de las burbujas en la solución después de la sonicación produce muy altas temperaturas ($4727\text{ }^{\circ}\text{C}$) y presiones (1000 bar), lo que resulta en un muy rápido calentamiento y velocidades de enfriamiento ($> 2.73^{12}\text{ }^{\circ}\text{C/s}$) lo cual hace que se produzcan cristales finos (Figura 2.9) [18, 20].

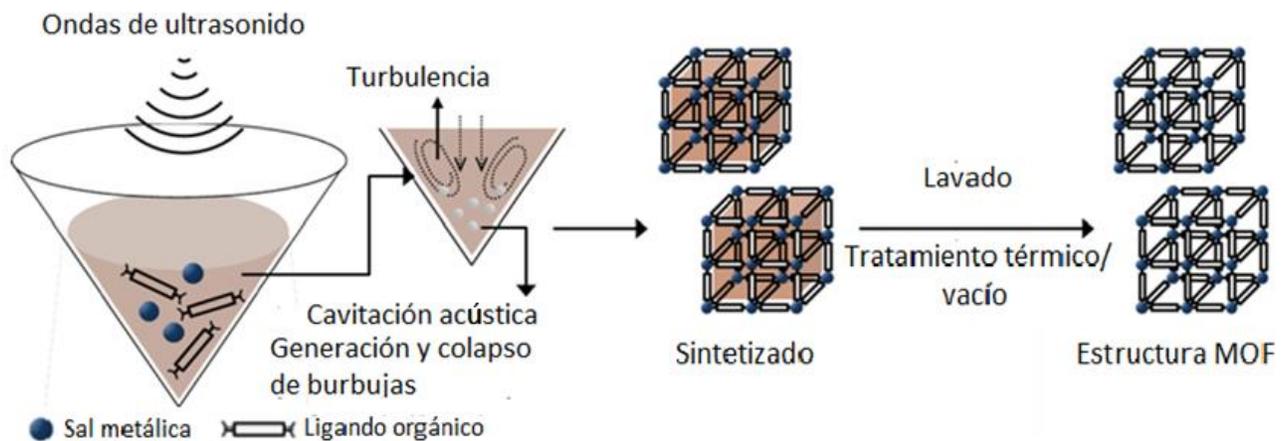


Figura 2.9. Esquema de síntesis vía sonoquímica[20]

2.2.5 Método Mecanoquímico

Al inicio de este siglo W. Nernst hizo una clasificación de la química de acuerdo al tipo de energía aplicada al sistema, ya sea termoquímica, electroquímica, fotoquímica, etc. Dentro de éstas se encuentra la mecanoquímica, que es aquella donde las reacciones se llevan a cabo por energía mecánica.

Dentro de la molienda mecánica ocurren diversos procesos en los sólidos tales como:

- La fragmentación de las partículas a tamaños muy pequeños
- Generación de grandes superficies específicas en el material
- Formación de dislocaciones y defectos puntuales en la estructura cristalina
- Transformaciones de fase en materiales polimórficos
- Reacciones químicas como: descomposición, intercambio iónico, oxidación-reducción, formación de complejos, etc.

Los fenómenos ya mencionados se atribuyen al calor generado en el proceso de molienda, que se ve favorecido por la gran superficie de contacto entre los sólidos.

La molienda de dos sustancias sólidas genera una serie de complejas transformaciones, la energía mecánica rompe el orden de la estructura cristalina, produciendo grietas y nuevas superficies. Esto ocurre ya que en el punto de colisión de los bordes, los sólidos se deforman y funden formando puntos calientes donde las moléculas pueden alcanzar muy alta excitación vibracional, llevando así al rompimiento de enlaces. Este proceso ocurre en un periodo de 10^{-7} s en el cual el equilibrio térmico no existe.

A este período se le conoce como fase plasma, el cual es seguido de un período de post plasma de 10^{-6} s o un poco más, en el cual el proceso de relajación disipa la energía alcanzando una distribución de Maxwell-Boltzman, es en esta reacción post plasmática donde se forman muchos de los productos finales.

Reactores mecanoquímicos

La molienda puede ser llevada a cabo en múltiples formas, la más simple es un laboratorio con un mortero, este método de molienda manual puede provocar un gran número de reacciones mecanoquímicas, las cuales no requieren superar una alta barrera energética.

Los molinos de bolas son usados cuando es necesaria una alta energía y cuando el tiempo de molienda implica horas o días, un ejemplo de ellos son los vibradores de laboratorio de tipo Wiggle-Bug que resultan ser muy eficaces en la molienda de muestras pequeñas.

Los vibradores de muy alta energía como los molinos de bolas de acero inoxidable de alto impacto tipo Spex, son usados para moliendas prolongadas de alta energía, como en la aleación mecánica o amorfización de sólidos fuertemente cristalinos (Figura 2.10) [21].

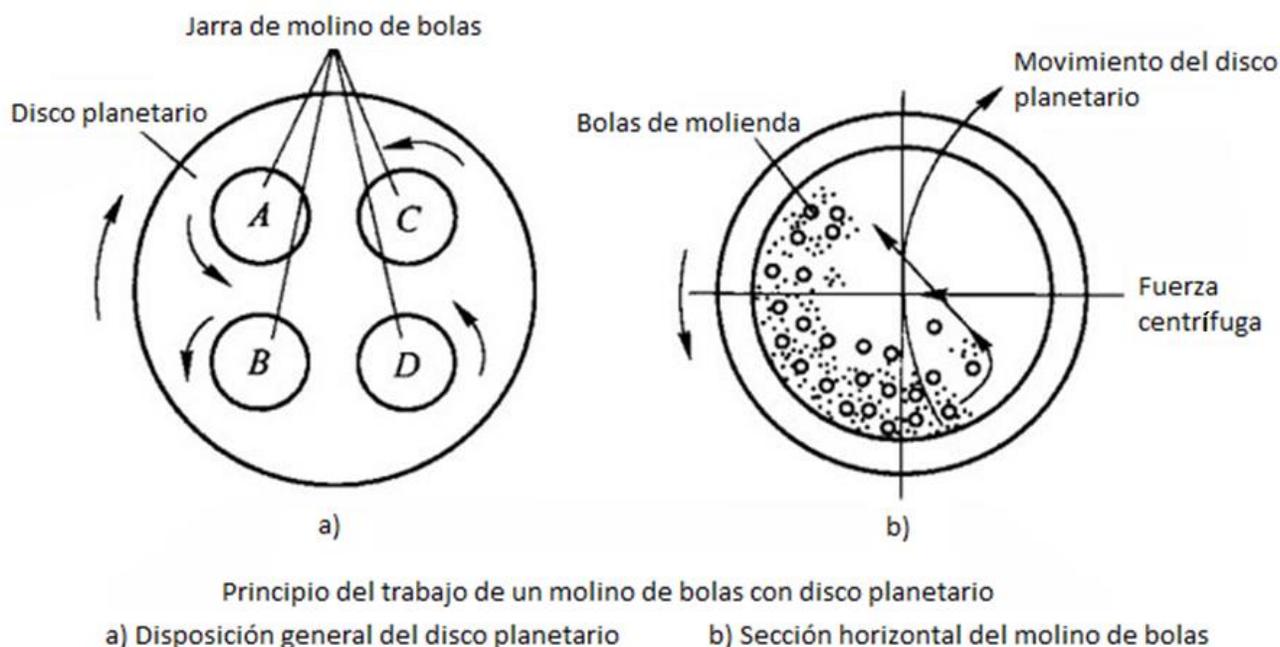


Figura 2.10. Diagrama de un molino de bolas de alta energía

La mecanoquímica ha sido aplicada recientemente en la química sintética de reacciones multicomponentes para la formación de cristales farmacéuticamente activos, en química inorgánica de estado sólido y en síntesis orgánica y más actualmente en la síntesis de MOFs.

El uso del método mecanoquímico en la síntesis de MOFs tiene ciertas ventajas respecto a otros métodos, entre los cuales se encuentra el factor ambiental, ya que las reacciones pueden ser llevadas a temperatura ambiente sin disolventes, con tiempos de reacción cortos de entre 10-60 minutos, lo cual conduce a buenos rendimientos y la obtención de partículas pequeñas. Se ha encontrado que en vez de sales metálicas, con este método es preferible la utilización de óxidos metálicos, lo cual da como único producto secundario agua (Figura 2.11).

Aunque también ha sido demostrado que la adición en pequeñas cantidades de disolventes, conocida como *molienda asistida por líquido*, la cual tiene ciertas ventajas tales como acelerar la reacción. Lo anterior se atribuye al aumento de la movilidad de los precursores a nivel molecular; además, el líquido puede tener propiedades como director de estructura. Ha sido demostrado que la aplicación de este método con ayuda de iones y líquidos es muy eficaz para la construcción selectiva de MOFs [20, 22].

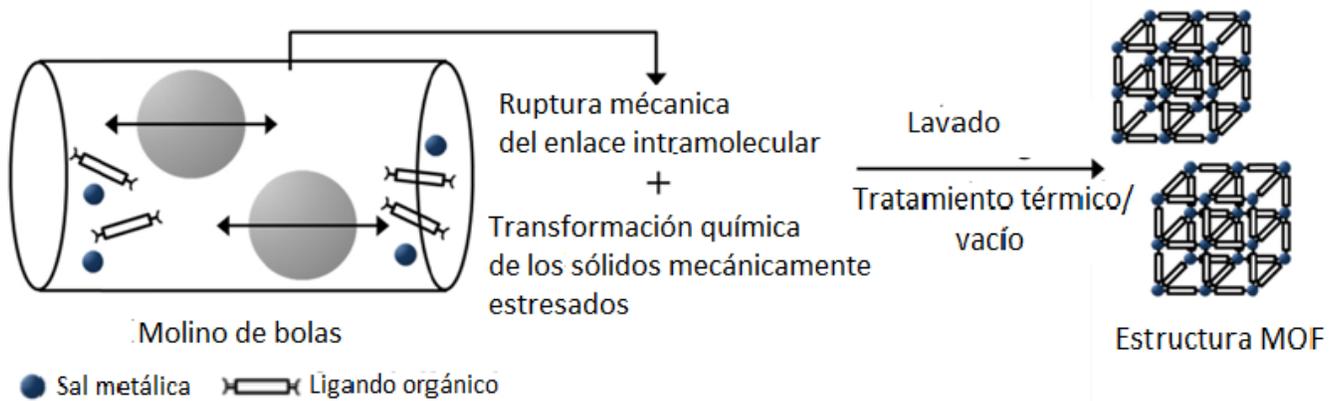


Figura 2.11. Síntesis de MOFs por el método mecanoquímico [20]

2.3 Nanotubos de carbono (NTCs)

En los últimos tiempos varias investigaciones se han centrado en el desarrollo de nuevos materiales provenientes del carbono. Encontrando así que el carbono puede formar diferentes alótropos con hibridaciones como sp^2 o sp^3 , siendo así que el grafito, el grafeno, los nanotubos de carbono y los fulerenos presentan una hibridación sp^2 , mientras que el diamante tiene hibridación sp^3 [23].

Los nanotubos de carbono tienen una estructura tubular construida de capas de láminas de grafeno enrolladas con un radio entre 3 y 30 nm y una longitud que puede ir del orden de los micrómetros hasta los 20 centímetros de longitud según se ha reportado en la literatura [24-26]. Las paredes de los nanotubos de carbono están compuestas de una red hexagonal cuyos extremos pueden estar abiertos o cerrados por una tapa semi esférica parecida a la mitad de un fullereno (Figura 2.12) [27].

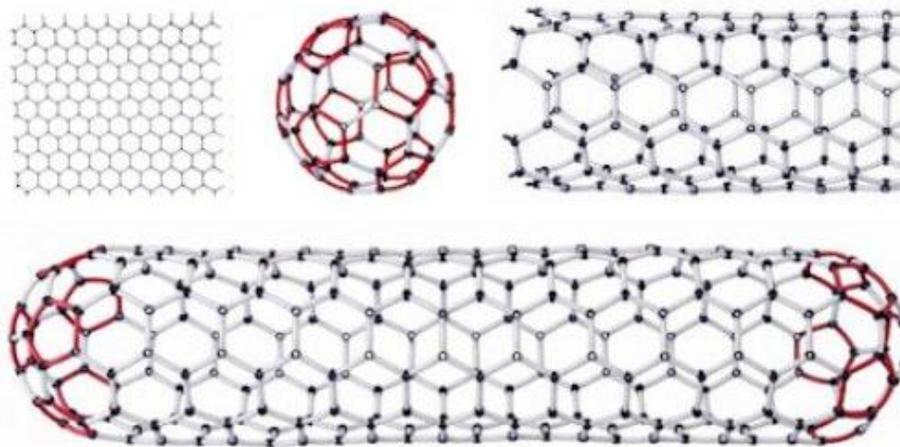


Figura 2.12. Estructura de los nanotubos de carbono a partir de una lámina grafénica.

Así, los nanotubos de carbono pueden separarse en dos grupos:

- Nanotubos de carbono de una sola pared (SWCNT por sus siglas en inglés), que son cilindros con diámetros entre 1-2 nm [28].
- Nanotubos de carbono multi pared (MWCNT por sus siglas en inglés), que son aquellos que están formados de más de un cilindro concéntrico de grafeno, con una separación de sus capas de 0.34 nm entre capas adyacentes [29].

Estudios realizados en 1991 por lijima y col. [30] llegaron al descubrimiento de los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT); posteriormente, los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) y los nanotubos de pared doble (DWCNT, por sus siglas en inglés) (Figura 2.13). Los nanotubos de carbono (CNTs por sus siglas en inglés) desde su descubrimiento, se han estudiado para una gran cantidad de aplicaciones, esto debido a sus excelentes propiedades físico-químicas, como el poder tener propiedades semiconductoras o metálicas dependiendo de la estructura que presenten, tener sistemas unidimensionales, baja densidad, buenas propiedades mecánicas y elásticas, como ser flexibles y resistentes, facilidad de transporte de la corriente eléctrica y tener alta estabilidad térmica, alrededor de 2800 °C en vacío y 750 °C en aire [31].

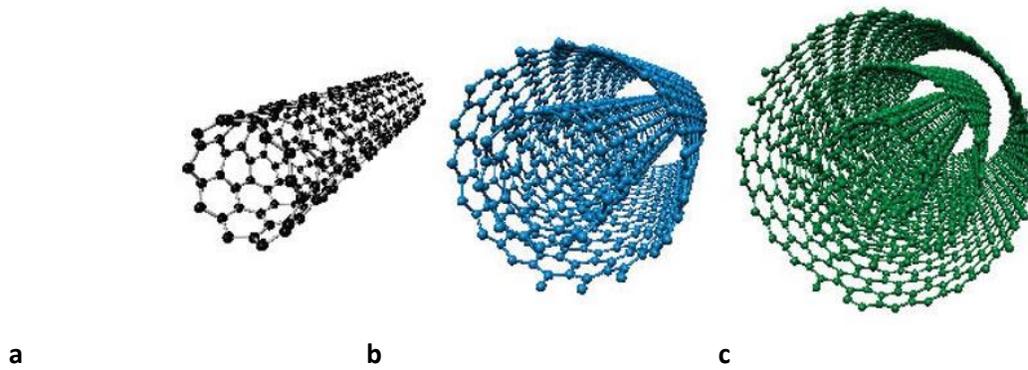


Figura 2.13. Nanotubos de carbono a) pared simple, b) pared doble, c) multi pared [32]

Así los SWCNT pueden ser descritos como láminas de grafeno de un solo átomo de espesor, con una longitud y dirección de enrollamiento (n, m) conocidos como índices de Hamada (Figura 2.14), que son los que determinan las propiedades fundamentales del nanotubo.

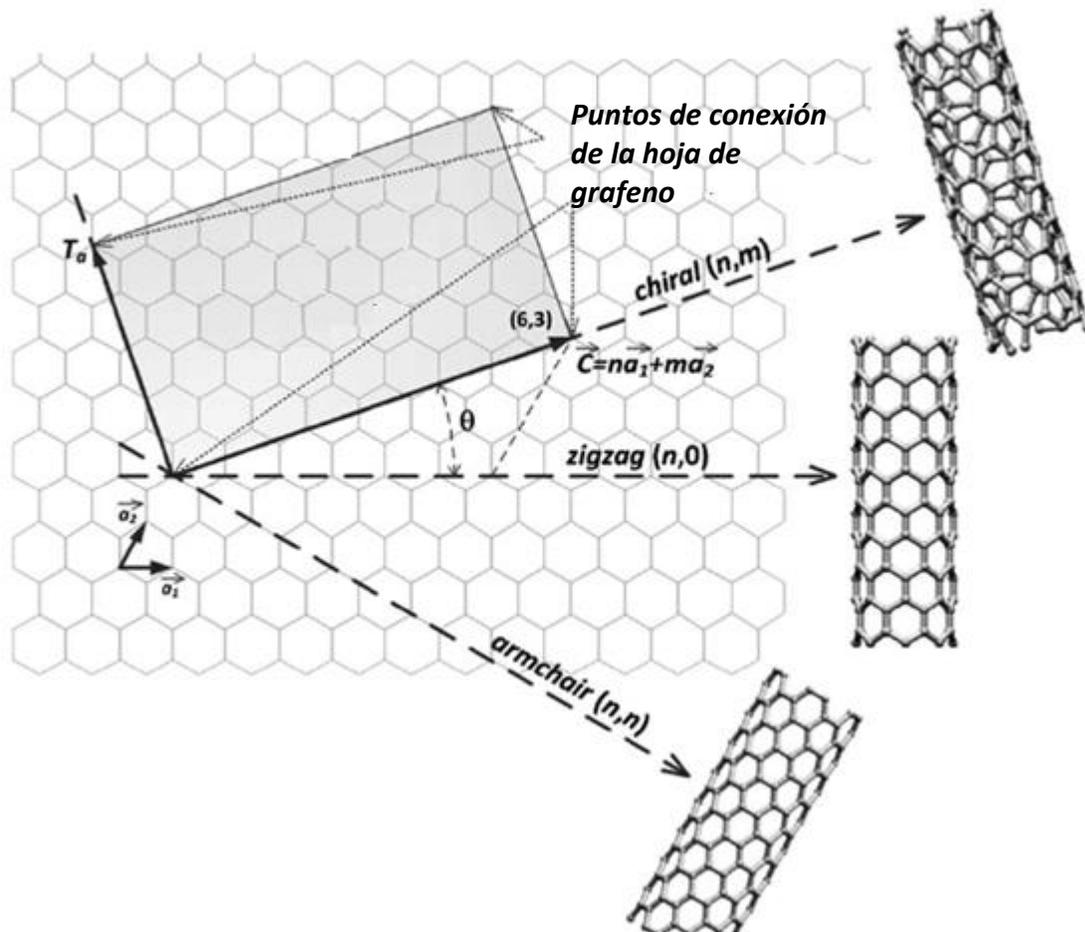


Figura 2.14. Representación de los índices de Hamada según el enrollamiento en los nanotubos de carbono

Las propiedades de los SWCNT dependen principalmente del diámetro que es alrededor de 0.4 hasta 2.5 nm y de su ángulo de helicidad. Dependiendo de su helicidad el nanotubo tiene tres tipos de estructuras: zig-zag, armchair y quiral (Figura 2.15).

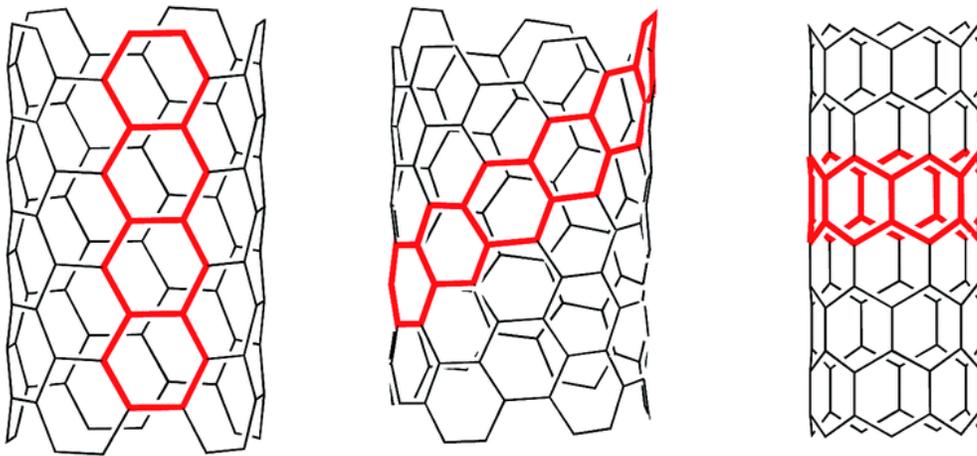


Figura 2.15. Tipos de estructura de los nanotubos de carbono a) armchair, b) quiral, c) zigzag[33]

Para los tipo armchair con $(n=m, \text{helicidad } \phi=0, \theta=30^\circ)$ presentan un comportamiento de semimetal degenerado con banda prohibida cero. En el caso de los tipo zigzag con $(m=0, n>0, \text{helicidad de } \phi=0, \theta=0^\circ)$ o $(n, 0)$ serán semi metálicos. Finalmente, son de tipo quiral si $n > m > 0$ y si además poseen una helicidad de $0^\circ < \theta, \phi < 30^\circ$, que son los de carácter semiconductor, a los cuales pertenecen los nanotubos sin simetría de reflexión e isomorfos (Figura 2.14)

Por sus excelentes propiedades mecánicas, térmicas, electrónicas y magnéticas que presentan, los NTCs tienen un amplio campo de aplicaciones, como son: almacenamiento de hidrógeno, soporte catalítico, membranas moleculares para filtración, sensores químicos, etc. Además diversos métodos de síntesis han estado desarrollándose con el tiempo, incluyendo la ablación láser, descarga de arco y la deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés) [30]. Muchas de las propiedades de los NTCs dependen de su diámetro, además del tipo de enrollamiento; si son de pared simple, doble pared o multi pared; los nanotubos de menores dimensiones hasta ahora, se han asociado con los fullerenos más pequeños con diámetros de 5 o 7 Å, correspondientes a las estructuras del C_{60} y C_{36} , respectivamente [34].

Debido a las valiosas propiedades de los SWCNT, como son una muy alta movilidad intrínseca de carga con el transporte de electrones, alta capacidad de corriente y tamaño nanométrico; además de su proceso tecnológico sobre otros materiales ya bastante estudiado, se espera que estos materiales sean prometedores en el campo de la electrónica y los nuevos materiales [35].

Algunas de las principales diferencias entre los MWCNT y los SWCNT son la síntesis de los nanotubos ya que en el caso de los nanotubos de pared simple la obtención en gran cantidad es difícil, debido a las condiciones de crecimiento que se requieren a diferencia de los MWCNT en la que resulta más fácil su obtención. Además de esto, en el caso de los MWCNT la dispersión de estos es homogénea en cambio la de los SWCNT es difícil y forma manojos de nanotubos [36].

Actualmente, los NTCs aplicados en fotocátalisis están siendo estudiados, ya que se dice que pueden aumentar la eficiencia de fotocatalizadores como el óxido de titanio (TiO_2), modificando así sus propiedades estructurales, químicas, térmicas y eléctricas. En cuanto a las propiedades estructurales, su extensa área específica ($200\text{-}400\text{ m}^2/\text{g}$) incrementa el área de un material compuesto basado en nanotubos de carbono/semiconductor, incrementando así el número de sitios activos.

Los NTCs además presentan alta conductividad eléctrica, y una gran capacidad de almacenamiento de carga, lo que sugiere que los electrones fotogenerados en el catalizador se pueden transferir al NTC, que tiene un nivel de fermi menor, lo que favorece la separación de cargas. Finalmente, los nanotubos podrían modificar la banda prohibida o actuar como fotosensibilizadores, por lo que se presume podrían absorber fotones del Visible y transferir electrones al semiconductor.

Para introducir grupos funcionales aniónicos en la superficie y en los extremos de los nanotubos de carbono, éstos son sometidos a un tratamiento en ácido también llamado funcionalización. De este modo se aumenta su solubilidad en agua y permite la formación de enlaces químicos con las partículas del semiconductor; además, el tratamiento elimina trazas de carbono amorfo y metales que pudiesen haber quedado de su proceso de síntesis [5].

2.3.1 Nanotubos de carbono como fotocatalizadores

Debido a sus excelentes propiedades ópticas y de transferencia de electrones, los nanotubos de carbono (CNT) se han estudiado ampliamente para mejorar la fotoactividad de los semiconductores. La incorporación de nanomateriales carbonosos dentro de semiconductores se ha investigado mostrando muy buenos resultados en la aplicación de la fotocátalisis, principalmente para la mejora en las propiedades de los semiconductores ya que cuando estos materiales se vuelven híbridos con otro fotocatalizador, no sólo modifica la superficie del catalizador, también facilita el transporte de electrones a una eficiente inhibición en la recombinación de los pares electrón-hueco.

Otro factor importante es el método en el que es modificado el material al que se le incorpora el material carbonoso, ya que de esto dependerá la modificación de la carga superficial en el material además de la fuerza de atracción electrostática [37].

Cuando se hace la incorporación de nanotubos de carbono (NTC) en los fotocatalizadores, éstos actúan como aceptores de electrones, y por lo tanto pueden causar una transferencia de carga eficiente y retardar la recombinación de cargas; además actúan como fotosensibilizadores y, por lo tanto, podrían expandir la absorción de la luz visible conduciendo a una mayor eficiencia de utilización de la luz; además, se cree que la introducción de MWCNTs ayuda a disminuir la fotocorrosión de semiconductores [38].

2.3.2 Funcionalización de los nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono por si mismos tienen excelentes propiedades que dependiendo de la aplicación que sea necesaria pueden ser mejoradas, ampliando así sus propiedades físicas y químicas.

Para ello, es posible modificar la estructura de los nanotubos ya sea con la inclusión de átomos o moléculas, o con la oxidación para la generación de grupos funcionales como grupos carboxílicos (-COOH), carbonilo (-CO) e hidroxilo (-OH) en la superficie de los nanotubos [39].

Para llevar a cabo la funcionalización de los nanotubos existen en la literatura dos métodos principalmente. El primero es por medio de la síntesis directa de los nanotubos dopados con grupos derivados del oxígeno (COx) [40]. Esta síntesis se lleva a cabo por el método de deposición química de vapor (CVD), que se aplica haciendo la pirólisis de hidrocarburos sobre catalizadores metálicos.

Otro método de funcionalización es la aplicación de un tratamiento oxidativo a los nanotubos de carbono con soluciones ácidas u oxidantes. Con la aplicación de este método se aumenta la reactividad superficial del nanotubo, teniendo como desventaja la fragmentación del material.

El método de funcionalización por tratamiento oxidativo consiste en tener los nanotubos de carbono en una mezcla de ácido sulfúrico con ácido nítrico, en las proporciones adecuadas para minimizar la destrucción del material, manteniendo en agitación prolongada [41]. Ocurriendo así en un inicio la eliminación de las tapas en los extremos de los nanotubos dejando los extremos abiertos y funcionalizando el material con ácidos carboxílicos (-COOH), creando así defectos en las paredes laterales de los nanotubos con lo cual es posible modificar sus propiedades reactivas (figura 2.16) [42]

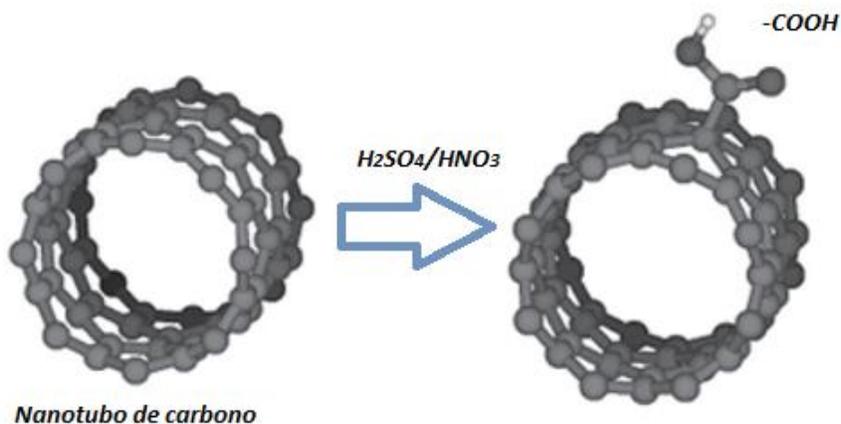


Figura 2.16. Nanotubo de carbono funcionalizado con grupos carboxilos

2.4 Fotosíntesis artificial

En la fotosíntesis natural el primer paso es la disociación del agua en la que se generan protones y O_2 que se libera mediante energía solar. El siguiente paso es el ciclo de Calvin en el cual se reduce a los carbohidratos [43]. La fotosíntesis es un proceso físico-químico por el cual las plantas, algas y bacterias fotosintéticas utilizan la energía de la luz solar para sintetizar compuestos orgánicos. En plantas, algas y algunas bacterias, el proceso de fotosíntesis conlleva la liberación de oxígeno molecular y la utilización de CO_2 atmosférico para la síntesis de compuestos orgánicos, este proceso es conocido como fotosíntesis oxigénica, a diferencia de algunos tipos de bacterias que utilizan la energía luminosa para producir compuestos orgánicos sin producir oxígeno, conocida como fotosíntesis anixogénica.

Para que se inicie la fase fotoquímica del proceso de la fotosíntesis, es decir la conversión de la energía luminosa en energía química, lo primero que deben hacer los organismos es captar la luz, y para ello intervienen los pigmentos fotosintéticos, los cuales se encuentran en la membrana tilacoidal de los cloroplastos de las cianobacterias, algas y plantas.

Parte de la energía luminosa absorbida por la clorofila se almacena como energía química, ya que la mayoría de los pigmentos funcionan como antena, captando la luz y transfiriendo la energía al centro de reacción.

Tres pasos esenciales son necesarios para transformar la energía solar en energía química:

1. La absorción de la luz del sol por fotosensibilizadores para crear estados excitados de carga separados.
2. Generación de equivalentes redox y su migración para reactivar centros
3. Reacción de reducción y media oxidación con equivalentes redox (electrones y huecos) en los centros catalíticos

La fotosíntesis artificial se aplica principalmente bajo los principios fundamentales de la fotosíntesis natural, con el fin de desarrollar sistemas de conversión de la energía solar. La producción de combustibles a través de la fotosíntesis ya sea natural o artificial requiere de tres componentes: centros complejos "antena", que son los encargados de absorber la luz y convertir la energía solar a energía electroquímica; un complejo de oxidación del agua y utilizar el potencial redox para catalizar la conversión de agua a iones de hidrógeno; electrones almacenados como equivalentes reductores y oxígeno (Figura 2.17) [44].

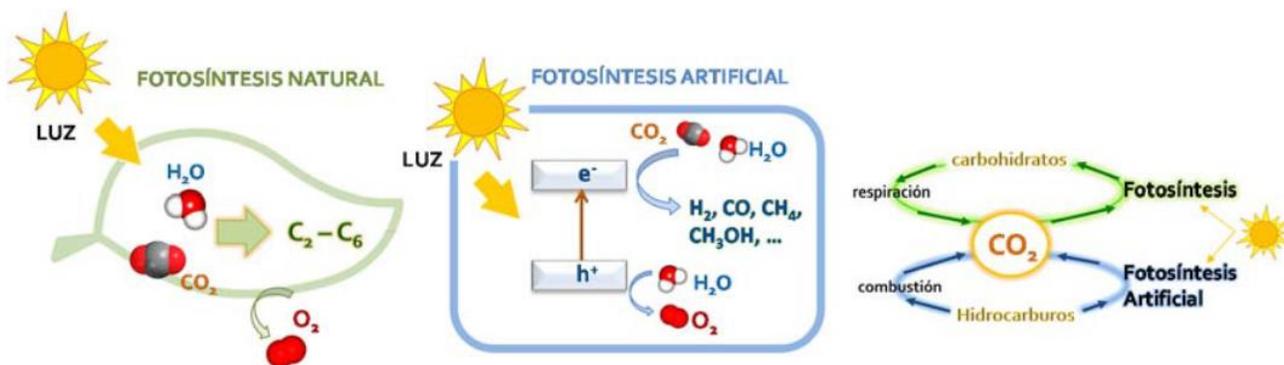


Figura 2.17. Representación esquemática de la conversión de energía solar en productos de carbono en los procesos de fotosíntesis natural y artificial [45].

La conversión fotocatalítica del CO_2 y del agua mediante el uso de semiconductores en presencia de energía solar se conoce como fotosíntesis artificial. Dado que el CO_2 no presenta absorción de luz en el rango de longitudes de

onda entre 200-900nm, es necesario hacer uso de un fotocatalizador. Debido a que éste es un proceso endotérmico, esta reacción necesita un aporte energético y de un agente de sacrificio. La radiación que se le hace incidir aporta la energía necesaria para romper el enlace C=O de la molécula de CO₂ y además la formación de hidrocarburos. Por otro lado, los agentes de sacrificio más empleados son el H₂O, H₂, S²⁻, SO₃ y aminas; siendo el agua, uno de los más interesantes ya que a su vez funciona como una fuente de hidrógeno mediante la descomposición fotocatalítica de ésta, aproximando más el proceso a la fotosíntesis natural.

De acuerdo a lo anterior, mediante la fotosíntesis artificial es que podemos obtener diversos productos de carbono mediante reacciones de transferencia electrónica (Tabla 2.1).

Tabla 2.1. Potenciales de reducción de los posibles productos a obtener mediante la fotorreducción de CO₂ [46].

Reacción de reducción	E ₀ (V) vs. NHE
$2\text{H}^+_{(g)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(g)}$	-0.41
$\text{CO}_{2(aq)} + \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^{\cdot-}_{(aq)}$	-1.9
$\text{CO}_2^{\cdot-}_{(aq)} + \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^{2-}_{(aq)}$	-1.2
$\text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.52
$\text{CO}_{2(g)} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCO}_2^-_{(aq)}$	-0.43
$\text{CO}_{2(g)} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}$	-0.51
$\text{CO}_{2(g)} + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{HO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}$	-0.38
$\text{CO}_{2(g)} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_{4(g)} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.24
$2\text{CO}_{2(g)} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}_{(g)} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.31
$\text{CO}_{2(g)} + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}_{(g)} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.36
$2\text{CO}_{2(g)} + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(g)} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.33
$3\text{CO}_{2(g)} + 16\text{H}^+ + 16\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}_{(g)} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0.32
$3\text{CO}_{2(g)} + 16\text{H}^+ + 16\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3_{(g)} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0.31
$3\text{CO}_{2(g)} + 18\text{H}^+ + 18\text{e}^- \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}_{(g)} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0.31
$3\text{CO}_{2(g)} + 18\text{H}^+ + 18\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3_{(g)} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0.30

El proceso de fotocatalisis se basa en la transferencia de carga a través de la interface formada entre un semiconductor y una fase líquida (Figura 2.18).

Los semiconductores poseen una estructura electrónica compuesta por una banda de valencia (BV) parcialmente llena de electrones y una banda de conducción (BC) con estados electrónicos vacíos. Dichas bandas están separadas por una región de energía prohibida o band-gap (E_g).

Para llevar a cabo este proceso se usa un tipo de catalizador llamado fotocatalizador, éste es activado cuando el semiconductor absorbe un fotón de energía mayor o igual que la energía correspondiente a su band-gap, lo que hace que los electrones (e⁻) se exciten desde la BV hasta la BC previamente desocupada, dando como resultado en la BV la formación de huecos (h⁺) considerados como estados electrónicos desocupados que quedan cargados positivamente [45].

La figura 2.18 muestra los procesos principales de la fotocatalisis en un semiconductor [5], como son:

- (i) Absorción de un fotón y generación de los portadores de carga
- (ii) Separación de cargas y migración a los sitios de reacción
- (iii) Reacciones químicas sobre la superficie
- (iv) Recombinación de las cargas

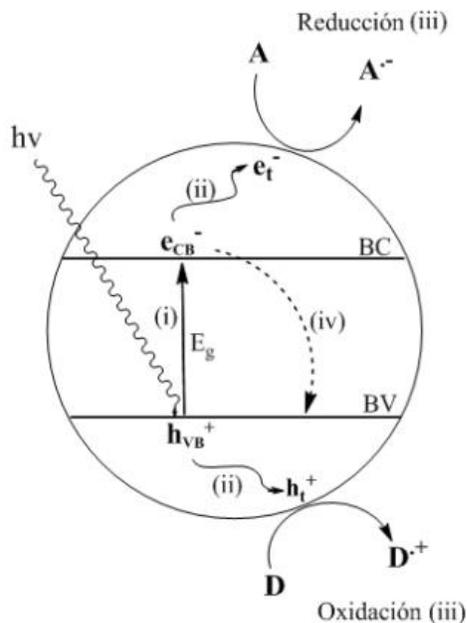


Figura 2.18. Procesos de fotocatalisis en un semiconductor[5]

Es por ello que la conversión fotocatalítica de CO₂ con diversos tipos de catalizadores heterogéneos se ha estudiado desde 1979, siendo los primeros Honda y col. [47, 48] quienes estudiaron esta reacción utilizando al TiO₂ como fotocatalizador. Ellos mostraron que el TiO₂ posee un potencial más positivo de lo que es necesario para la reducción del CO₂. Por esta razón es de gran interés explorar otros fotocatalizadores que muestren una mejor actividad para la conversión fotocatalítica del CO₂. En nuestro grupo se han estudiado materiales híbridos metal-orgánicos basados en lantánidos, hierro y titanio en la reducción fotocatalítica de CO₂. De los resultados obtenidos observamos que los MOFs basados en Fe (Fe-BTC) y titanio, presentaron buenas propiedades fotocatalíticas y selectividad hacia etanol y ácido fórmico. Por ello nuestro interés en mejorar las propiedades de estos materiales mediante la incorporación de nanoestructuras de carbono [49].

Capítulo 3

Estado del Arte

Estado del arte

En la Tabla 3.1 se muestra los materiales que han sido utilizados hasta ahora en la reducción fotocatalítica del CO₂ con materiales metal-orgánicos y nanotubos de carbono.

Tabla 3.1. Proyectos relacionados a la fotosíntesis artificial donde son aplicados MOFs como fotocatalizadores

Catalizador	Productos	Referencia
NH ₂ -UiO-66(Zr)	HCOO ⁻	Dengrong S. <i>et al.</i> [50]
Mn(bpydc)(CO) ₃ Br	HCOO ⁻ , CO y H ₂	Honghan F. <i>et al.</i> [51]
[IrCp*Cl(dcppy)] (H ₂ L ₁) [IrCp*Cl(dcbpy)]Cl (H ₂ L ₂) MOF 1-6	CO H ₂	Cheng W. <i>et al.</i> [52]
NH ₂ -MIL-125(Ti)	HCOO ⁻	Fu Y. <i>et al.</i> [53]
Fe MOF-525	CO y H ₂	Idan H. <i>et al.</i> [54]
Nanotubos de TiO ₂ dopados con P	CH ₃ OH	Wang K. <i>et al.</i> [55]
Nanotubos de titanato sódico co-dopados con carbono y nitrógeno (C,N-TNT)	CH ₄	Sreenivasan Koliyatet <i>al</i> [56]
Dy-BTC	HCOO ⁻ , CH ₃ CH ₂ OH	Nicolás Antúnez J. [49]
Fe-BTC	CH ₃ CH ₂ OH	Nicolás Antúnez J. [49]

Capítulo 4

Justificación

Recientemente, la emisión a la atmósfera de grandes cantidades de gases de efecto invernadero como el dióxido de carbono, ha atraído la atención de todos los países del mundo, dado que es uno de los gases principalmente responsables del efecto invernadero. Éste efecto, está provocando el incremento en la temperatura del planeta con severas consecuencias ambientales, políticas y sociales. Actualmente, existen tecnologías que permiten disminuir la cantidad de CO₂ a la atmósfera como el burbujeo del CO₂ en soluciones acuosas de aminas o la captura de CO₂ en materiales sólidos; sin embargo, estas tecnologías no están siendo suficientes para disminuir la concentración de este gas en la atmósfera. Por ello es necesario el desarrollo de nuevas tecnologías como la fotosíntesis artificial o reducción fotocatalítica de CO₂ a combustibles (metano, metanol, etanol e hidrógeno) y productos de valor agregado (formaldehído y ácido fórmico, entre otros). La fotosíntesis artificial simula la fotosíntesis natural de las plantas, usando CO₂, agua y luz solar para formar la materia orgánica, además de un fotosensibilizador (fotocatalizador). Sin embargo, en la fotosíntesis artificial es necesario además el uso de un fotocatalizador que permita generar los portadores de carga responsables de llevar a cabo las reacciones redox. Los MOFs como fotocatalizadores están siendo de gran interés debido a que se presentan como fotosensibilizadores con centros catalíticos.

Capítulo 5

Hipótesis

Recientemente, se ha observado que los MOFs presentan propiedades fotocatalíticas, la incorporación de nanoestructuras de carbono mejorarán éstas, evitando la recombinación de los portadores de carga (electrón-hueco) y disminuyendo su banda prohibida; así como, mejorando el área específica, volumen y diámetro de poro, entre otras.

Capítulo 6

Objetivos

6.1 Objetivo General

Obtener combustibles como etanol, metanol, metano e hidrógeno en la reacción de reducción fotocatalítica de CO₂ usando materiales compósitos basados en NTCs incorporados en materiales metal-orgánicos.

6.2 Objetivos específicos

- ❖ Sintetizar los MOFs por el método hidrotermal/solvotermal.
- ❖ Sintetizar los materiales compósitos xNTCs/MOF mediante los métodos hidrotermal/solvotermal y mecanoquímico.
- ❖ Caracterizar los materiales mediante diferentes técnicas analíticas: difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopias FTIR, Raman y UV-Vis y adsorción de CO₂.
- ❖ Evaluar los materiales sintetizados en la reacción de reducción fotocatalítica de CO₂ en agua usando un sistema Batch y continuo.

Capítulo 7

Metodología experimental

Dentro de este apartado abordaremos la síntesis, caracterización y evaluación de los materiales sintetizados por el método hidrotermal/ solvotermal y mecanoquímico; así como, la caracterización de los materiales y su evaluación fotocatalítica en la reducción fotocatalítica de CO₂.

7.1 Síntesis de los materiales

7.1.1 Síntesis de los MOFs puros por el método solvotermal/hidrotermal

Especificaciones de los materiales utilizados en la síntesis de los MOFs:

- ❖ Ácido Tereftálico, Sigma Aldrich 98%
- ❖ Ácido Trimésico, Sigma Aldrich 95%
- ❖ Alcohol Etílico puro, Sigma Aldrich 99.5%
- ❖ Cloruro de Hierro (III) hexahidratado, Emsure 99%
- ❖ Isopropóxido de Titanio (V), Sigma Adrich 97%
- ❖ Metanol anhidro, Sigma Aldrich 99.8%
- ❖ Nanotubos de carbono de pared múltiple D x L 110-120 nm x 5-9 μm, Sigma Aldrich >90%
- ❖ Nanotubos de carbono de pared simple 0.7-1.1 nm, Sigma Aldrich >77%
- ❖ Nitrato de Hierro (III) nonahidratado, Sigma Aldrich 98+%
- ❖ N, N-DimetilFormamida, Emparta 99.5%

Fe-BTC

La síntesis del MOF Fe-BTC fue realizada de acuerdo a lo reportado en la literatura [57].

Se utilizaron los siguientes precursores:

- ❖ Nitrato de hierro
- ❖ Ácido trimésico

1. Se pesaron 3.52 g de nitrato de hierro, los cuales se disolvieron en 30 mL de N, N-dimetilformamida (DMF), posteriormente se adicionan 1.76 g de ácido trimésico.
2. Esta disolución se llevó en ultrasonido por 5 minutos, pasado este tiempo se adicionaron 30 mL de etanol.
3. Se mantuvo la mezcla por 5 minutos más en ultrasonido para finalmente adicionar 30 mL de agua desionizada y se colocó 30 minutos más en ultrasonido.
4. La mezcla anterior se colocó en baño de arena con agitación a 85 °C durante 24 horas.
5. El sólido obtenido se filtró y lavó con metanol por triplicado dejando en agitación por 24 horas cada lavado, finalmente el material obtenido se secó a 80 °C por 24 horas.

MIL-101(Fe)

Para la síntesis del MIL-101 (Fe) se siguió el procedimiento reportado en la literatura [57, 58].

Los precursores utilizados en esta síntesis fueron:

- ❖ Cloruro de hierro hexahidratado
- ❖ Ácido tereftálico

1. Se pesaron 1.35 g de cloruro de hierro y se colocaron en 30 mL de DMF y se agitó hasta disolver completamente los componentes.
2. A la disolución anterior se adicionaron 0.412 g de ácido tereftálico y se agitó hasta su total incorporación.
3. La mezcla se colocó en un recipiente de teflón y dentro de un autoclave a 110°C por 20 horas.
4. El material se centrifugó durante 15 minutos separando así el sólido del solvente.
5. El sólido obtenido se purificó durante 3 horas en 50 mL de etanol a 60°C en baño María.
6. Finalmente se separó el etanol del sólido por centrifugado y se dejó secar durante 30 minutos a 70 °C.

MIL-125(Ti)

Para la síntesis del MIL-125 (Ti) se realizó de la siguiente manera de acuerdo con la literatura [57, 58]:

Los precursores utilizados en esta síntesis fueron:

- ❖ Isopropóxido de titanio
- ❖ Ácido trimésico

1. Se pesaron 2.5089 g de ácido tereftálico y fueron adicionados en 45 mL de DMF en agitación constante.
2. A la solución anterior se adicionaron 5 mL de etanol en agitación constante.
3. Posteriormente se agregaron 2.5035 g de isopropóxido de titanio, dejando en agitación durante 10 minutos.
4. Esta mezcla se colocó en una autoclave a 150 ° C por 20 horas.
5. El sólido obtenido se filtró y lavó dos veces con DMF para eliminar el ácido tereftálico que no reaccionó.
6. Posteriormente, se filtró y lavó por duplicado con metanol dejando en agitación durante 24 horas.
7. Finalmente, se separó el sólido del solvente por filtración y se secó durante 12 horas a 150 °C.

7.1.2 Síntesis de los materiales compósitos por el método hidrotermal/solvotermal

Para la síntesis de los materiales compósitos de NTCs en MOFs se utilizó el mismo método descrito en la sección anterior para cada material, sólo fue adicionada la cantidad necesaria correspondiente a los diferentes porcentajes de nanotubos de carbono (0.5, 1, 1.5, 2.5 y 5% en peso) previamente funcionalizados.

7.1.3 Síntesis mecanoquímica de los MOFs puros

La síntesis de los materiales mediante el método mecanoquímico se llevó a cabo utilizando un molino planetario de bolas marca Pulverisette usando vasijas y bolas de acero inoxidable (Figura 7.1). Todos los materiales se sintetizaron aplicando 300 RPM con tiempos de molienda que variaron dependiendo del material sintetizado.



Figura 7.1. Molino planetario de bolas y vasija con bolas de acero inoxidable

Fe-BTC

Para la síntesis del Fe-BTC por mecanoquímica fueron utilizados como precursores:

- ❖ Nitrato de hierro
 - ❖ Ácido trimésico
1. Para la obtención del material se pesaron 7.04 g de nitrato de Fe y 3.52 g de ácido trimésico, los cuales se mezclaron en una vasija que contenía 5 bolas de acero inoxidable.
 2. Dicha mezcla se colocó en un molino de bolas durante diferentes tiempos con el objetivo de estudiar el tiempo óptimo en la síntesis del material. En este caso se hicieron pruebas a 20, 40, 60, 90, 120, 150 y 180 minutos de molienda.
 3. Pasado el tiempo de molienda establecido, el material se lavó con metanol durante 72 horas en agitación constante y cambiando el metanol cada 24 horas.
 4. Finalmente el material se centrifugó, separó y secó durante 24 horas a 80 °C en una estufa.

MIL-101(Fe)

En la síntesis del MIL-101 (Fe) usamos como precursores

- ❖ Nitrato de hierro
 - ❖ Ácido Tereftálico
1. Para llevar a cabo esta síntesis fueron pesados 3.32 g de nitrato de hierro y 1.36 g de ácido tereftálico, estos reactivos se mezclaron en una vasija con 5 bolas de acero inoxidable.
 2. Esta mezcla se llevó a un molino de bolas durante 7 horas tomando muestras cada hora.
 3. El material obtenido se lavó con etanol a 60 °C en baño María durante 3 horas
 4. Finalmente el material se secó durante 30 minutos en una estufa a 70°C

MIL-125(Ti)

Para llevar a cabo la síntesis del MIL-125 (Ti) se usaron como precursores:

- ❖ Isopropóxido de titanio
 - ❖ Ácido tereftálico
1. En la síntesis de este MOF se pesaron 5.007 g de isopropóxido de titanio y 5.0178 g de ácido tereftálico, ambos reactivos se mezclaron en una vasija de acero inoxidable con 5 bolas del mismo material.
 2. La mezcla antes mencionada se llevó al molino de bolas haciendo pruebas con 6, 12, 24 y 36 horas de molienda.
 3. El material obtenido se lavó con metanol durante 48 horas, cambiando el metanol cada 24 horas.
 4. Finalmente el material es centrifugado y secado durante 20 horas a 150 °C.

7.1.4 Síntesis de los materiales compósitos por el método de mecaquímica (CNTs/MOFs)

Para llevar a cabo la síntesis de los materiales compósitos de NTCs en MOFs se aplica el mismo método de síntesis mencionado en el apartado 7.1.2 para cada material, salvo que ahora se adiciona a la mezcla de los precursores la cantidad de nanotubos de carbono previamente funcionalizados, dependiendo de la concentración de NTCs que se requiera.

7.1.5 Funcionalización de los nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono tanto de una sola pared como de múltipared que se emplearon en la síntesis de los materiales compósitos fueron obtenidos de Sigma-Aldrich, las características de los materiales adquiridos son: nanotubos de pared simple con un diámetro entre 0.7-1.1 nm y los de pared múltiple un diámetro entre 110-170 nm y una longitud de 5-9 μm .

Funcionalización de los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs). Método 1

1. Se pesaron 100 mg de MWCNTs y se adicionaron en 50 mL de una mezcla de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ concentrados en proporción 3:1.
2. Esta mezcla se mantuvo en baño de arena con agitación a 80 °C durante 12 horas.
3. La mezcla fue diluida en 1 L de agua desionizada y se filtró, posteriormente para el lavado de los nanotubos se utilizó 1 litro más.
4. Finalmente, los NTCs se filtraron y posteriormente se secaron a 100 °C durante 24 horas.

Funcionalización de los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs). Método 2

1. Se pesaron 500 mg de MWCNTs y se adicionaron en 50 mL de una mezcla de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ concentrados en proporción 1:1.
2. Esta mezcla se mantuvo en baño de arena con agitación a 80 °C durante 6 horas.
3. La mezcla fue diluida en 1L de agua desionizada para el lavado de los nanotubos.
4. Los nanotubos se filtraron y enseguida se secaron durante 24 horas a 100 °C.

Funcionalización de los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs).Método 1.

1. Se pesaron 5 mg de SWCNTs y se adicionaron en 5mL de una mezcla de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ en proporción 3:1.
2. Esta mezcla se colocó en reflujo con agitación a 140 °C durante 1.5 horas.
3. La mezcla se adicionó en 1 L de agua desionizada para el lavado de los nanotubos
4. Los nanotubos se filtraron y secaron a 100 °C durante 24 horas.

Funcionalización de los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs). Método 2.

1. Se pesaron 5 mg de SWCNTs y se adicionaron en 5 mL de una mezcla de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ en proporción 1:1.
2. Esta mezcla se colocó en baño de arena con agitación a 80 °C durante 1.5 horas.
3. La mezcla se adicionó en 1 L de agua desionizada para el lavado de los NTCs.
4. Los nanotubos se filtraron y secaron durante 24 horas a 100 °C.

Resultados de la funcionalización de los nanotubos de carbono

El grado de funcionalización en los nanotubos de carbono se obtuvo mediante una comparación de las bandas Raman características de los NTCs, deconvolucionando éstas y determinando la relación entre la banda D (1342 cm^{-1}) la cual indica defectos en las paredes de los nanotubos de carbono y la banda G (1565 cm^{-1}) la cual es la banda de vibración fundamental (Figura 7.2). La Figura 7.2 muestra los espectros Raman de ambos tipos de NTCs tanto el sin funcionalizar y funcionalizado. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 7.1, en ella se observa el grado de desorden de los nanotubos (I_D/I_G). Esta propiedad nos permite determinar si se llevará a cabo una buena incorporación de los NTCs en los MOFs, de trabajos previos observamos que ha mayor desorden (mayor número de grupos oxidados) mayor probabilidad de incorporarse esto en la estructura del MOF.

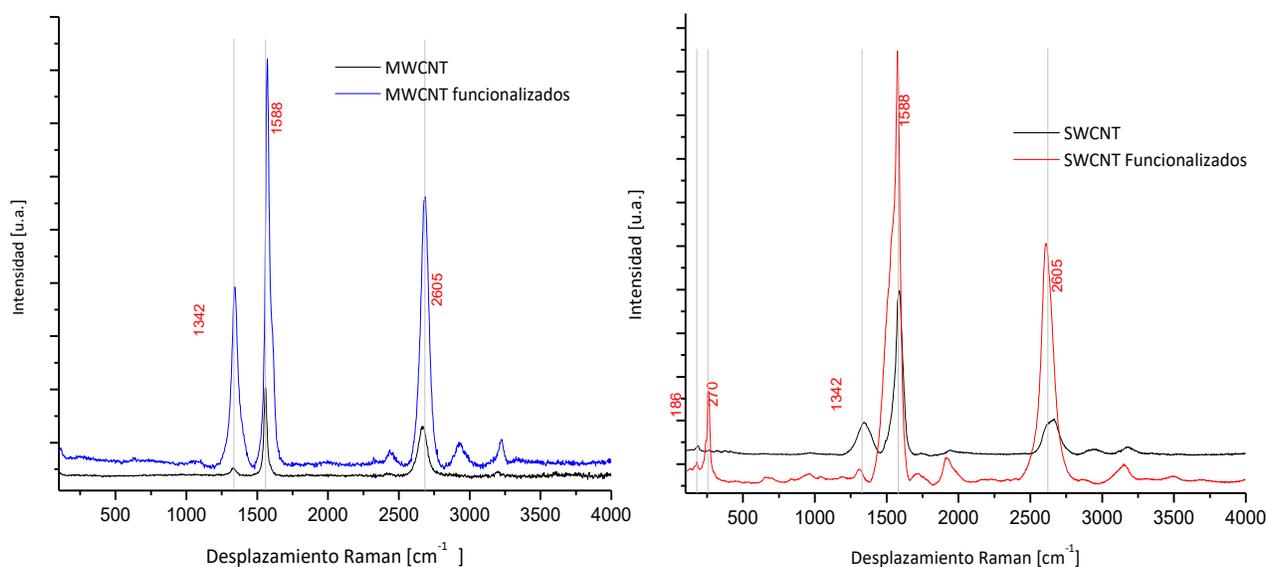


Figura 7.2. Espectros Raman de los MWCNT y SWCNT antes y después de funcionalizar

Tabla 7.1. Grado de funcionalización de los nanotubos de carbono de pared múltiple y pared simple.

Material	Área		
	Banda D	Banda G	I_D/I_G
MWCNT Sigm-Aldrich	6736.8	62007.8	0.1086
MWCNT (S-A) funcionalizados	331877.2	449474.4	0.7383
SWCNT Sigma-Aldrich	195768.1	3148910.5	0.0621
SWCNT(S-A) funcionalizados	555750.8	1021415.6	0.5440

De acuerdo a los valores obtenidos de los espectros Raman deconvolucionados a los nanotubos de carbono antes y después de la funcionalización, es posible observar que la relación entre las bandas características de estos materiales, conocidas como banda D y banda G, aumentan significativamente cuando se hace el tratamiento con

ácidos, lo cual es indicativo de que el material se ha desordenado, este desorden es el que contribuye a la buena incorporación de los NTCs en los MOFs.

Las figuras 7.3 y 7.4 muestran las micrografías de los nanotubos de carbono de pared múltiple y pared simple respectivamente, es posible observar como en ambos casos aparecen los nanotubos conglomerados debido al tratamiento ácido que recibieron para llevar a cabo el proceso de funcionalización. Cabe destacar que esto es más evidente en el caso de los nanotubos de pared simple que parecen más adheridos entre sí que los MWCNT, debido a esto los materiales pudieron tener una mala dispersión al momento de la síntesis de los materiales compósitos.

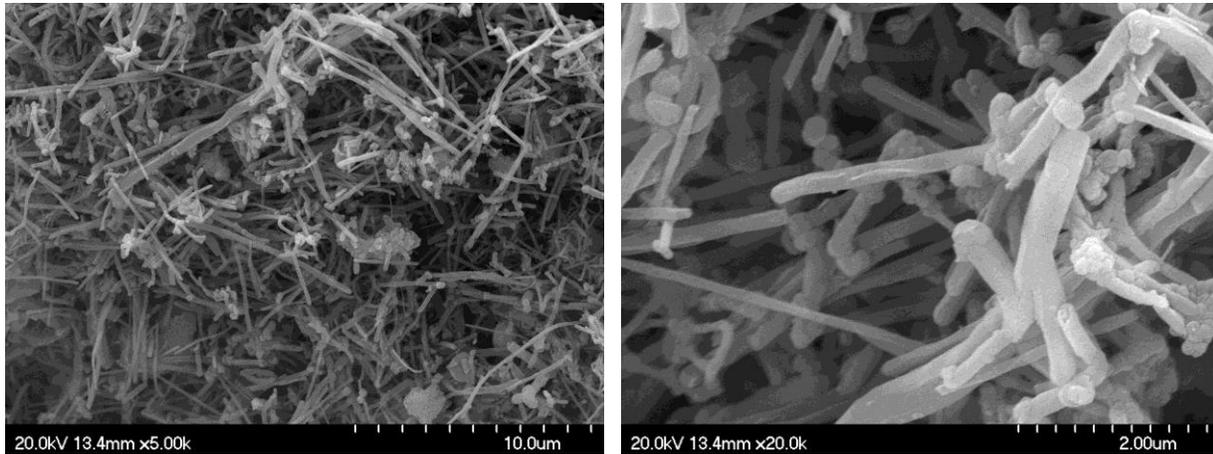


Figura 7.3. Micrografía de los nanotubos de carbono de pared múltiple.

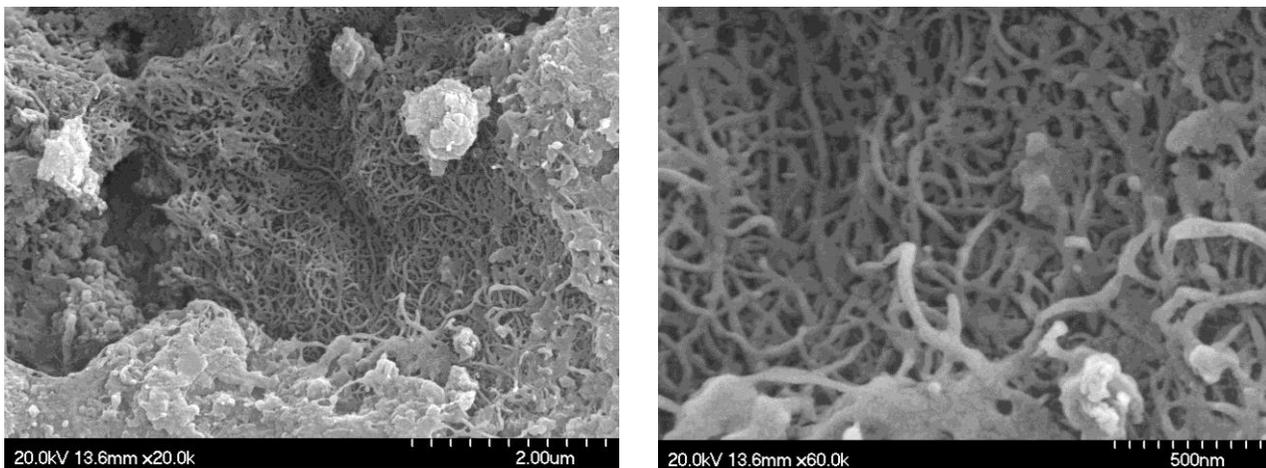


Figura7.4. Micrografía de los nanotubos de carbono de pared simple.

7.3 Evaluación catalítica de la fotorreducción de CO₂

7.3.1 Sistema batch

La evaluación fotocatalítica de los materiales fue llevada a cabo en condiciones normales de presión y temperatura, usando un reactor de cuarzo de tres bocas.

Las reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo de la siguiente manera:

1. Se pesaron 25 mg del catalizador y se adicionaron en un reactor de vidrio de tres bocas con 40 mL de agua desionizada (figura 7.5).
2. A esta solución se le hizo burbujear CO₂ (99.8 % pureza, extra seco) mediante un difusor, a un flujo constante (2.8 mL/min) durante 30 minutos, sin irradiación de ningún tipo; además de mantenerse en agitación constante por medio de un agitador magnético.
3. Posteriormente, se le hizo irradiar luz en la región del Visible y UV (365 nm), tomando la primer alícuota de 0.5 mL usando una jeringa y haciendo pasar la muestra por un acrodisco que filtró la solución a un vial.
4. Posteriormente, se tomaron muestras a los tiempos (0, 10 min, 30 min, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8 horas)
5. Finalmente, los productos de la reacción fueron analizados en un cromatógrafo de gases (Agilent Technologies, HP6890) el cual cuenta con un detector de ionización de flama y una columna capilar DB-Wax (HP-1 (Crosslinked Methyl Siloxane) 30 m X 0.25 mm X 0.25 µm Thickness).
6. Previamente, con el objetivo de determinar la concentración de las muestras conocidas, el cromatógrafo de gases fue calibrado con los reactivos de referencia, como metanol, etanol, ácido fórmico y formaldehído a diferentes concentraciones.

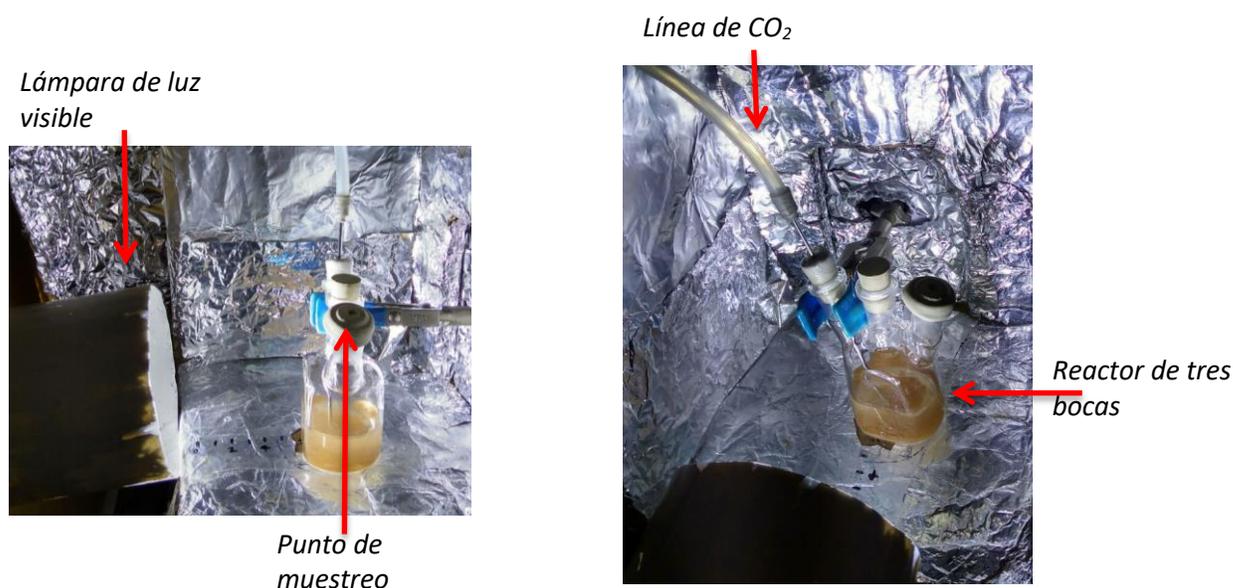


Figura 7.5. Sistema batch de reacción de reducción fotocatalítica de CO₂

7.3.2 Sistema continuo

La evaluación fotocatalítica se llevó a cabo en el sistema mostrado en la Figura 7.6. Este sistema está provisto de un saturador de vidrio donde se hace burbujear un flujo de 10 mL/min de CO₂. El CO₂ saturado de agua se hizo pasar a través de un reactor de lecho fijo de cuarzo, el cual contiene el fotocatalizador a evaluar.

1. Para iniciar la reacción se pesaron 25 mg del catalizador a evaluar, previamente pre-tratado en un sistema de desgasificación con flujo de nitrógeno durante 16 horas a una temperatura de 150 °C, con el fin de eliminar los solventes residuales de la síntesis.
2. El catalizador se colocó en el reactor tubular de lecho fijo de cuarzo.
3. Posteriormente, se hace pasar la mezcla reaccionante de agua con CO₂ en fase gas y se inicia la irradiación luminosa en la región del visible.
4. Al final de la línea de reacción se coloca un enfriador con la finalidad de condensar los productos de la reacción.
5. Se hacen muestreos del condensado resultante cada hora durante 8 horas de reacción filtrando la muestra con un acrodisco, para posteriormente colocarla en un vial.
6. La muestra filtrada se lleva a analizar en un cromatógrafo de gases (Agilent Technologies, HP6890)

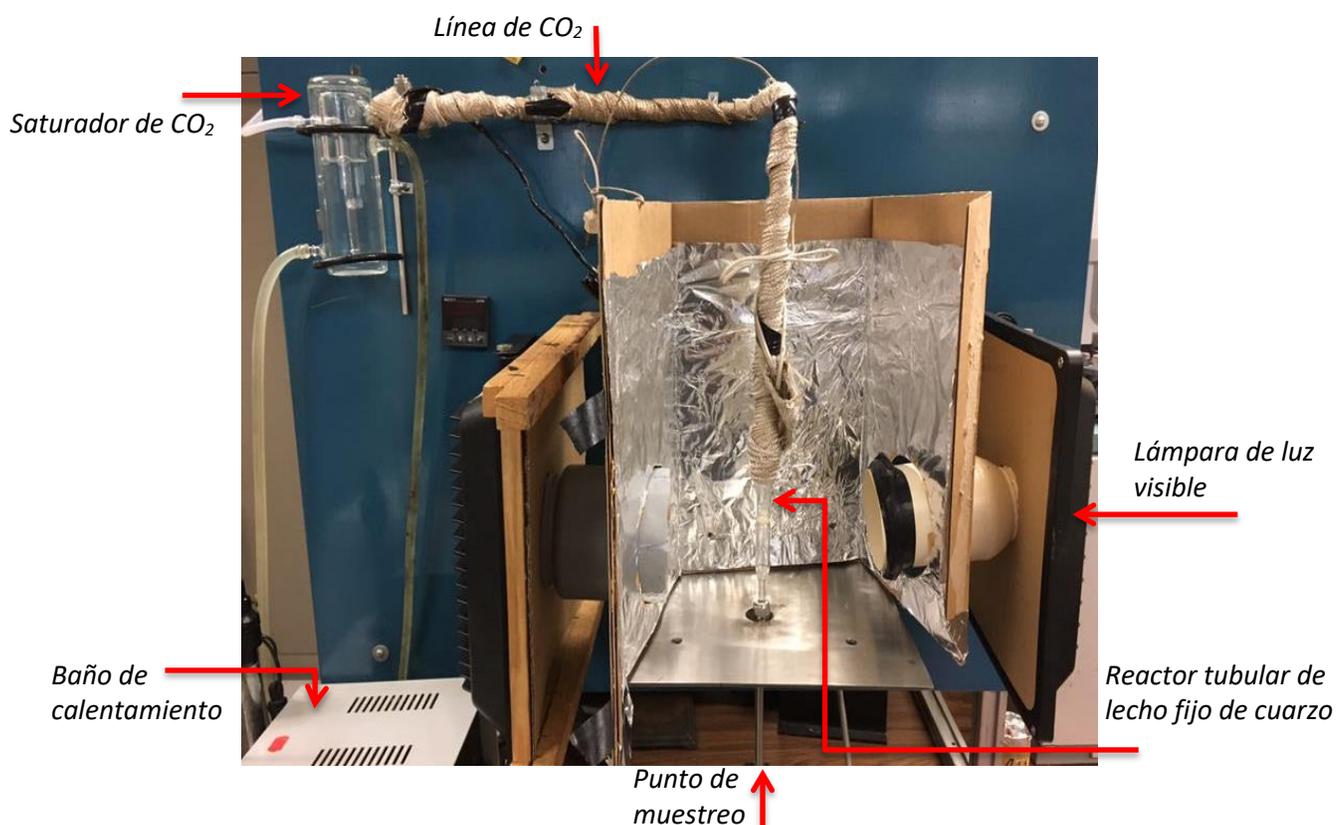


Figura 7.6. Sistema continuo de reacción de reducción fotocatalítica de CO₂

Capítulo 8

Análisis y discusión de los resultados

8.1 Materiales sintetizados por el método hidrotérmal/solvotérmal

8.1.1 Difracción de rayos-X

En las siguientes figuras se analizan los patrones de difracción de rayos-X de los materiales sintetizados por el método solvotérmal/hidrotérmal.

La figura 8.1 a y b, muestra los difractogramas de la serie de materiales de Fe-BTC con la incorporación de diferentes porcentajes de nanotubos de carbono de pared múltiple y pared simple, en las que se pueden observar reflexiones en $2\theta = 10.54, 18.89$ y 23.91° características del MOF Fe-BTC de acuerdo con la literatura [59]. La incorporación de los NTCs en el MOF Fe-BTC durante la síntesis no modificó su estructura, indicando de la buena estabilidad estructural del material a la presencia de otros materiales en su estructura. Con esto es posible determinar que el material presenta una estructura cúbica centrada en las caras característica del ligando BTC, además el elevado ruido que presentan los patrones de difracción permite determinar la baja cristalinidad del material.

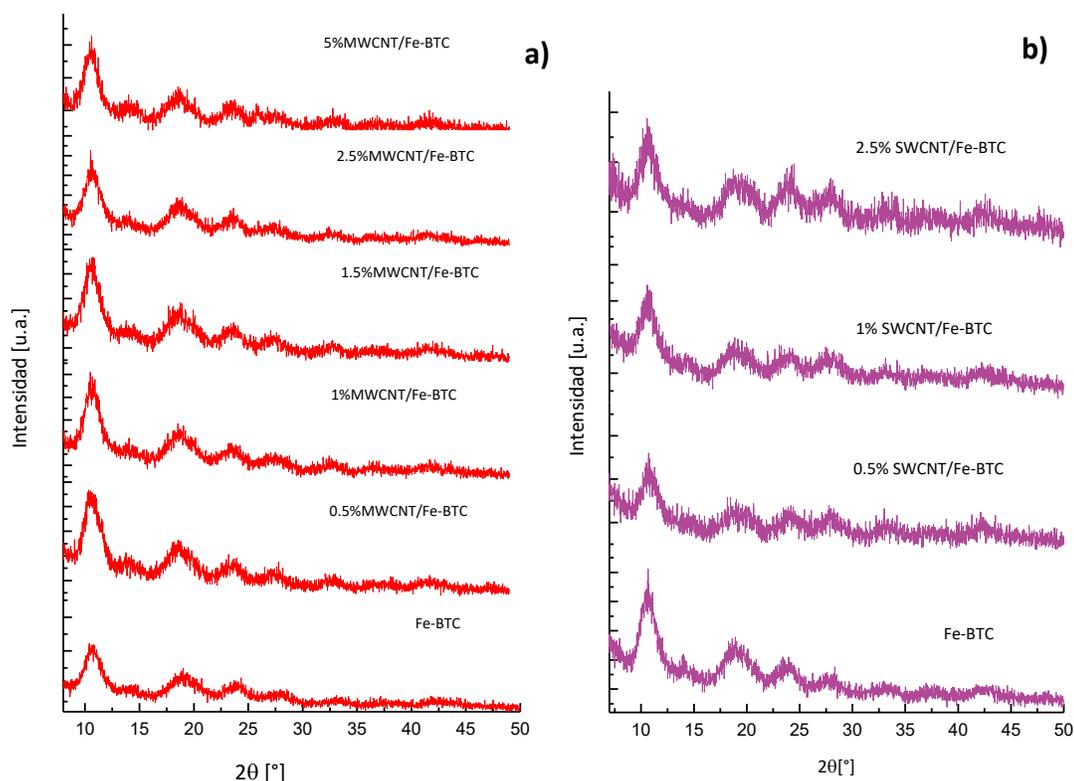


Figura 8.1. Patrones DRX de Fe-BTC solo y con diferentes porcentajes de nanotubos de carbono de pared múltiple (a) y pared simple (b).

Para el caso de la MIL-101 (Fe), se muestran los picos más intensos en $2\theta = 9$ y 16.5° característicos de este material, de acuerdo con lo reportado en la literatura [11, 60] (figura 8.2); la incorporación de los dos tipos de NTCs en el MOF muestran pequeños cambios en la estructura del MOF, apareciendo nuevos picos de elevada intensidad en $2\theta = 18.2$ y 21.5° . En los materiales compósitos se muestra la presencia del pico a $2\theta = 26.5^\circ$ correspondiente al carbono gráfico, indicativo de la presencia de los NTCs; también, se puede observar que este material presenta mayor cristalinidad que el Fe-BTC.

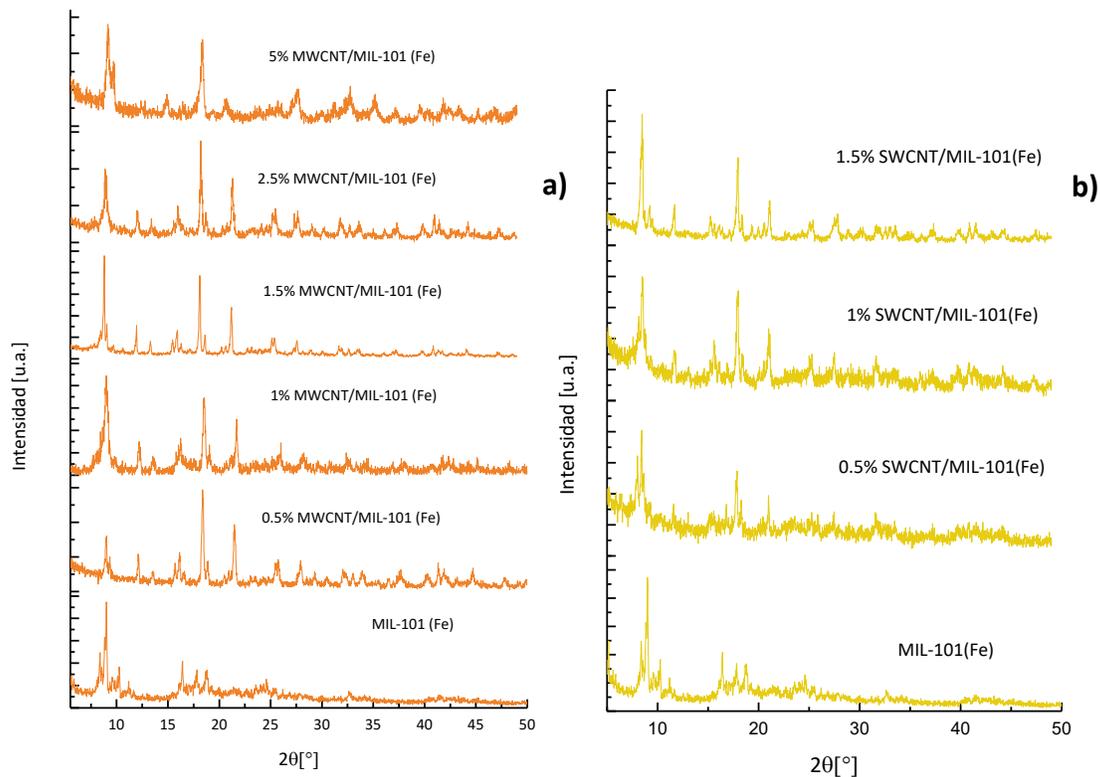


Figura 8.2. Patrones de difracción del MIL-101 (Fe) con y sin nanotubos de carbono de pared simple (b) y múltiple (a).

De igual manera se realizó el análisis de DRX de la serie del MOF MIL-125 (Ti) (Figura 8.3), incorporado con nanotubos de carbono de pared simple y múltiple, lo cual corrobora la estructura del MOF de acuerdo a lo publicado en la literatura [17, 61], mostrando picos característicos de este material alrededor de $2\theta = 6.7, 9.7$ y 11.5° , además se observa la reflexión más importante característica de los nanotubos de carbono en $2\theta = 26.4^\circ$.

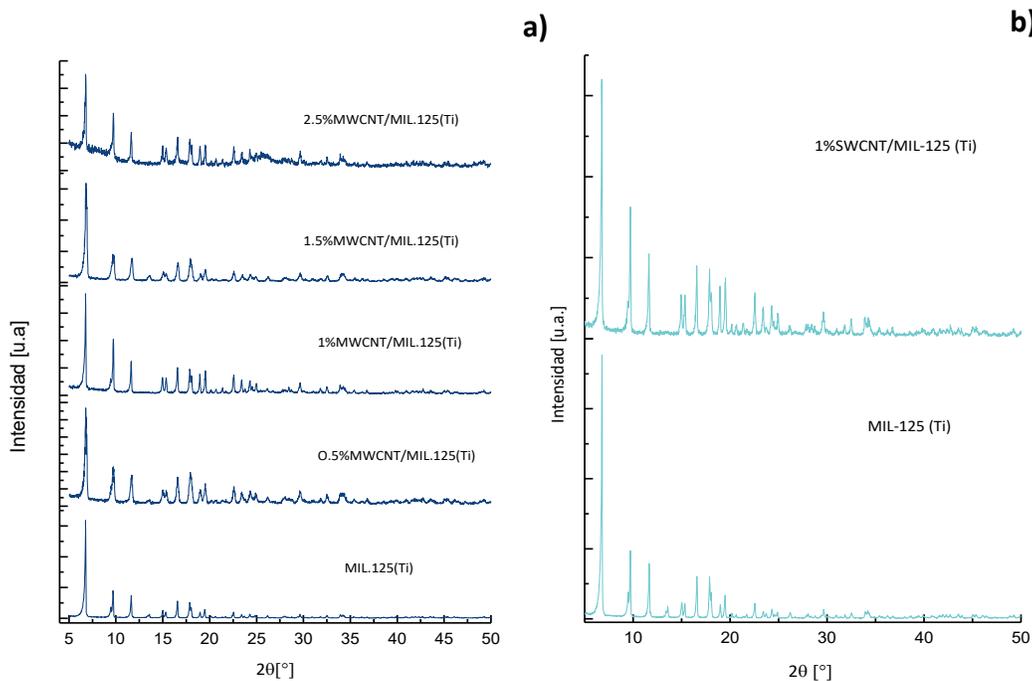


Figura 8.3. Patrones de difracción de rayos-X del MIL-125: a) con nanotubos de carbono de pared múltiple y b) pared simple

8.1.1 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman de las MOF puras y de los materiales compósitos de las series Fe-BTC, MIL-101(Fe) y MIL-125(Ti), se muestran en las figuras 8.4, 8.5 y 8.6, respectivamente. En el espectro Raman de los NTCs se aprecian bandas en 1377, 1608 y 2693 cm^{-1} correspondientes a la banda D (desorden), banda G (grafito) y banda 2D (armónico de segundo orden). Estas mismas bandas se observan en ambas series de Fe-BTC con NTCs de pared múltiple y simple, indicativo de la presencia de los NTCs. Además, se muestran bandas correspondientes al MOF Fe-BTC, las cuales pueden dividirse en dos zonas: la primera, en el rango de 1750-700 cm^{-1} características de las vibraciones correspondientes al ligando orgánico y la segunda zona en el rango de 700-100 cm^{-1} donde las bandas son correspondientes a las vibraciones de la parte metálica.

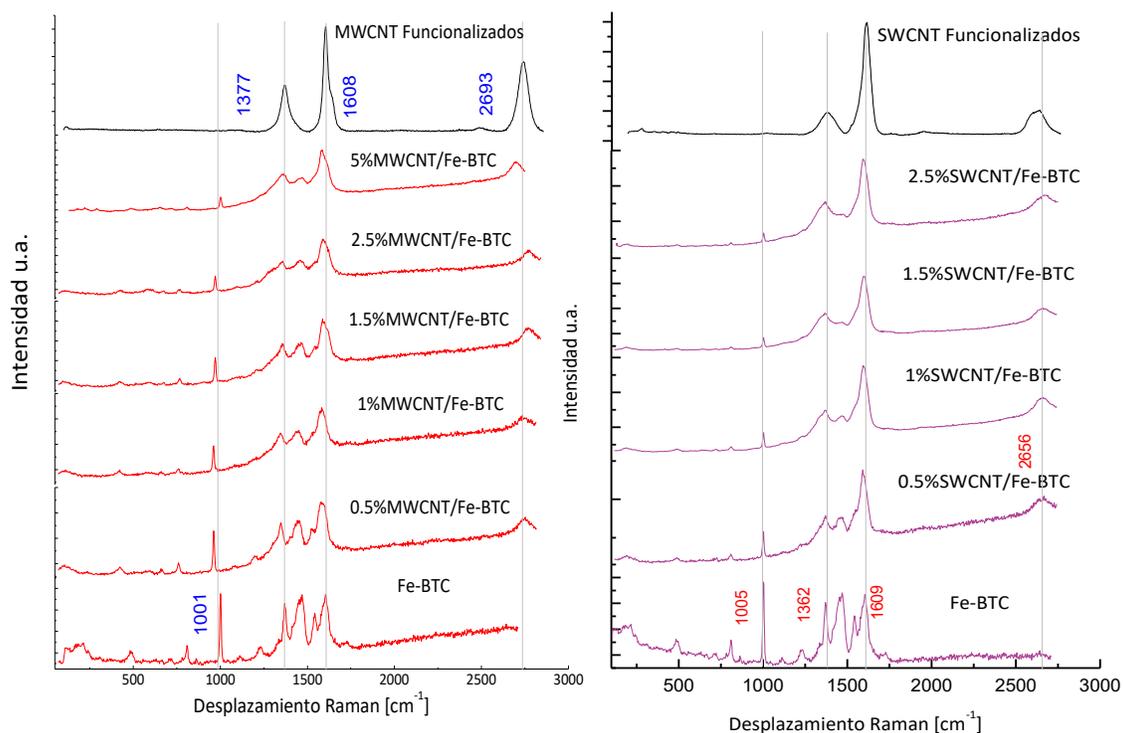


Figura 8.4. Espectro Raman del Fe-BTC con y sin nanotubos de carbono de pared simple y múltiple

En el caso de los espectros Raman del MIL-101(Fe) con los nanotubos de carbono de pared simple y múltiple se pueden visualizar las bandas atribuidas a los nanotubos de carbono (1431 , 1608 y 2691 cm^{-1}) las cuales son más intensas conforme aumenta el porcentaje de NTCs; además se observa como al aumentar la cantidad de nanotubos, incrementa la intensidad de las bandas representativas de los NTCs. Mientras las bandas más representativas del MOF disminuyen (1608 cm^{-1}) debido a la presencia de los NTCs.

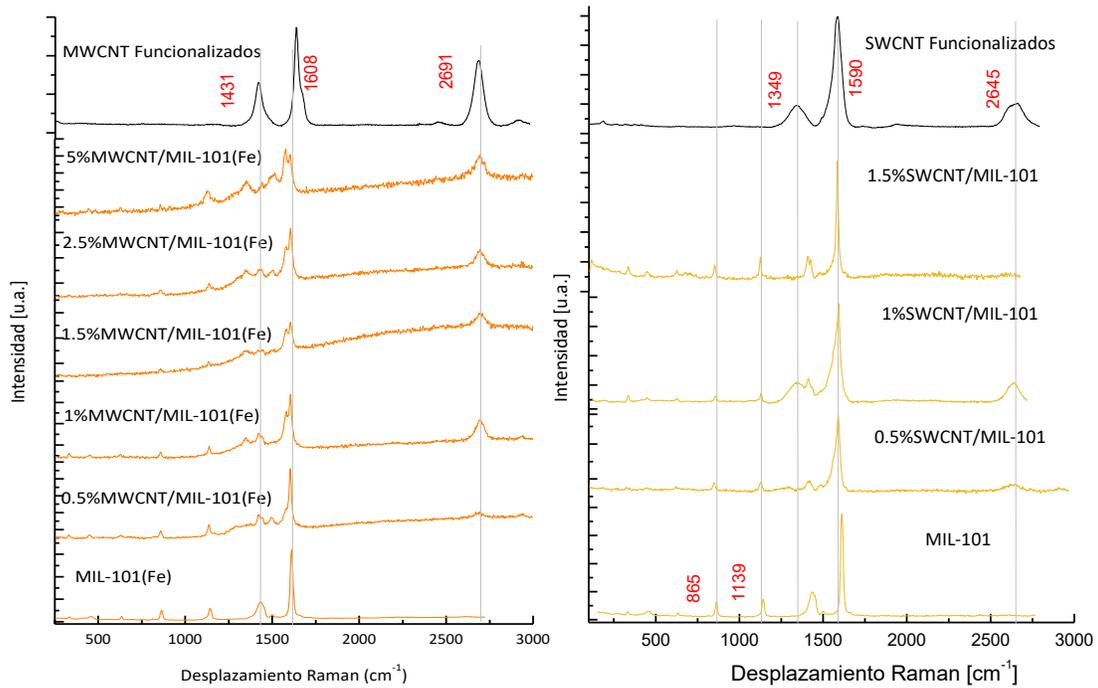


Figura 8.5. Espectro Raman del MIL-101 (Fe) con y sin nanotubos de carbono de pared simple y múltiple.

Para el caso de los espectros Raman de los materiales compósitos del MOF MIL-125(Ti) (Figura 8.6), es posible observar las bandas representativas de los nanotubos de carbono, aunque debido a la fluorescencia del material, sólo se observan las bandas con mayor intensidad en 1337, 1571 y 2687 cm^{-1} , además se observa en 855 cm^{-1} la banda correspondiente al enlace C-H, en 1147 y 1438 cm^{-1} las bandas asociadas a vibraciones (C=C) presentes en el anillo bencénico del ligando orgánico de la MOF y las vibraciones en 142, 386 y 611 cm^{-1} relacionadas con el átomo del metal.

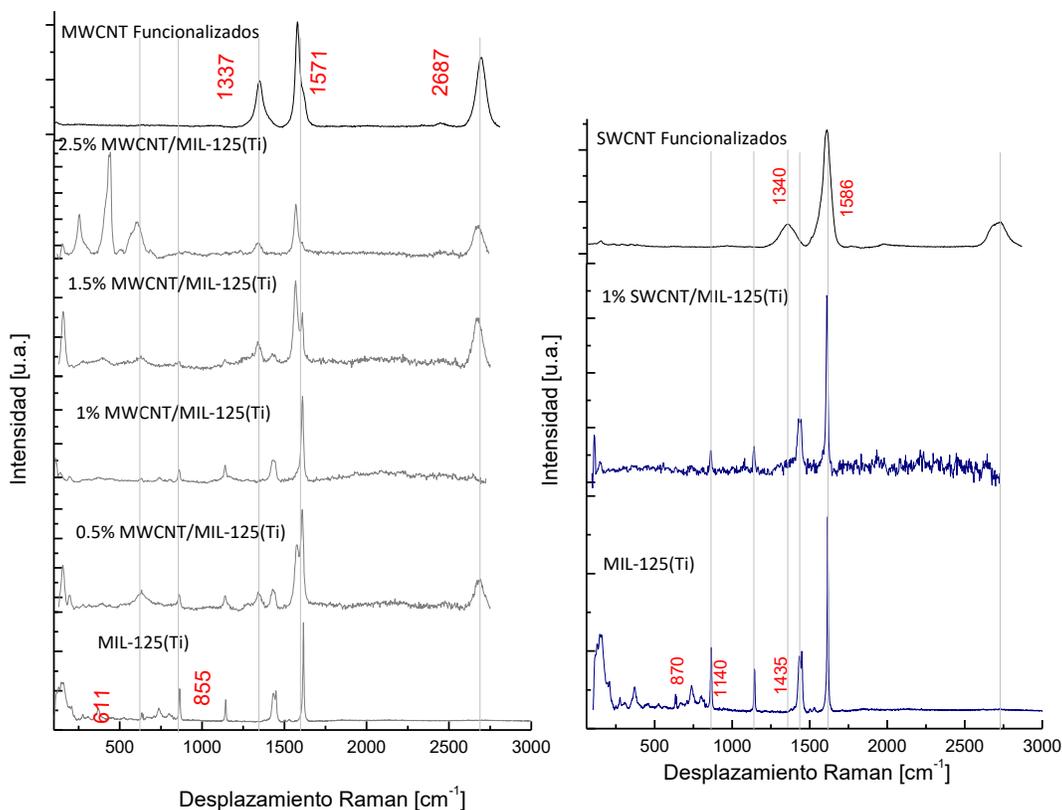


Figura 8.6. Espectro Raman del MIL-125 (Ti) con y sin nanotubos de carbono de pared múltiple.

8.1.3 Espectroscopia UV-VIS por Reflectancia Difusa

En las siguientes figuras se presentan los espectros de absorción UV-Visible para los materiales sintetizados por el método hidrotermal/solvotermal, iniciando con la serie de Fe-BTC con nanotubos de pared múltiple y simple incorporados.

La figura 8.7 muestra los espectros de absorción de la serie Fe-BTC con MWCNT y SWCNT, en los cuales se muestran bandas de absorción en la región del ultravioleta características del anillo bencénico presente en el ligando orgánico. Mientras, las bandas de absorción observadas en la región del visible corresponden al hierro presente en los materiales [62].

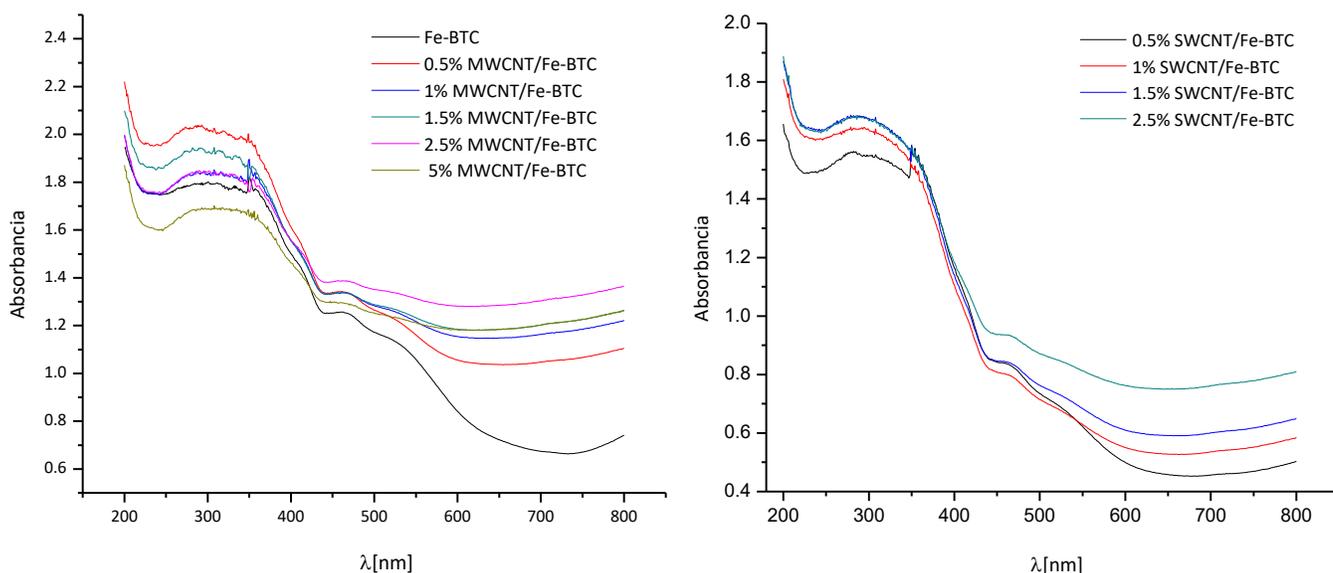


Figura 8.7. Espectros de absorción de la serie de materiales Fe-BTC compósitos con nanotubos de carbono de pared múltiple y pared simple

Las gráficas de transición energética por las cuales se obtiene el valor de band-gap (E_g) tanto directa como indirecta, para el caso de los materiales Fe-BTC con y sin nanotubos de carbono de pared múltiple, en donde es posible observar cómo la incorporación de los MWCNT ayuda a disminuir el valor del band-gap de esta serie de materiales, como se observa en el apéndice 11.2. Estos resultados fueron utilizados para el cálculo del band-gap; siendo así, una manera de determinar si los nanotubos de carbono influyen en el valor del E_g , la cual afecta a la reacción de fotorreducción de CO_2 .

En la Tabla 8.1 se observa cómo al incrementar el porcentaje de NTCs, el band-gap disminuye en ambas series, lo cual podría ser un buen indicador de que la reacción se verá favorecida usando una lámpara en la región visible. Además, es importante mencionar que en los materiales compósitos incorporados con nanotubos de pared simple el valor del band-gap es más pequeño, lo cual indica una energía menor necesaria para pasar un electrón de la banda de valencia a la banda de conductor y así obtener los portadores de carga (electrón-hueco) responsables de llevar a cabo la reacción de óxido-reducción.

Tabla 8.1. Banda prohibida para los materiales compósitos de la serie Fe-BTC sintetizada por el método solvotermal/hidrotermal.

Material	Band-Gap [eV]	
	Directa	Indirecta
Fe-BTC	2.5	3.1
0.5 %MWCNT/ Fe-BTC	2.35	3.07
1 %MWCNT /Fe-BTC	2.2	3.03
1.5 %MWCNT /Fe-BTC	2.2	3.05
2.5 %MWCNT/ Fe-BTC	2.05	3
5 %MWCNT /Fe-BTC	1.3	2.45
0.5 %SWCNT /Fe-BTC	1.9	2.7
1 %SWCNT/ Fe-BTC	1.75	2.7
1.5 %SWCNT/ Fe-BTC	1.75	2.7
2.5 %SWCNT/ Fe-BTC	1.3	2.6

De igual manera que el Fe-BTC, el MIL-101(Fe) (Figura 8.8) muestra bandas de absorción en la región del ultravioleta del anillo bencénico y en la región del visible correspondientes al hierro presente en los materiales [62].

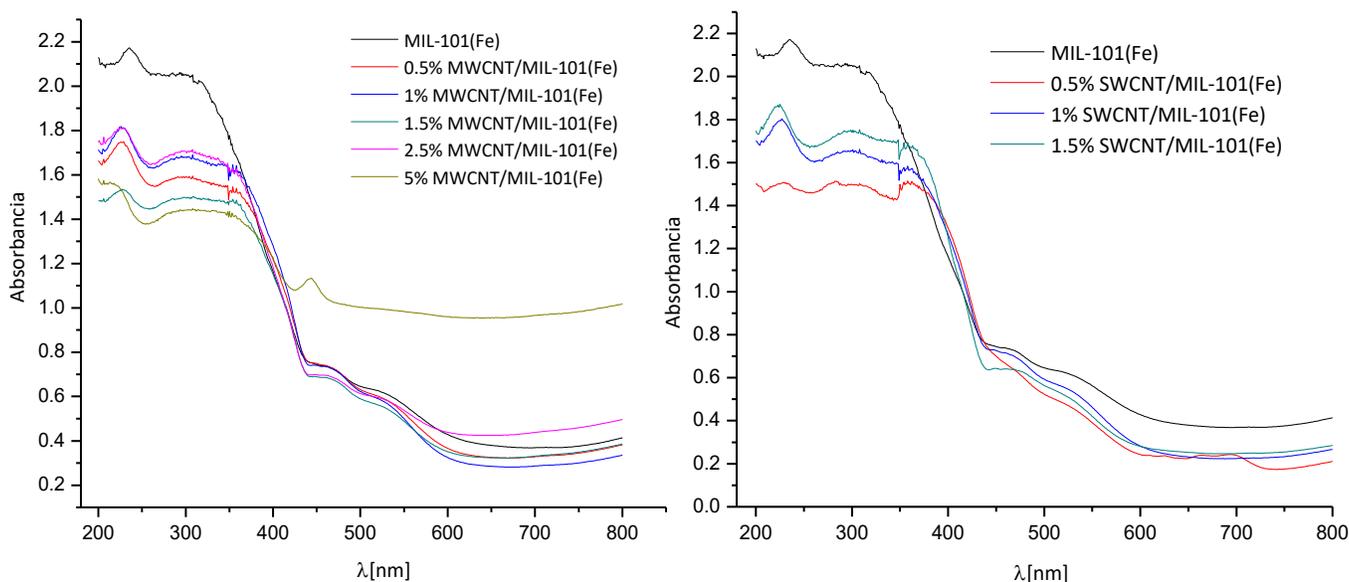


Figura 8.8. Espectros de absorción de la serie de materiales MIL-101(Fe) compósitos con nanotubos de carbono de pared múltiple y pared simple

Para la serie MIL-101(Fe) los valores de banda prohibida son mostrados en la tabla 8.2, en ésta se observa una disminución del band-gap al incrementar el porcentaje de MWCNT e incrementa ligeramente al aumentar el contenido de SWCNT. Esto último podría ser debido a que los SWCNT no fueron incorporados eficientemente en el MOF, dado que durante la síntesis se observaba la separación de éstos (formándose dos capas: NTCS y MOF).

Tabla 8.2. Banda prohibida para la serie de materiales compósitos de la serie MIL-101(Fe) sintetizados por el método solvotermal/ hidrotermal

Material	Band-Gap [eV]	
	Directa	Indirecta
MIL-101 (Fe)	2.62	3.27
0.5 %MWCNT/ MIL-101	2.15	2.75
1 %MWCNT/ MIL-101	2.3	2.7
1.5 %MWCNT/ MIL-101	2.1	2.8
2.5 %MWCNT/ MIL-101	2.1	2.75
5 %MWCNT/ MIL-101	2	2.65
0.5 %SWCNT/ MIL-101	2.63	2.81
1 %SWCNT/ MIL-101	2.7	2.8
1.5 %SWCNT/ MIL-101	2.8	2.9

En cuanto a los espectros de absorción de la serie de materiales de MIL-125(Ti) (Figura 8.9), éstos presentan sus bandas de absorción en el espectro ultravioleta, específicamente en 230 nm debida al $Ti_8O_8(OH)_4$ y en 300 nm relacionada al anillo bencénico del ligando tereftalato del ligando orgánico [63].

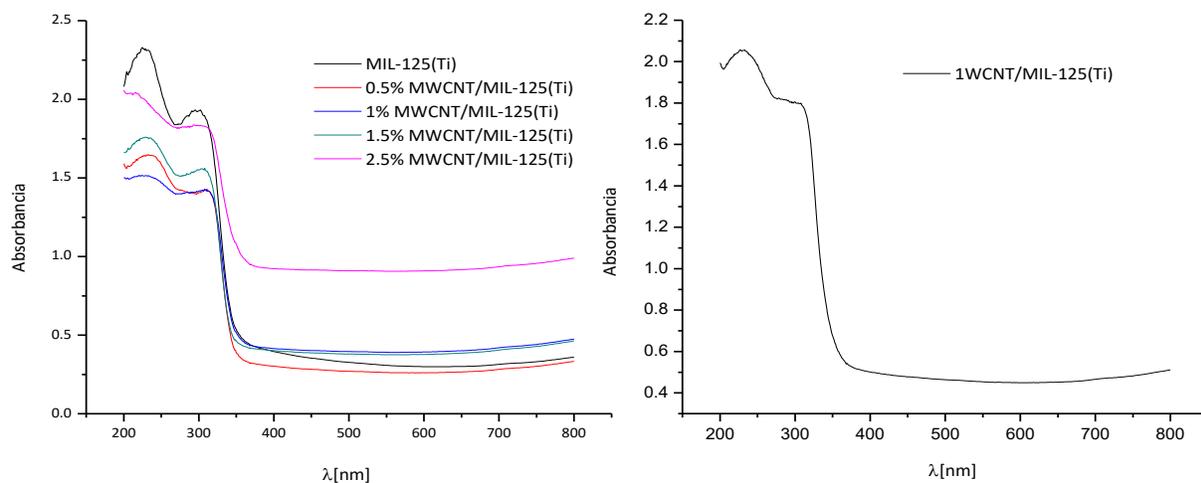


Figura 8.9. Espectro de absorción de la serie de materiales del MIL-125(Ti) con y sin nanotubos de pared múltiple y pared simple

Finalmente, para los MOFs MIL-125 (Ti) los valores de band-gap obtenidos son mostrados en la tabla 8.3, en los cuales se observa que al incorporar los nanotubos de carbono se presenta una disminución en el band-gap, siendo más evidente en las muestra 2.5%MWCNT/MIL-125(Ti) que es muy cercana a la región del visible mientras los demás están en la región del ultravioleta.

Tabla 8.3. Banda prohibida para la serie de materiales compósitos de la serie MIL-101(Ti) sintetizados por el método solvotermal/ hidrotermal

Material	Band-Gap [eV]	
	Directa	Indirecta
MIL-125 (Ti)	3.61	3.81
0.5 %MWCNT/ MIL-125	3.6	3.7
1 %MWCNT/ MIL-125	3.4	3.5
1.5 %MWCNT/ MIL-125	3.6	3.7
2.5 %MWCNT/ MIL-125	3.0	3.4
1 %SWCNT/ MIL-125	3.1	3.6

8.1.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En la figura 8.10 se muestran los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier de la serie de materiales con y sin nanotubos de carbono de pared simple y múltiple del MOF Fe-BTC. Los espectros de todos los materiales analizados muestran las bandas características del ligando orgánico y del clúster metálico. Las bandas observadas en 1445, 1548 y 1616 cm^{-1} son correspondientes de las especies C=C del anillo bencénico del ácido trimésico usado durante la síntesis de los materiales. Además, se observan unas vibraciones menores entre 400 y 1300 cm^{-1} atribuidas al estiramiento simétrico del carboxilato (C-O). En los espectros de todos los materiales es posible observar una banda ancha entre 2700 y 3600 cm^{-1} correspondientes a un estiramiento simétrico y asimétrico del enlace O-H de las moléculas de agua, absorbidas en los poros del MOF y a las contribuciones del estiramiento OH de los ácidos carboxílicos [64].

El MOF Fe-BTC es sintetizado con ácido trimésico [65] mientras los MOFs MIL-101 y MIL-125 son sintetizados con ácido tereftálico, y que por lo tanto al estar presente en la estructura de los MOFs, éstos aparecen en todos los espectros, lo cual es indicador de que en el material se encuentra la parte orgánica que nos interesa en la estructura del MOF. Específicamente la banda en 1377 cm^{-1} que se muestra en los espectros es atribuida a las vibraciones simétricas y asimétricas de los grupos carboxilo (C=O) [66].

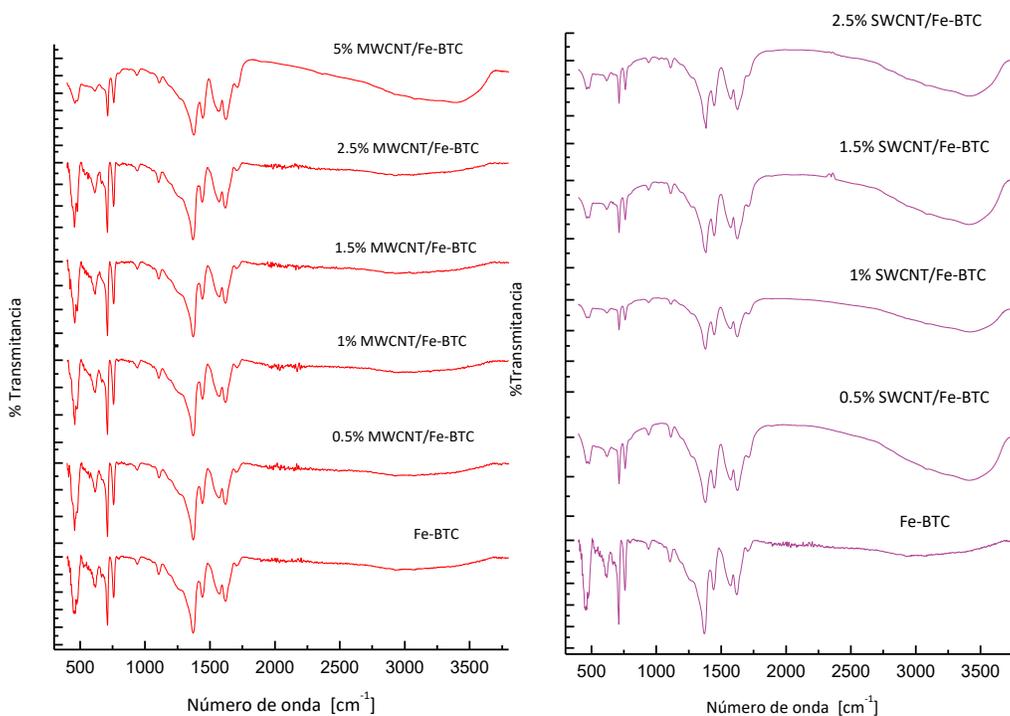


Figura 8.10. Espectros FTIR para la serie de MOF Fe-BTC con y sin NTCs de pared simple y múltiple sintetizados por el método hidrotermal/solvotermal

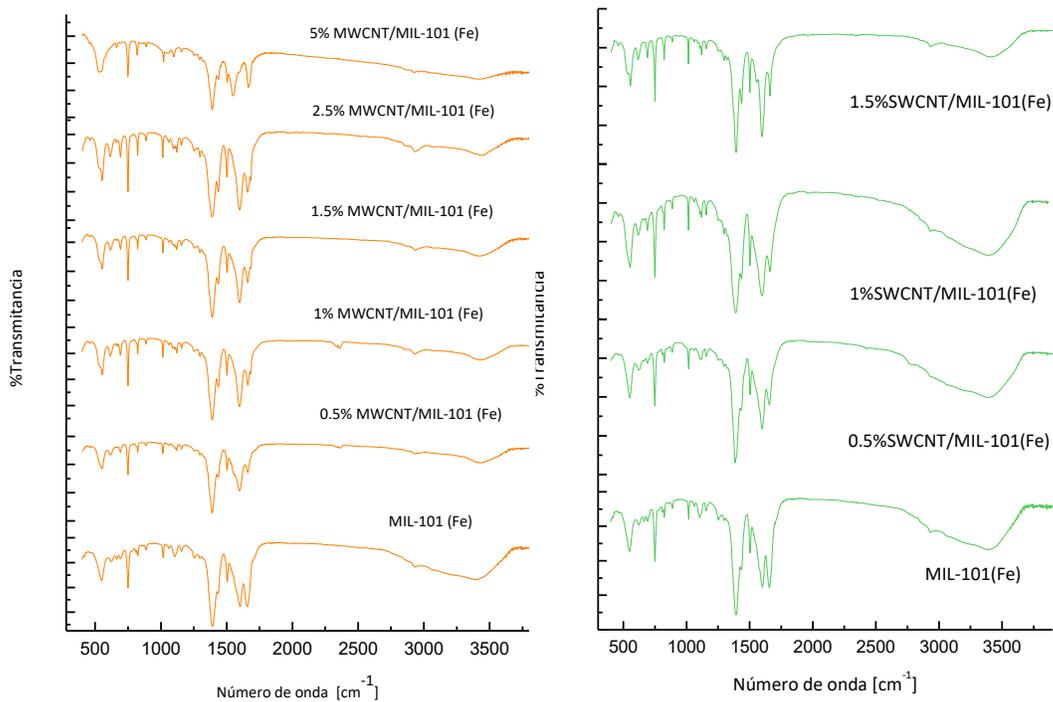


Figura 8.11. Espectros FTIR para la serie de MOF para MIL-101(Fe) con y sin NTCs de pared simple y múltiple

Es posible observar las bandas correspondientes a la unión O_2-Fe de los materiales con este metal en 488 y 555 cm^{-1} como son el Fe-BTC y el MIL-101(Fe). Mientras que, para el caso del MIL-125(Ti) las vibraciones relacionadas a la unión $O-Ti-O$ se encuentran en 625 y 738 cm^{-1} [67].

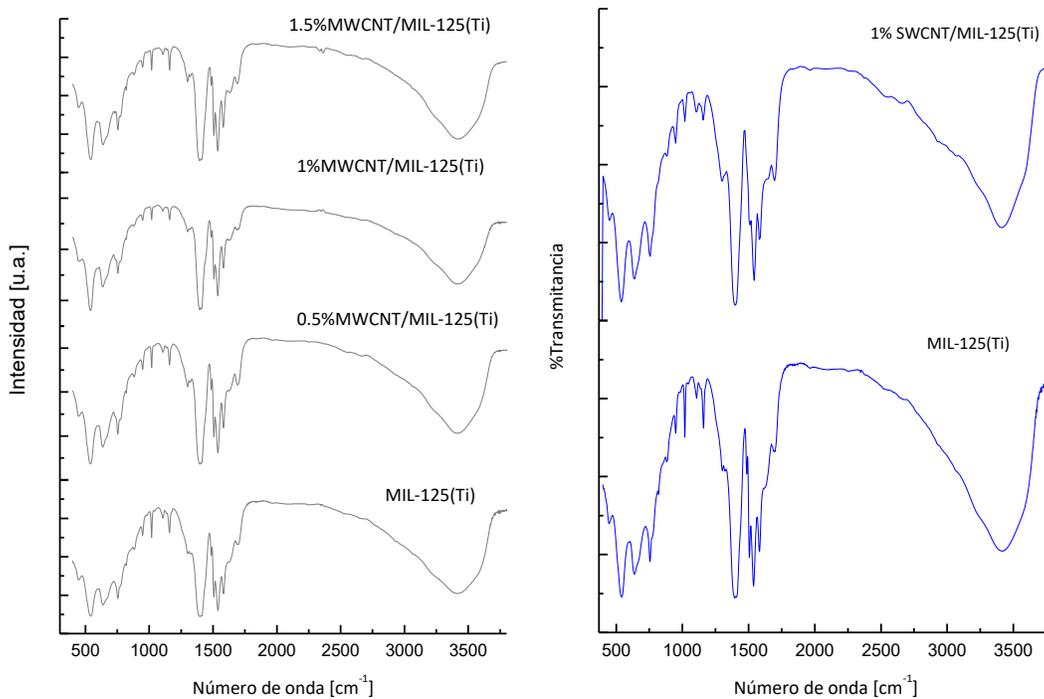


Figura 8.12. Espectros FTIR para la serie de MOF para MIL-125(Ti) con y sin NTCs de pared múltiple y pared simple sintetizados por el método hidrotérmal/solvotérmal

8.1.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En este apartado se muestran las micrografías de los materiales donde es posible observar la morfología que presenta cada material y dependiendo de ésta se presentan diversas características importantes.

Las figuras 8.13 a, b, c y d, muestran las micrografías pertenecientes al Fe-BTC con 1% MWCNT sintetizado por el método hidrotermal/solvotermal a diferentes magnificaciones, en el cual es posible observar que el material presenta una morfología laminar; láminas que se unen para formar bloques conglomerados del MOF [65]. Además, es posible visualizar como los nanotubos de carbono interaccionan con el material, y como el MOF al parecer crece alrededor del nanotubo, lo cual le brinda ventajas en cuanto a la actividad fotocatalítica del material compuesto.

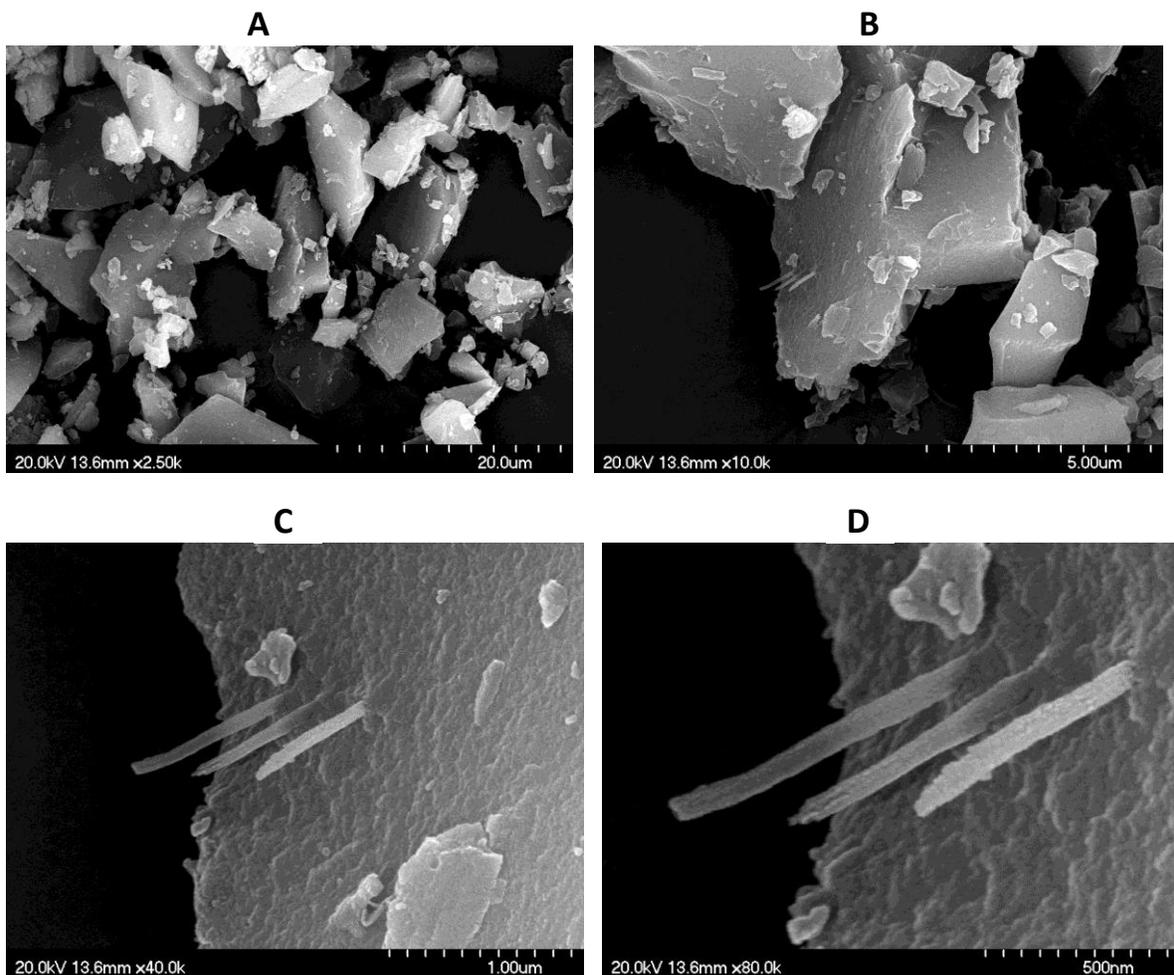


Figura 8.13. Micrografías del Fe-BTC 1% MWCNT

En las figuras 8.14 A y B, se muestran las micrografías del Fe-BTC con 1.5% MWCNT en las cuales es posible apreciar del mismo modo que en el caso anterior el mismo tipo de morfología laminar, en este caso al aumentar la concentración de NTCs resulta más fácil la localización de los mismos; así como, el poder visualizar el comportamiento de los mismos dentro del MOF. Es así como en la figura 8.14 C se puede ver como el MOF crece alrededor del nanotubo envolviéndolo sobre la superficie del material, lo cual hace que ambos estén unidos.

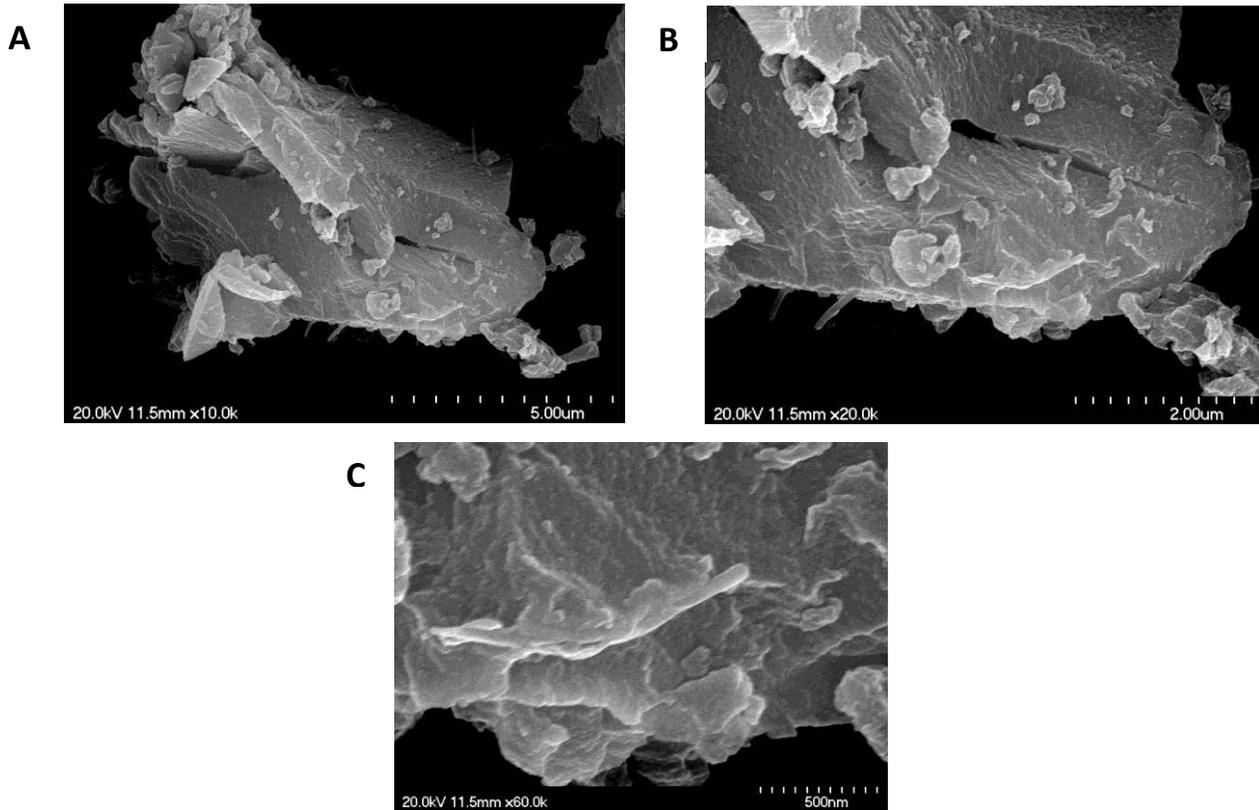


Figura 8.14. Micrografías de Fe-BTC 1.5%MWCNT

Las micrografías en la figura 8.15 muestran la morfología del material 1%MWCNT/MIL-101(Fe), en la cual se presenta una morfología tipo bipiramidal [68]. En este caso se pueden observar aglomerados de MWCNT, lo que implica que no están del todo dispersos. Además, se observa nuevamente como las partículas bipiramidales de los MOFs envuelven a los NTCs, como puede apreciarse en la figura B y D.

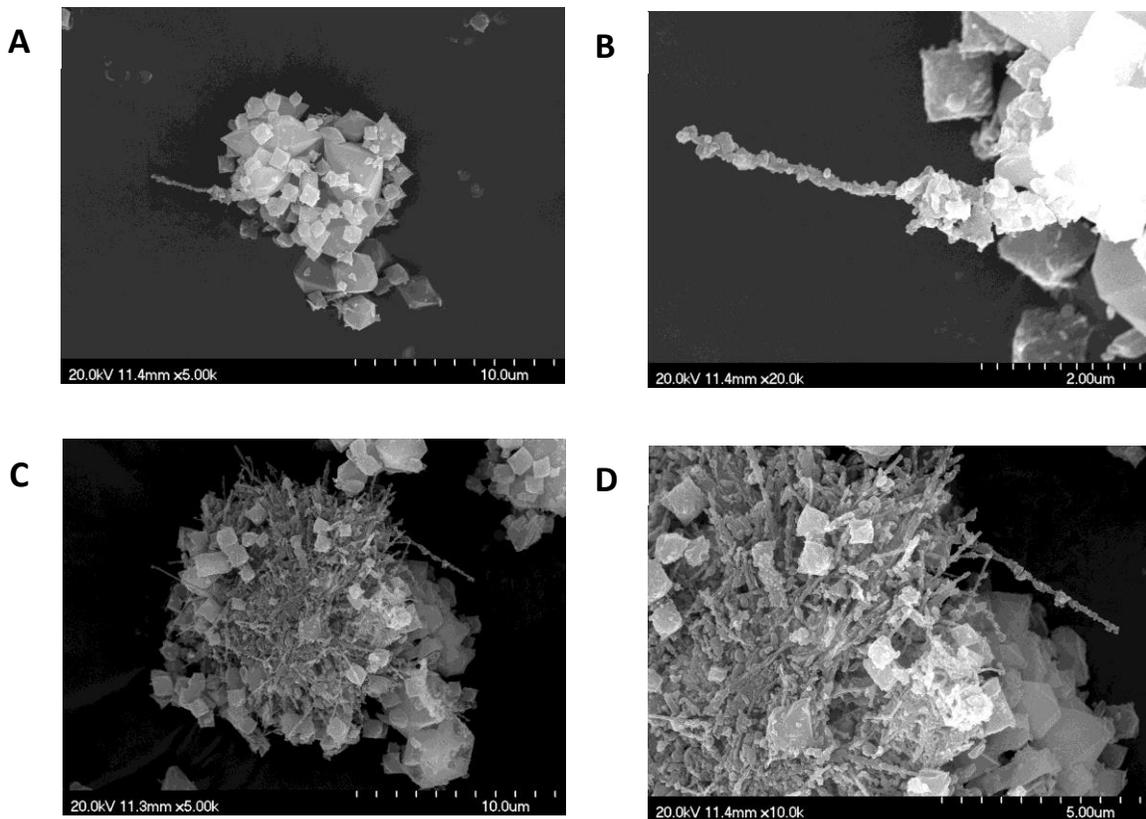


Figura 8.15. Micrografías del MIL-101(Fe) 1%MWCNT

Las figuras 8.16 A y B, muestran las micrografías del MIL-101(Fe) con 1.5% de nanotubos de carbono de pared múltiple, al igual que en el caso anterior se observa como el MOF crece alrededor de los nanotubos y presentan la morfología mencionada en la literatura con forma de romboedros.

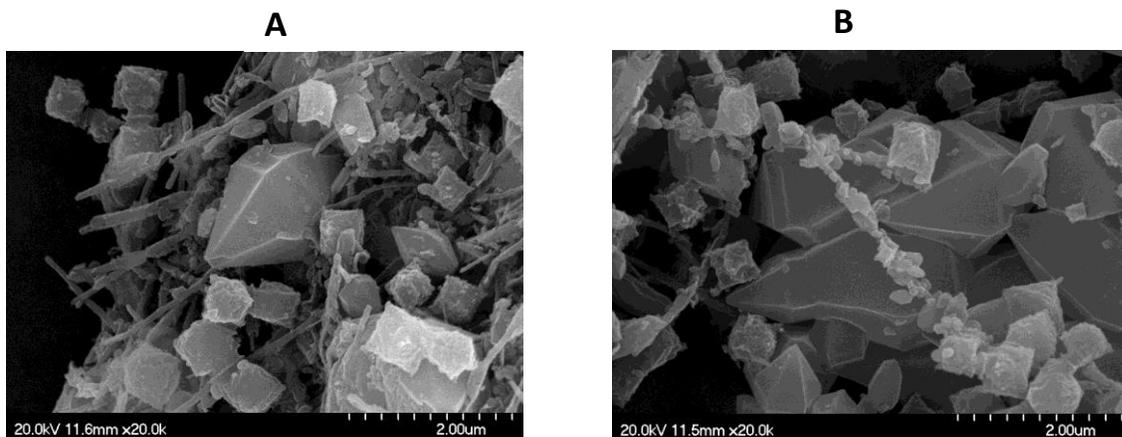


Figura 8.16. Micrografías del MI-101(Fe) 1.5% MWCNT

En las figuras 8.17 se observa la morfología de la muestra 1%MWCNT/MIL-125(Ti), característica de tipo moneda del MOF MIL-125 (Ti) [69] y como este material se comporta en presencia de los nanotubos de carbono, que a

diferencia de los MOFs de Fe, en este caso se ve que los nanotubos y el MOF actúan como materiales separados, los nanotubos se visualizan en la superficie del material, no inmersos como en el caso del Fe-BTC y el MIL-101 (Fe).

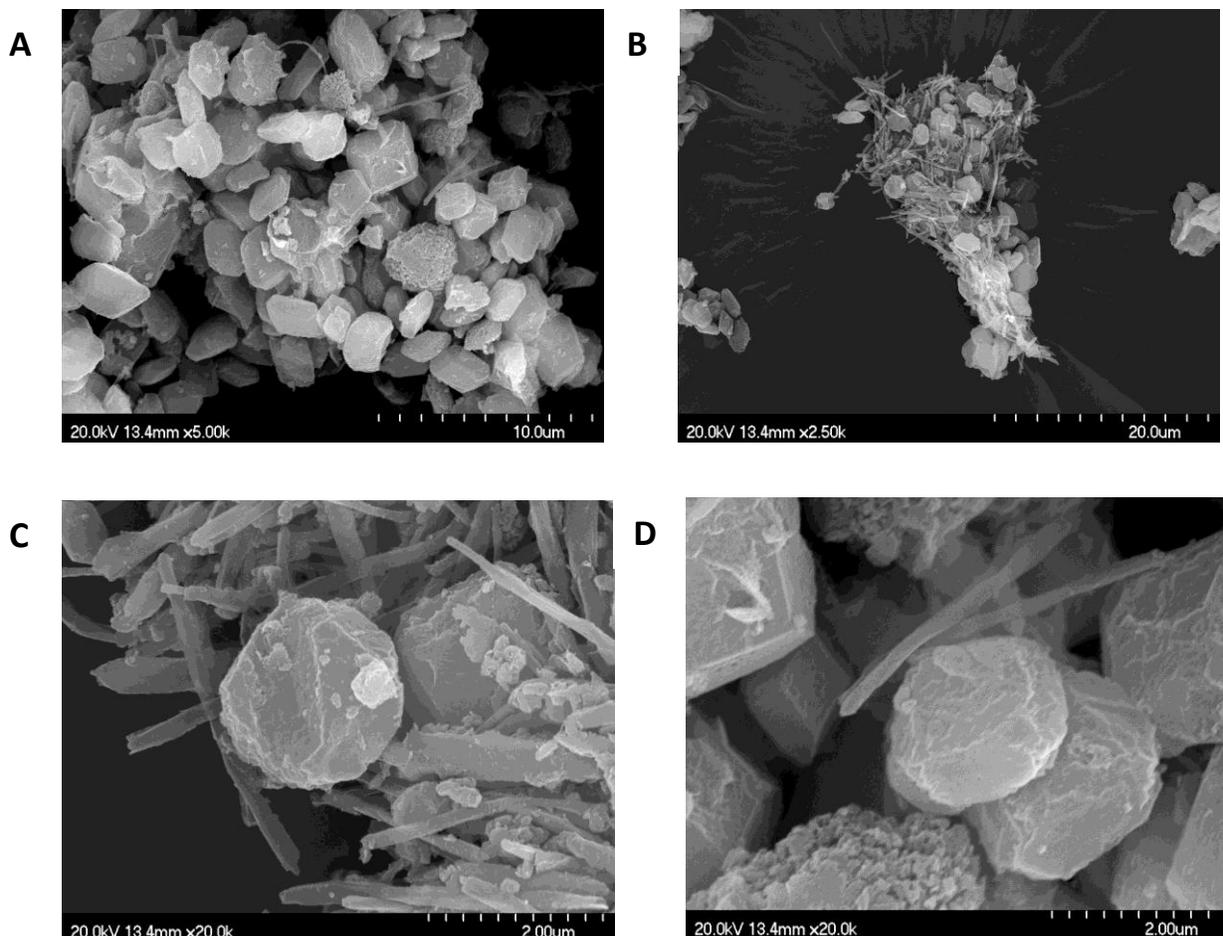


Figura 8.17. Micrografías del MIL-125(Ti) 1% MWCNT

En la figura 8.18 se puede observar claramente la morfología del material 1.5%MWCNT/MIL-125 de tipo moneda, además se observan conglomerados del MOF con los nanotubos, con lo cual es posible que la actividad fotocatalítica se vea disminuida al estar el material pobremente disperso.

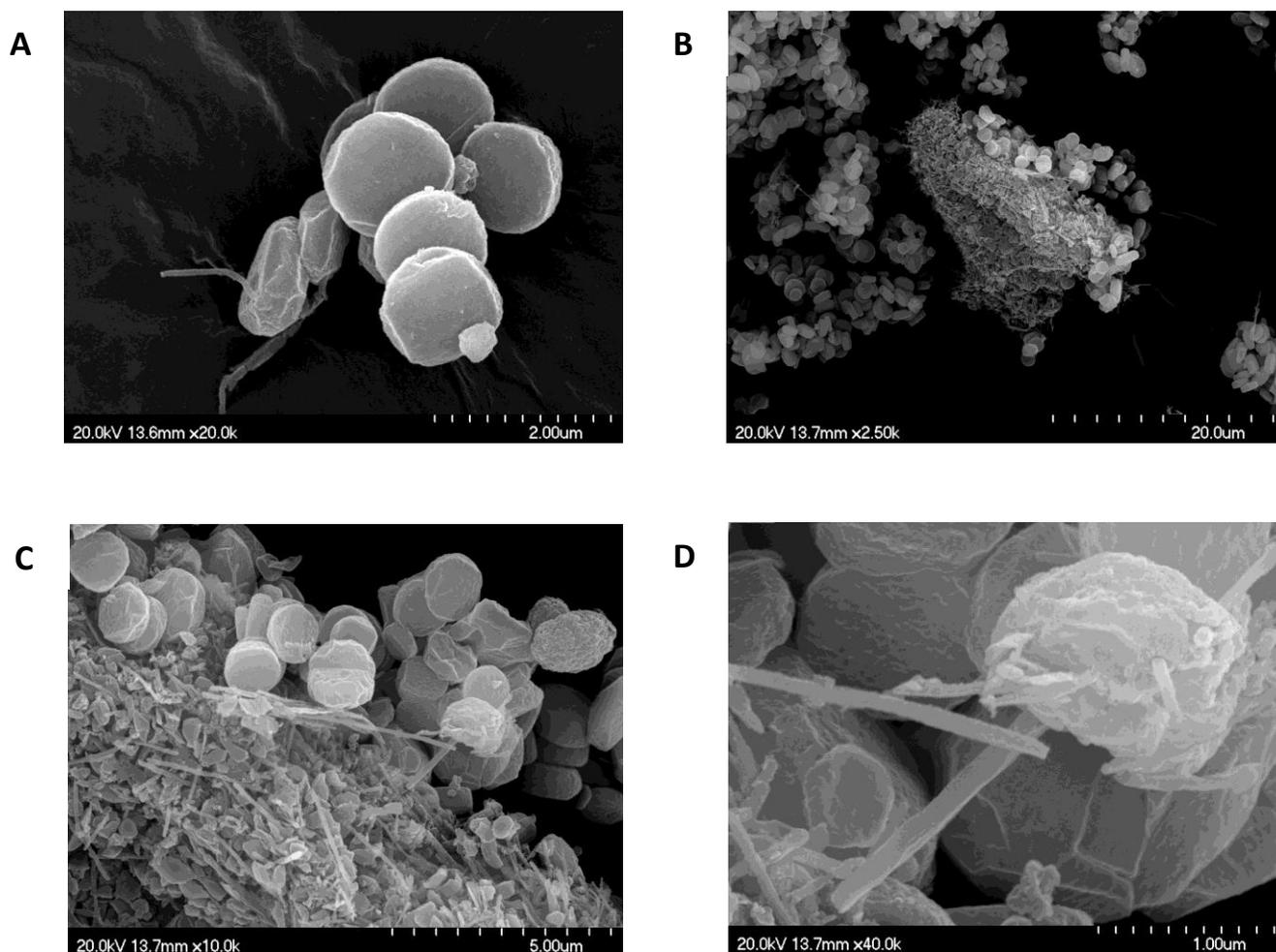


Figura 8.18. Micrografías del MIL-125 (Ti) 1.5% MWCNT

8.1.6 Adsorción de CO₂

La figura 8.19 muestra las isothermas de adsorción de CO₂ a 298 K de la serie de materiales Fe-BTC con MWCNT incorporados. Éste análisis se realizó con el fin de poder cuantificar la cantidad de CO₂ que los materiales pueden adsorber en su superficie, lo cual nos dará información importante acerca del comportamiento de los materiales en la reducción fotocatalítica, ya que a mayor capacidad de adsorción de CO₂ es más probable que resulte más eficiente el material para poder reducirlo.

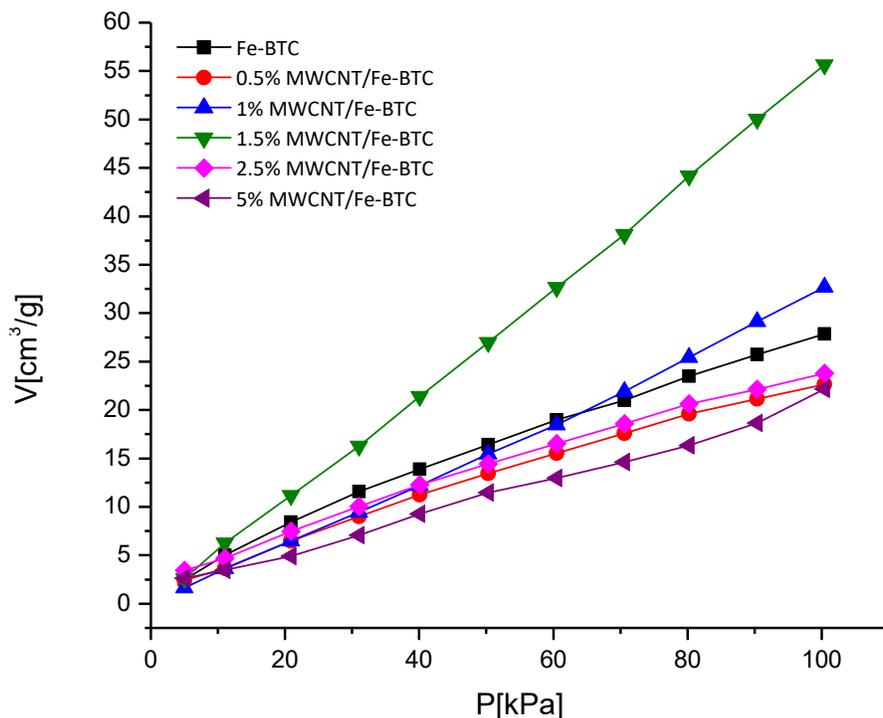


Figura 8.19. Isothermas de adsorción de CO₂ para la serie de materiales de Fe-BTC con nanotubos de carbono de pared múltiple

La figura 8.20 muestra un resumen de los valores obtenidos de las isothermas de adsorción de CO₂, en ésta podemos observar que el material que muestra mayor capacidad de adsorción con 55.63 cm³/g, fue el 1.5%MWCNT/Fe-BTC seguido del 1%MWCNT/Fe-BTC, lo cual es un buen indicio de la relación que tiene el material con el dióxido de carbono en su superficie.

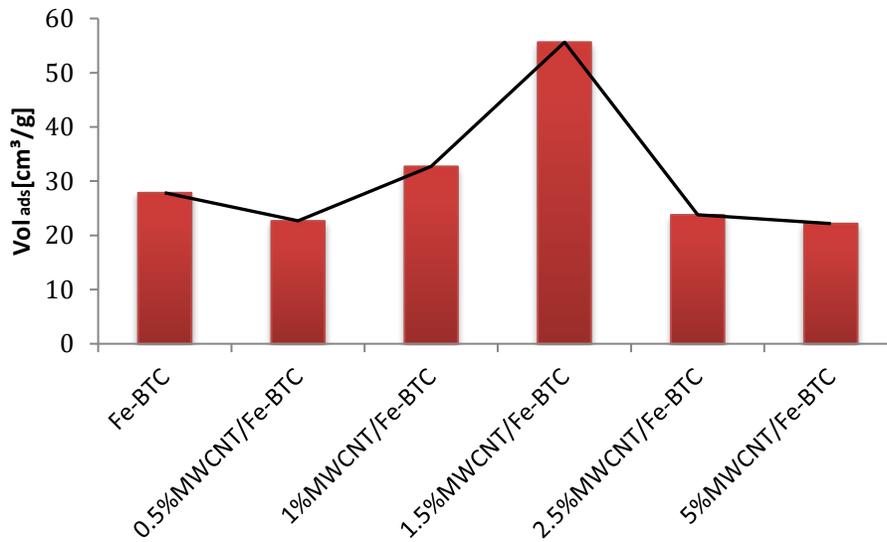


Figura 8.20. Volumen adsorbido de CO₂ para la serie de materiales Fe-BTC con MWCNT.

Las gráficas en la figura 8.21 muestran los resultados de las isotermas de adsorción de CO₂ en los materiales Fe-BTC con nanotubos de pared simple y como es que influye o no, que se hayan incorporado los SWCNT.

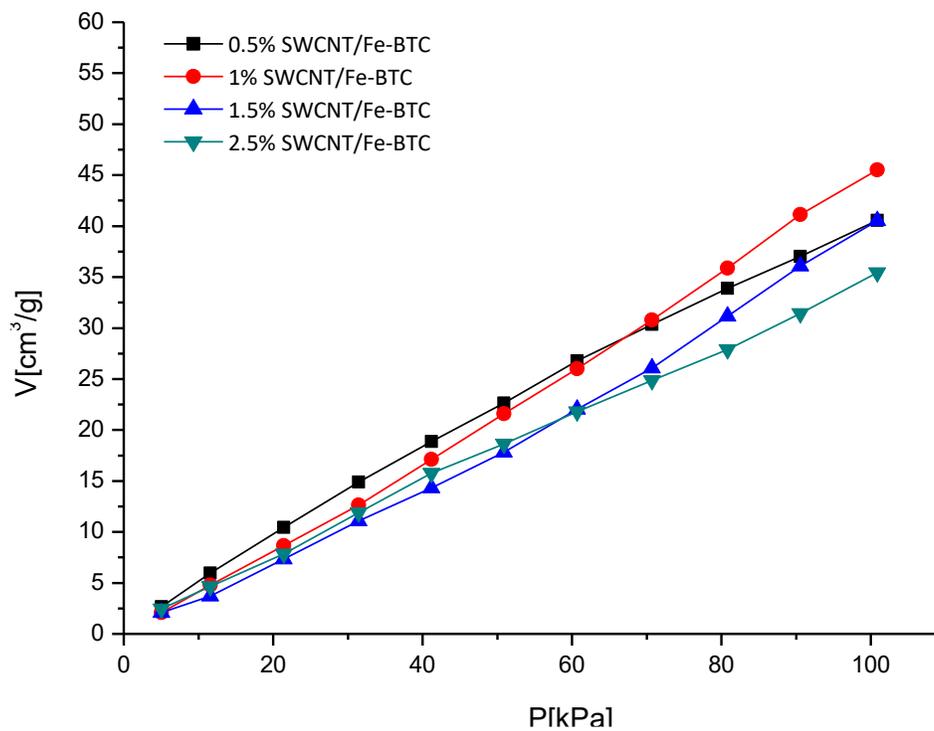


Figura 8.21. Isotermas de adsorción de CO₂ para la serie de materiales de Fe-BTC con nanotubos de carbono de pared simple

La figura 8.22 muestra los resultados de la adsorción de CO₂ en los MOF de Fe-BTC con la incorporación de SWCNT, donde se muestra como el material que presenta mayor capacidad de adsorción de CO₂ es el que contiene 1 % de SWCNT, seguido de los materiales con 0.5 y 1.5% de nanotubos de pared simple; siguiendo un poco la tendencia que habíamos visualizado en el caso de los materiales con MWCNT, aunque ciertamente estos materiales adsorben menos cantidad de CO₂ que los que contienen MWCNT ya que el material que más adsorbió apenas llegó a los 45.52 cm³/g.

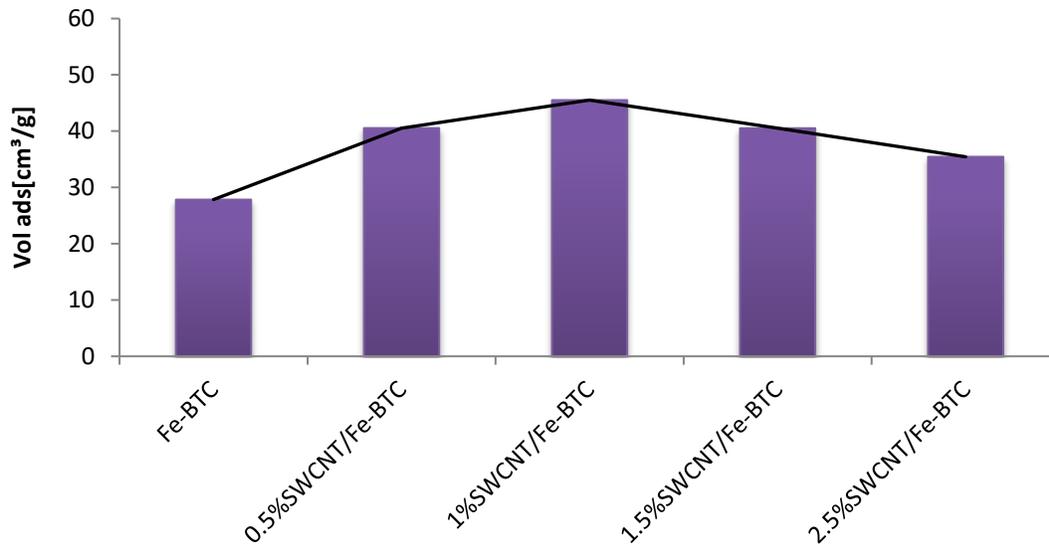


Figura 8.22. Volumen adsorbido de CO₂ para la serie de materiales Fe-BTC con MWCNT.

La figura 8.23 muestra las isotermas de adsorción de CO₂ para la serie de materiales del MOF MIL-101(Fe) con nanotubos de pared múltiple incorporados, en los que se puede observar que los nanotubos de carbono influyen en la adsorción del CO₂, siendo más evidente el aumento de la capacidad de adsorción de CO₂ en el material con 1.5% de nanotubos.

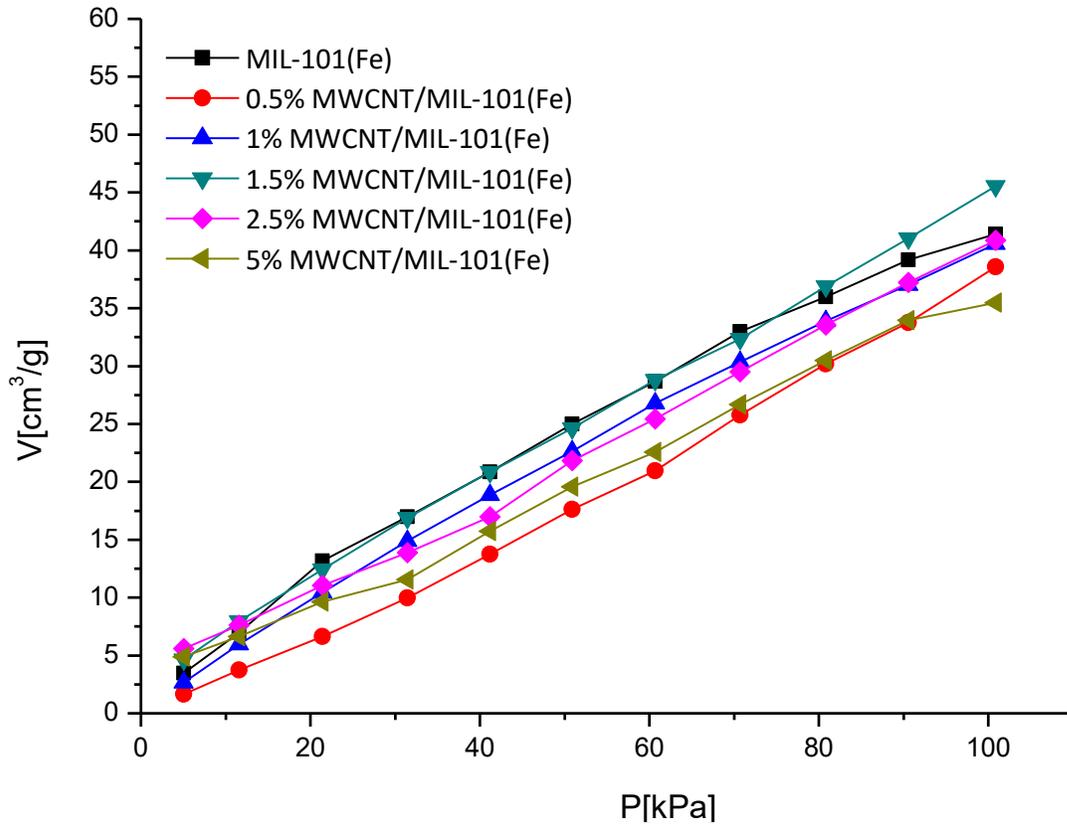


Figura 8.23. Isotermas de adsorción de CO₂ para la serie de MOFs MIL-101(Fe) con nanotubos de carbono de pared múltiple

En la figura 8.24 se puede observar un mejor comportamiento del material en los análisis de adsorción de CO₂, siendo el 1.5%MWCNT/MIL-101(Fe) con 45.55 cm³/g, seguido del MIL-101(Fe) puro.

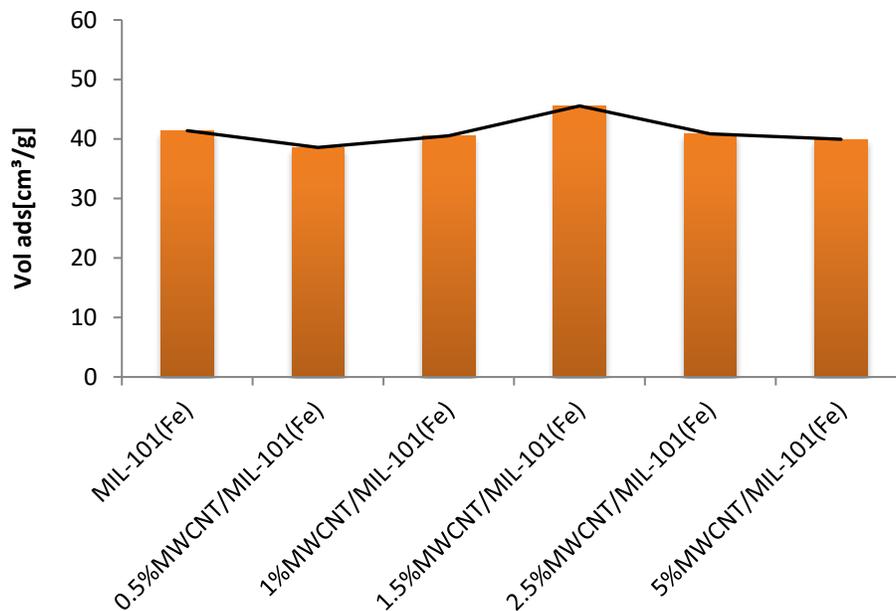


Figura 8.24. Volumen adsorbido de CO₂ para la serie de materiales MIL-101(Fe) con MWCNT.

Las isothermas de adsorción de CO₂ para los materiales con nanotubos de pared simple incorporados en el MIL-101(Fe) se muestran en la figura 8.25, en la cual a diferencia de los materiales con MWCNT, se observa un aumento en el volumen adsorbido de CO₂ conforme incrementa la cantidad de SWCNT. Esta tendencia es más visible en la figura 8.26 que muestra gráficamente el comportamiento de esta serie de materiales, mostrando con mayor capacidad de adsorción al material con 1.5% de nanotubos de pared simple con 52 cm³ de CO₂/g de catalizador.

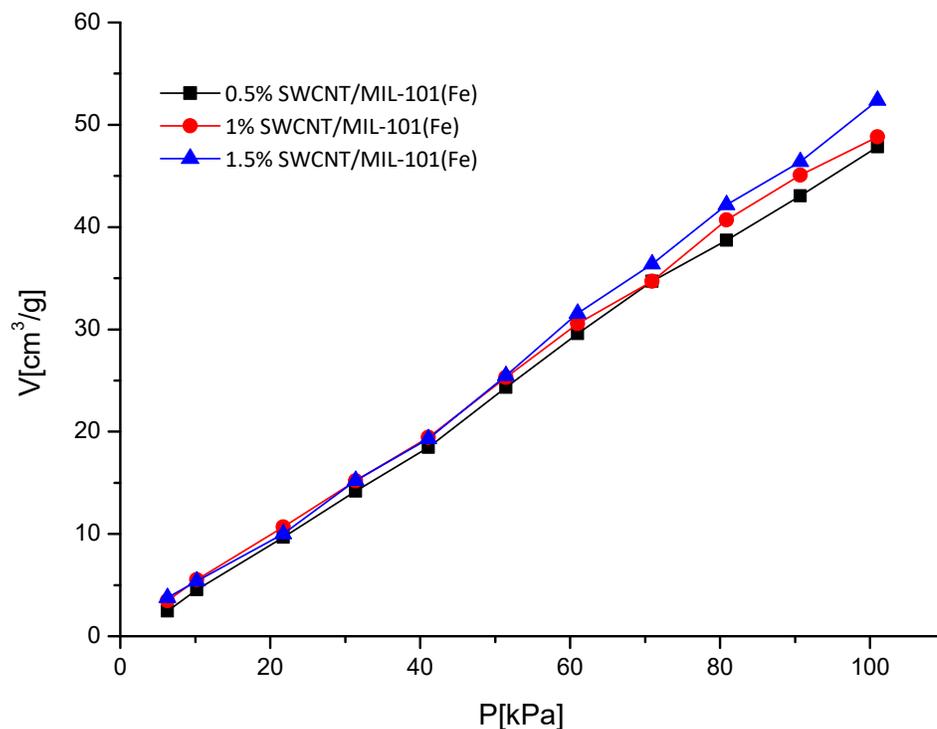


Figura 8.25. Isothermas de adsorción de CO₂ para la serie de materiales de MIL-101(Fe) con nanotubos de carbono de pared simple.

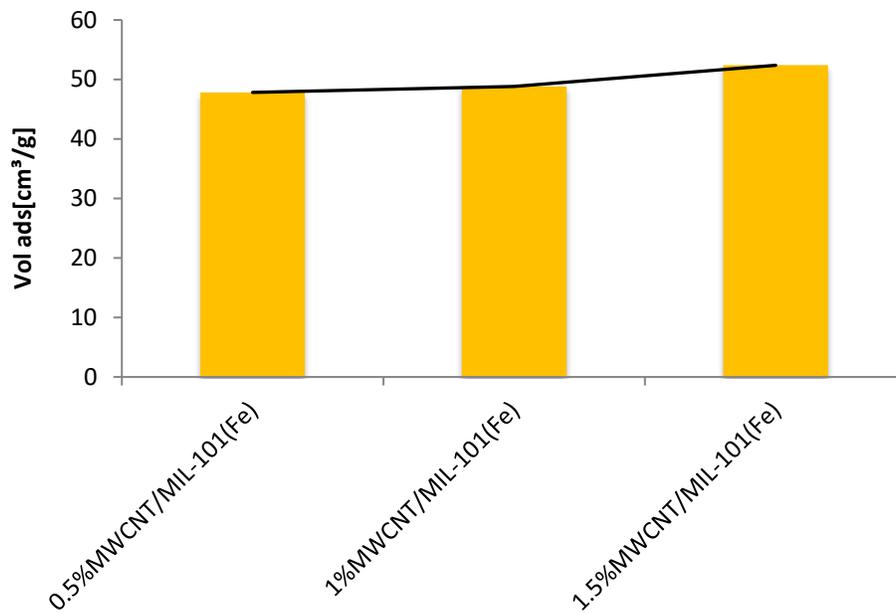


Figura 8.26. Volumen adsorbido de CO₂ para la serie de materiales MIL-101(Fe) con SWCNT

La figura 8.27 presenta las isotermas de adsorción de los MOF compósitos MIL-125(Ti) con nanotubos de carbono de pared múltiple.

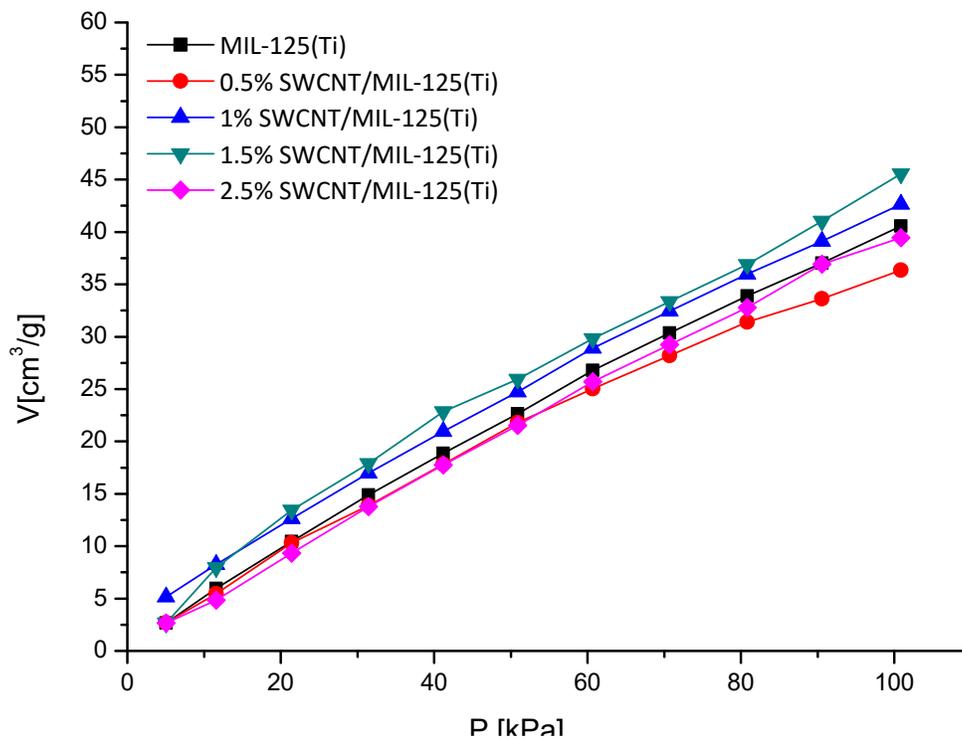


Figura 8.27. Isotermas de adsorción de CO₂ para la serie de materiales de MIL-125(Ti) con nanotubos de carbono de pared múltiple

En el resumen de los volúmenes adsorbidos de CO₂ que nos muestra la figura 8.28, podemos observar que en el caso del MIL-125(Ti) el material que mostró mayor adsorción fue el MIL-125(Ti) con 1.5%MWCNT con un valor

de $45.55 \text{ cm}^3/\text{g}$, seguido del 1%MWCNT/MIL-125(Ti) con $42.65 \text{ cm}^3/\text{g}$. En este caso se observa que la incorporación de los NTCs no afecta su capacidad de adsorción de CO_2 .

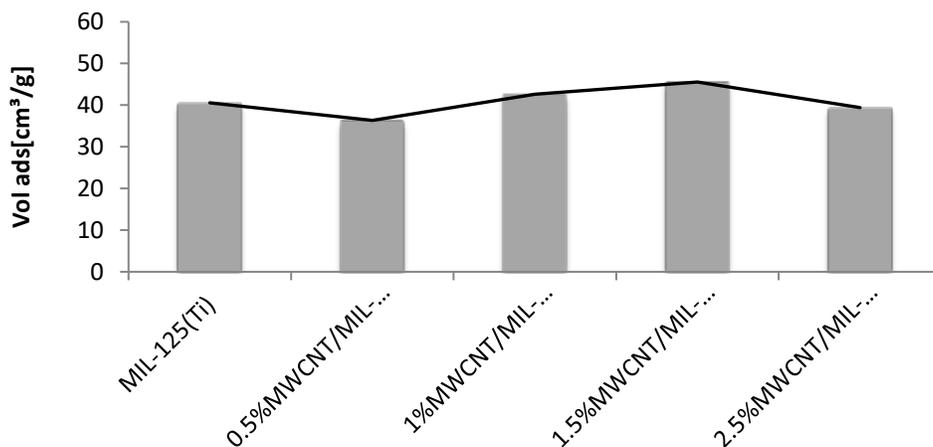


Figura 8.28. Volumen adsorbido de CO_2 para la serie de materiales MIL-125(Ti) con MWCNT.

La figura 8.29 muestra la isoterma de adsorción para el 1%SWCNT/MIL125 (Ti), para este material no se obtuvieron valores similares a los anteriores, es más pequeño que el observado para el M-125(Ti), el cual lo atribuimos a una mala dispersión de los nanotubos o a una posible oclusión de los poros del material con los solventes que se usaron para su síntesis.

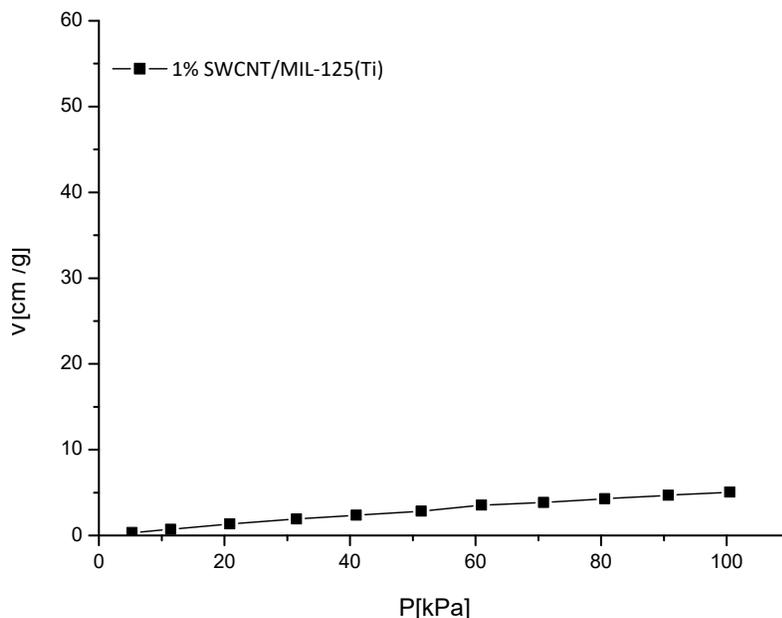


Figura 8.29. Isotermas de adsorción de CO_2 para la serie de materiales de MIL-125(Ti) con nanotubos de carbono de pared simple

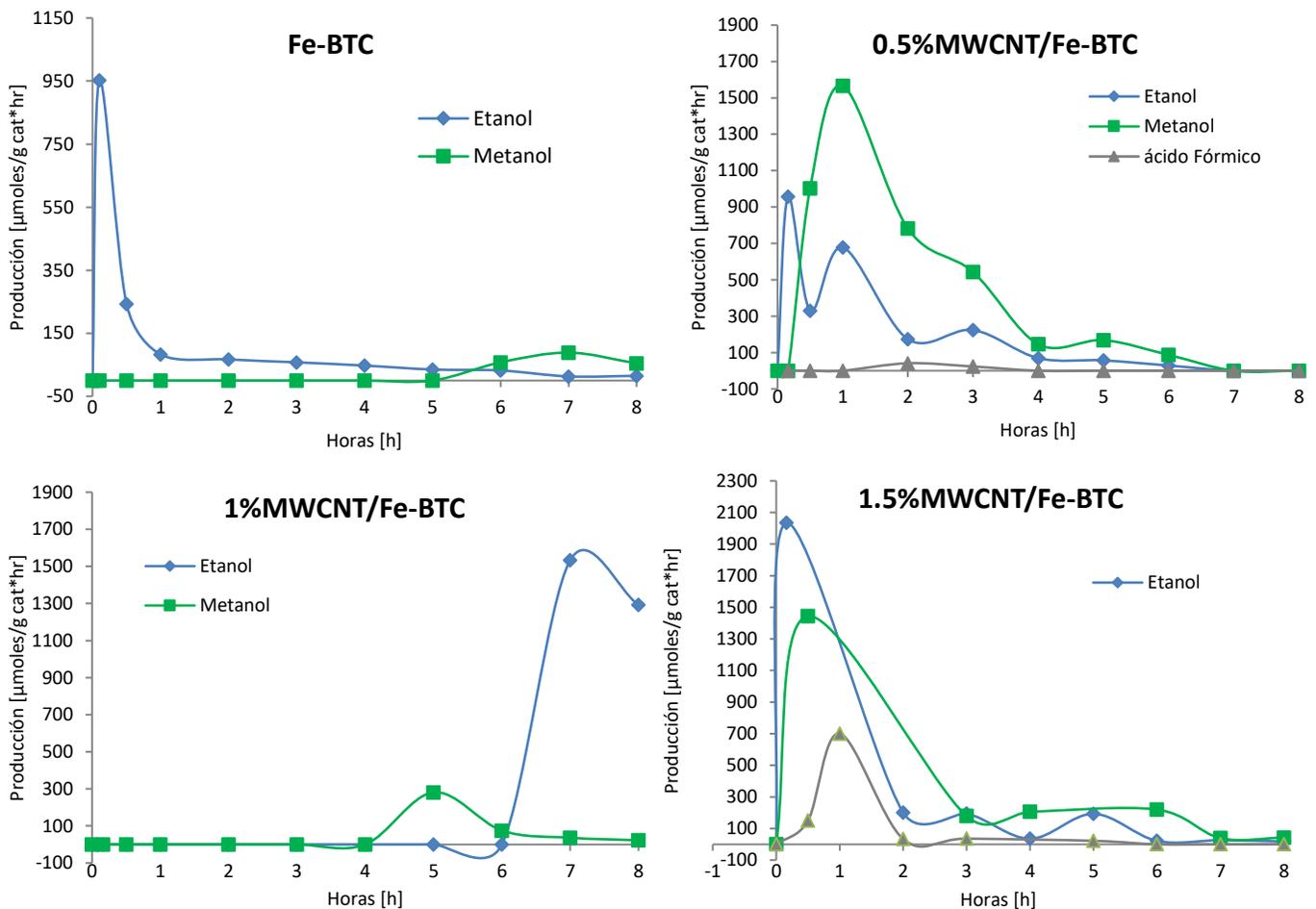
8.2 Resultados de la reducción fotocatalítica de CO₂ de los materiales sintetizados por el método hidrotermal/solvotermal.

8.2.1 Sistema de evaluación por lotes (Batch) en luz Visible

A continuación se muestran los resultados de la evaluación catalítica de los materiales, usando luz visible como fuente de irradiación y agua como agente oxidante.

Antes de realizar la evaluación de los materiales, éstos fueron desgacificados a una temperatura de 150 °C durante 16 horas con flujo de nitrógeno; lo anterior con la finalidad de limpiar los poros que estuviesen posiblemente ocluidos por agua o solventes que se usaron durante la síntesis.

Las gráficas en la figura 8.30 muestran la actividad de los materiales MOF Fe-BTC con y sin nanotubos de carbono de pared múltiple. En estas figuras es posible visualizar como todos los materiales presentaron actividad catalítica, siendo el Fe-BTC con 1 y 1.5 % de nanotubos de pared múltiple incorporados, los que mostraron mayores valores en cuanto a producción de metanol, que es el combustible deseado.



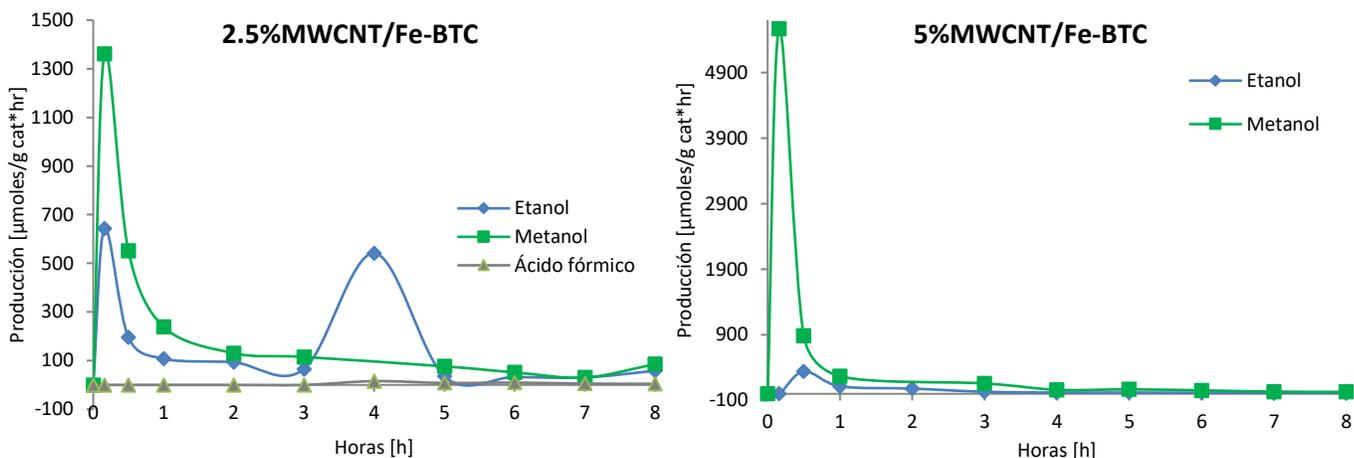


Figura 8.30. Resultado de la fotorreducción de CO_2 para los materiales compósitos con nanotubos de carbono de pared múltiple incorporados en el MOF Fe-BTC.

En la figura 8.31 se muestra un resumen de los valores máximos de los productos obtenidos de la reacción de fotorreducción de CO_2 para la serie de materiales Fe-BTC con y sin nanotubos de carbono de pared múltiple.

De acuerdo a los valores mostrados en la figura 8.31, podemos observar cómo el material con mayor producción hacia metanol es el 0.5%MWCNT/Fe-BTC con 1566 μmoles/gramo de catalizador*hora, seguido del 1.5%MWCNT/Fe-BTC con 1440 μmoles/gramo de catalizador*hora, siendo ambas superiores al Fe-BTC. Mientras el material compósito 1%MWCNT/Fe-BTC presenta elevada producción hacia etanol que el obtenido en el Fe-BTC; con esto podemos observar la influencia de los nanotubos de carbono en los resultados de la actividad catalítica, reflejándose en un aumento en la producción de combustibles en los materiales compósitos, respecto del Fe-BTC puro.

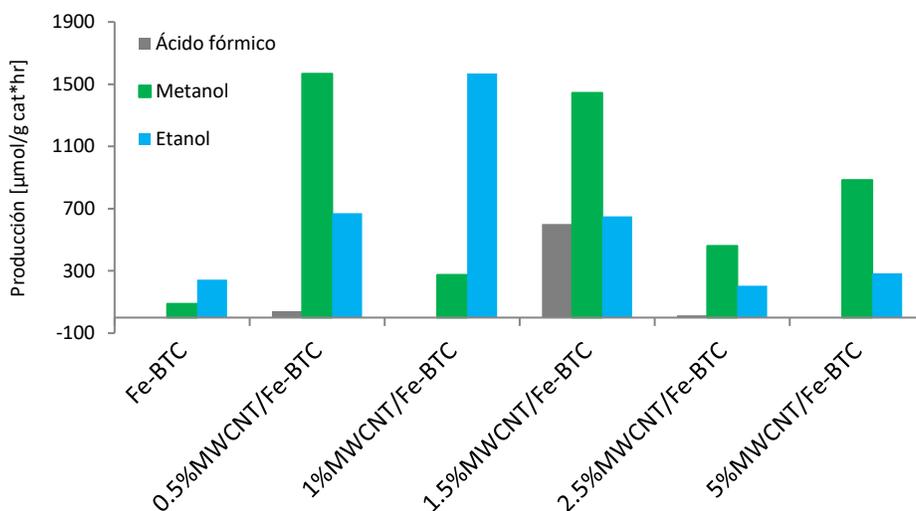


Figura 8.31. Valores máximos de producción de combustibles en la fotorreducción de CO_2 para los materiales compósitos con nanotubos de carbono de pared múltiple incorporados en el MOF Fe-BTC.

En cuanto a los materiales compósitos con nanotubos de carbono de pared simple (figura 8.32), el material con mayor producción de metanol y etanol, combustibles que principalmente se requiere producir, es el 1.5%SWCNT/Fe-BTC, es interesante remarcar que su principal producción se centra en las horas iniciales de la reacción.

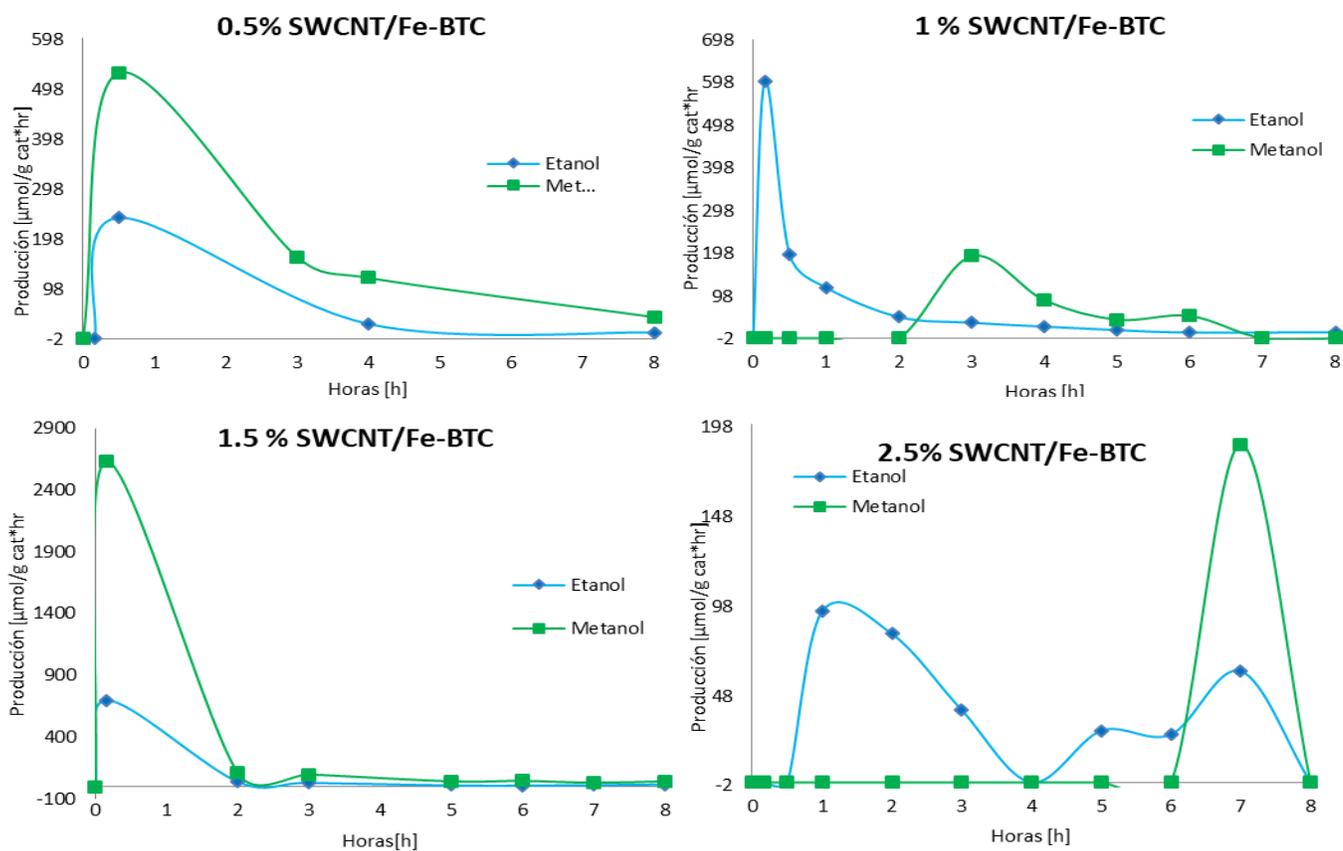


Figura 8.32. Resultado de la fotorreducción de CO_2 para los materiales compósitos con nanotubos de carbono de pared múltiple incorporados en el MOF Fe-BTC.

En la figura 8.33 se aprecian los valores máximos de producción de cada uno de los productos formados para cada material compósito con nanotubos de carbono de pared simple, que como en el caso de los materiales con nanotubos de pared múltiple, el otro material con buena producción de combustibles, es el material con 1.5% de nanotubos de pared simple, haciendo notar nuevamente que si existe una mejora en cuanto a la actividad de los fotocatalizadores comparándolos con el material puro.

Si comparamos los materiales con 1.5% de NTCs de ambos nanotubos se puede observar que el material basado en SWCNT es selectivo hacia la formación de metanol.

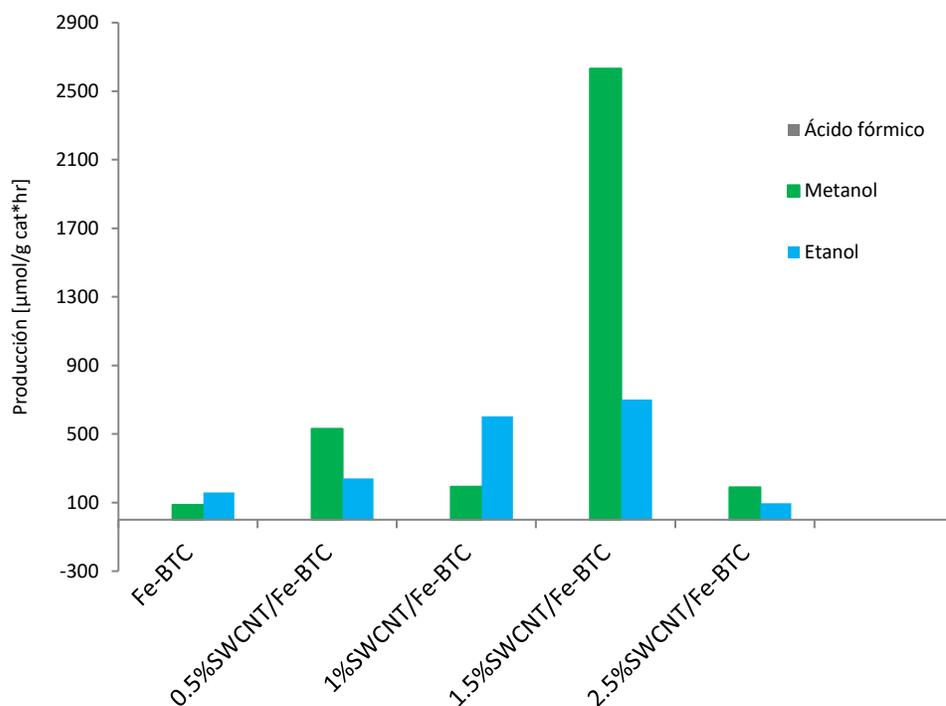
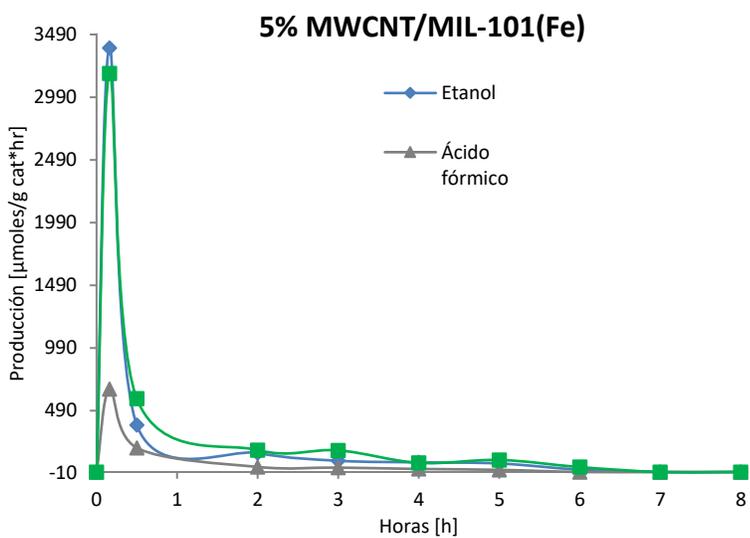
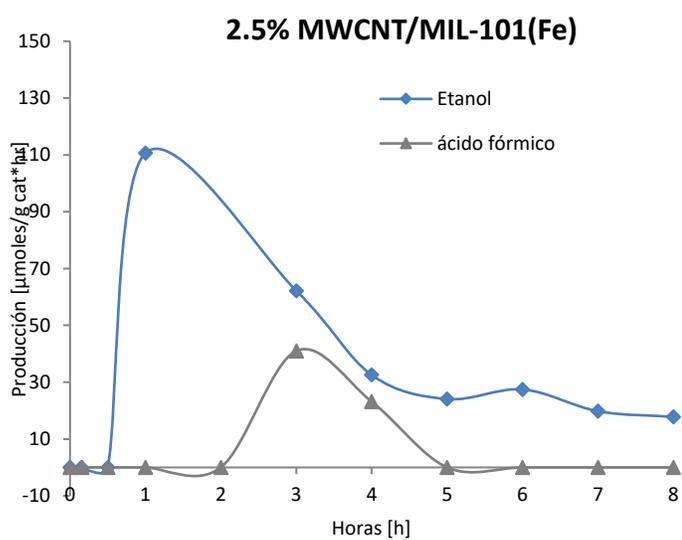
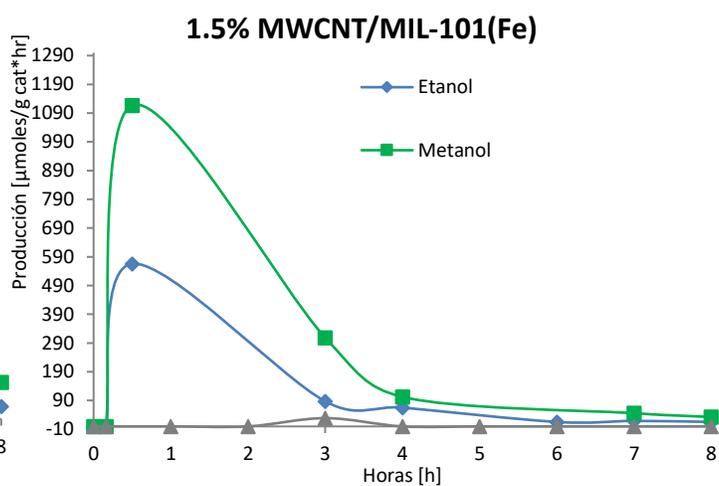
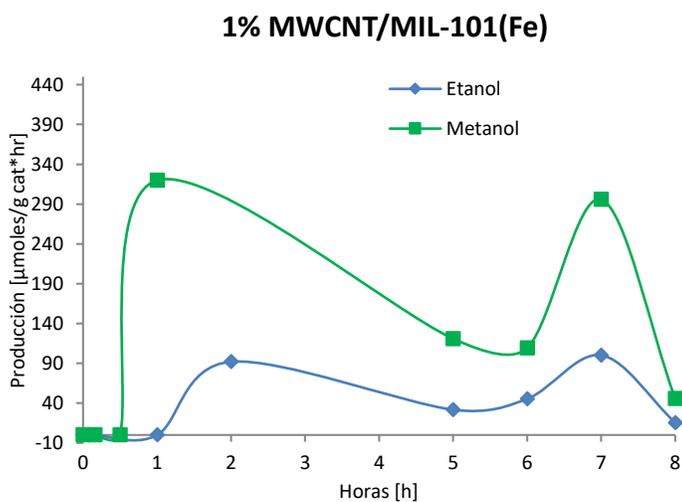
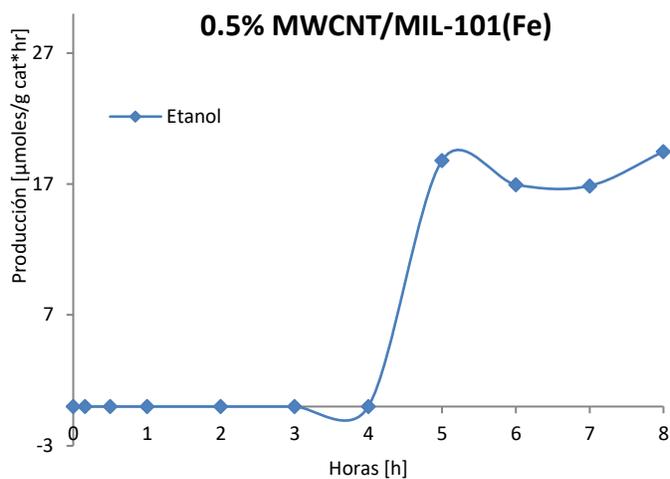
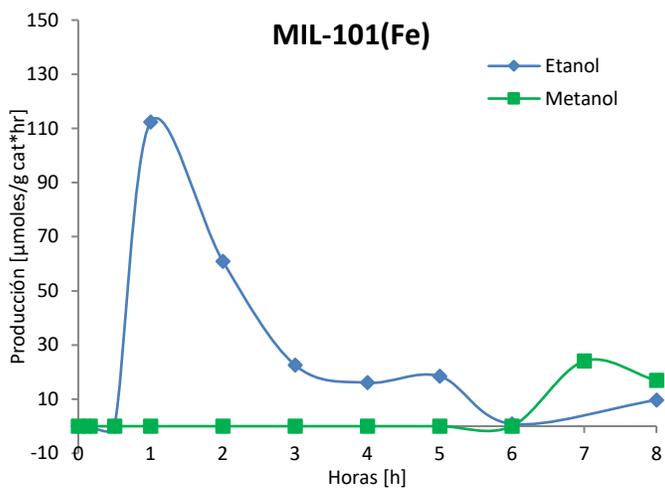


Figura 8.33. Valores máximos de producción de combustibles en la fotorreducción de CO_2 para los materiales compósitos con nanotubos de carbono de pared simple incorporados en el MOF Fe-BTC.

En el caso de los materiales MOF del tipo MIL-101 (Fe) con nanotubos de pared múltiple (figuras 8.34 y 8.35), la mayor producción se observa hacia los combustibles como etanol y principalmente hacia el metanol. Además, de igual modo que en el caso de los Fe-BTC, esta mayor producción se mostró en los materiales con 1 y 1.5% de nanotubos incorporados, dando valores de 319 y 1000 $\mu\text{moles}/\text{gramo}_{\text{catalizador}} \cdot \text{hora}$, respectivamente. Además, la producción se mantiene a lo largo de las 8 horas de reacción a diferencia del material con 5% de nanotubos de carbono, que mostró valores elevados de producción hacia metanol solo al inicio de la reacción, decayendo sin recuperarse durante el tiempo restante.

Para los materiales de la serie MIL-101(Fe) con SWCNT (figura 8.36), el material con mayor producción de biocombustibles es el 1%SWCNT/MIL-101(Fe), produciendo principalmente metanol con una producción de 3180 $\mu\text{moles}/\text{gramo}_{\text{catalizador}} \cdot \text{hora}$, seguido del 1.5%SWCNT/MIL-101(Fe) con 1954 $\mu\text{moles}/\text{gramo}_{\text{catalizador}} \cdot \text{hora}$, es importante mencionar que el segundo material tuvo mayor estabilidad durante las 8 horas de reacción.



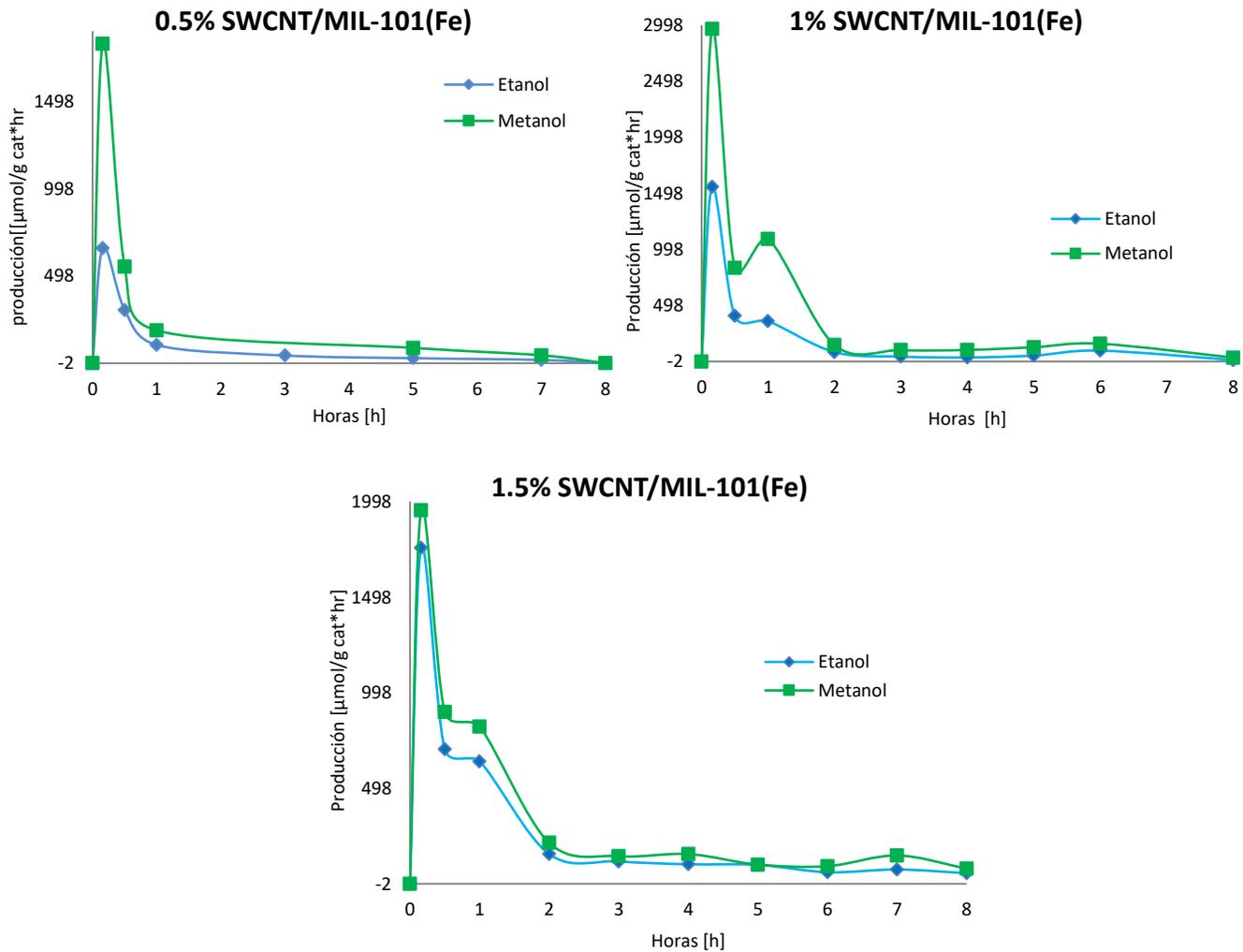


Figura 8.34. Resultado de la fotorreducción de CO_2 para los materiales compósitos con nanotubos de carbono incorporados en el MOF MIL-101(Fe).

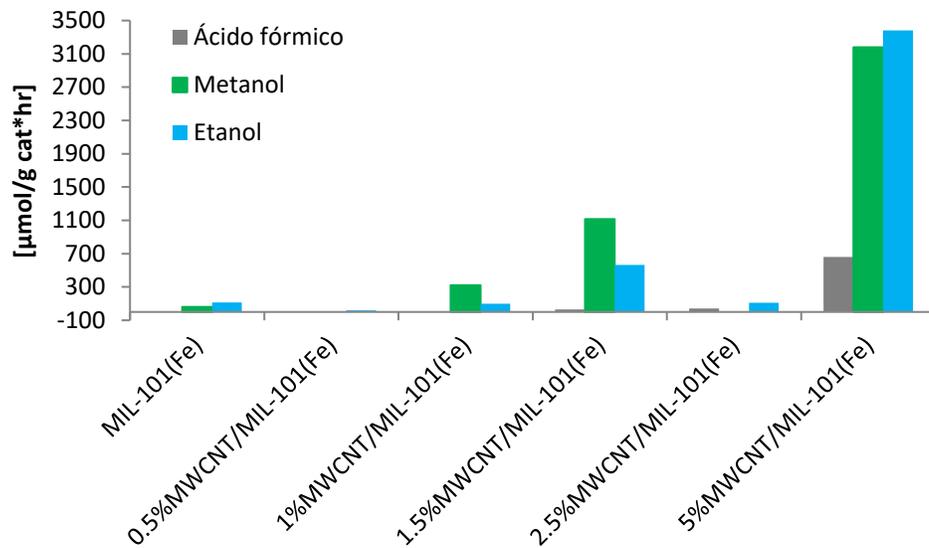


Figura 8.35. Producción máxima de combustibles en la fotorreducción de CO_2 para los materiales compósitos con nanotubos de carbono de pared múltiple incorporados en el MOF MIL-101(Fe).

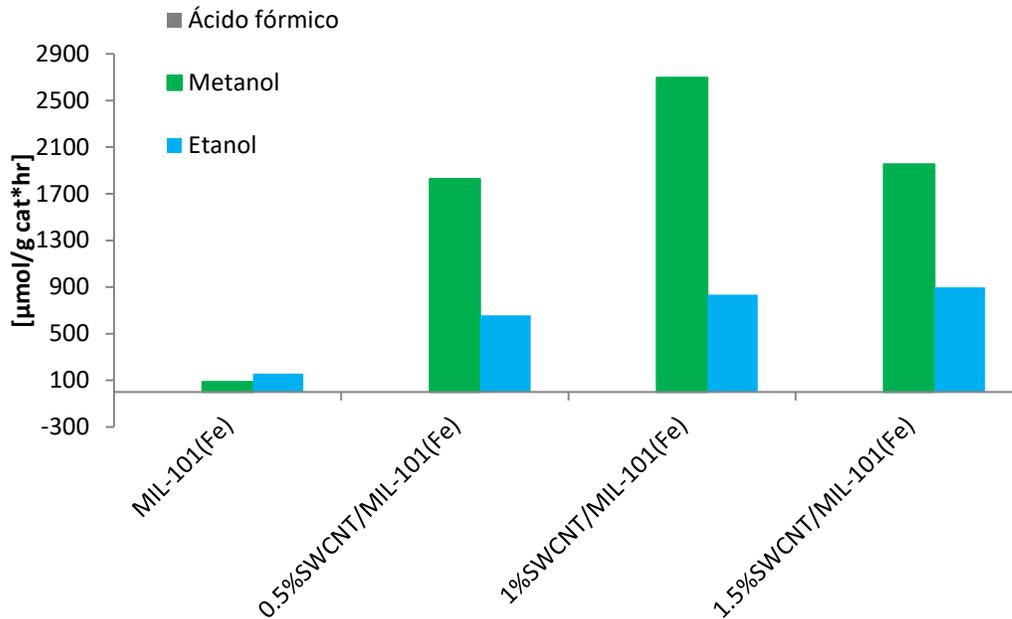


Figura 8.36. Producción máxima de combustibles en la fotorreducción de CO_2 para los materiales compósitos con nanotubos de carbono de pared simple incorporados en el MOF MIL-101(Fe).

En cuanto a los resultados obtenidos de la evaluación en los materiales compósitos MOF MIL-125(Ti) (Figura 8.37 y 8.38) con nanotubos de pared múltiple, encontramos que la mayor producción hacia metanol se observa en el material con 1% de MWCNT. Como en casos anteriores, la actividad es buena en los primeros minutos de la reacción y posteriormente decae completamente; no así, en el caso de los materiales con 1.5% y 2.5% de nanotubos de pared múltiple, que se mantienen, siendo el material con 2.5% de MWCNT el que presentan mayor producción hacia metanol con $391 \mu\text{moles/g}_{\text{cat}}\cdot\text{hora}$. En cuanto a la producción de etanol el material que mostró mayor cantidad fue el que está compuesto con 1 y 1.5% de MWCNT; sin embargo, el que resulta más estable en cuanto a las horas de reacción se refiere, es el de 2.5%MWCNT.

El MIL-125 con 1% de SWCNT fue el único material de la serie que se logró sintetizar con nanotubos de pared simple debido a la dificultad del material para su síntesis, ya que los nanotubos no se dispersaban con facilidad y se dificultaba su incorporación en el material. En cuanto a su actividad en la fotorreducción del CO_2 mostró 398 y $262 \mu\text{moles/g}_{\text{cat}}\cdot\text{hora}$ de metanol y etanol respectivamente, encontrándose como un buen catalizador; además, se mantuvo muy estable a lo largo del tiempo de la reacción, como es posible apreciar en la figura 8.37.

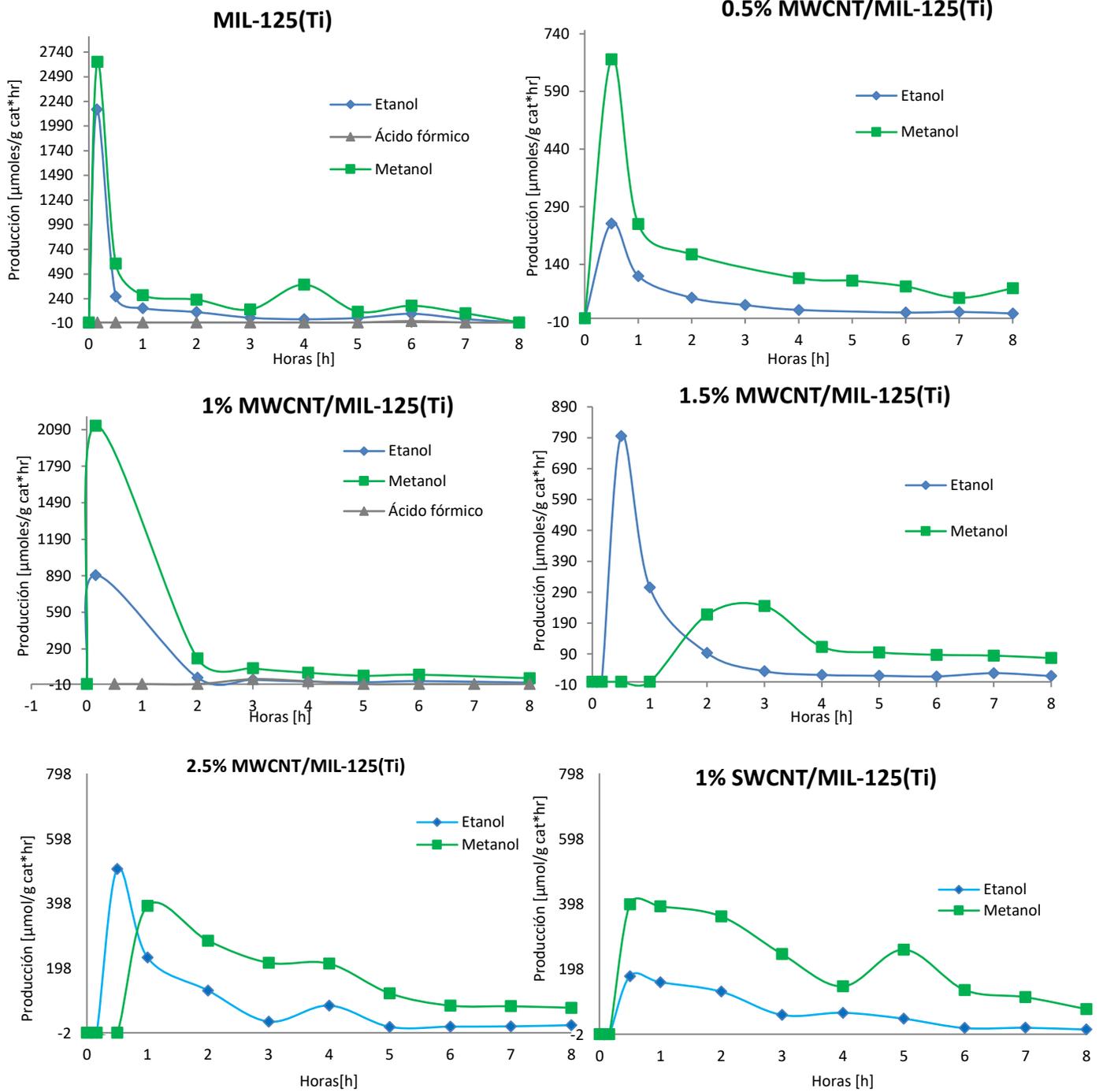


Figura 8.37. Resultado de la fotorreducción de CO_2 para los materiales compósitos con nanotubos de carbono incorporados en el MOF MIL-125(Ti).

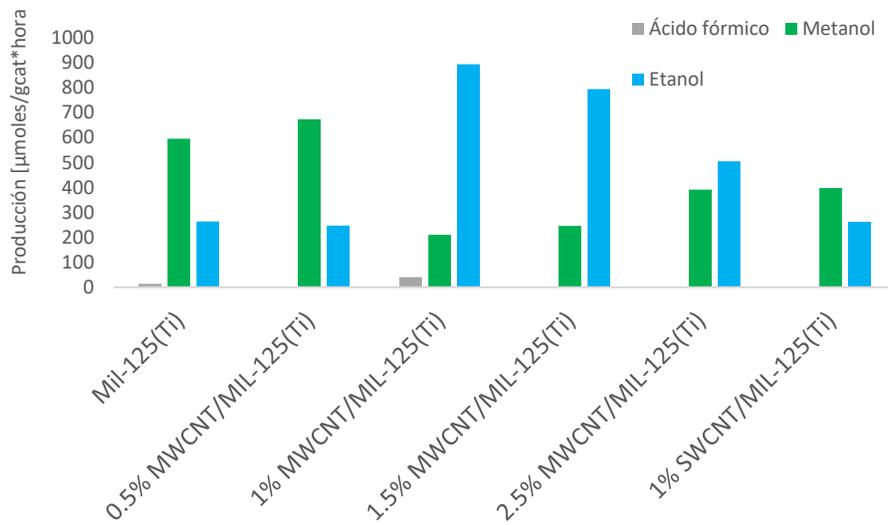
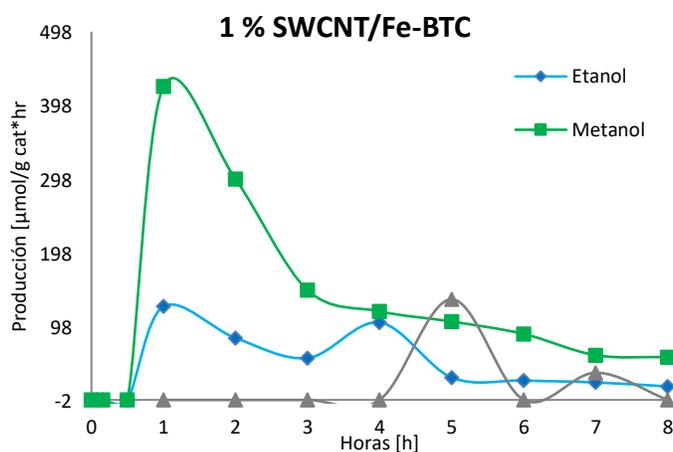
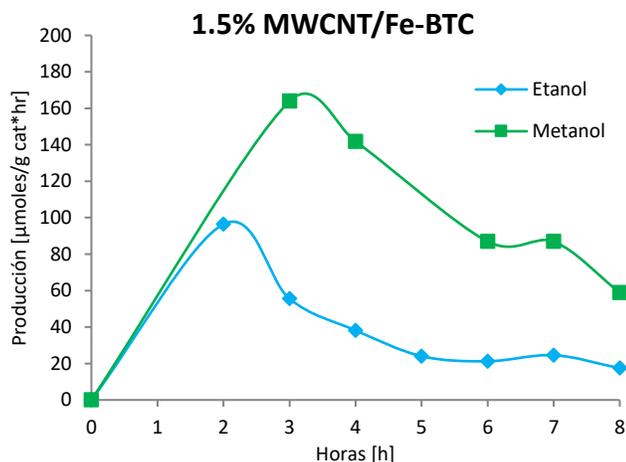
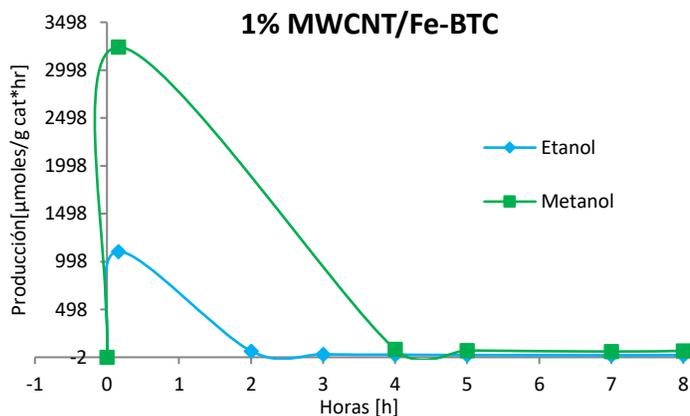
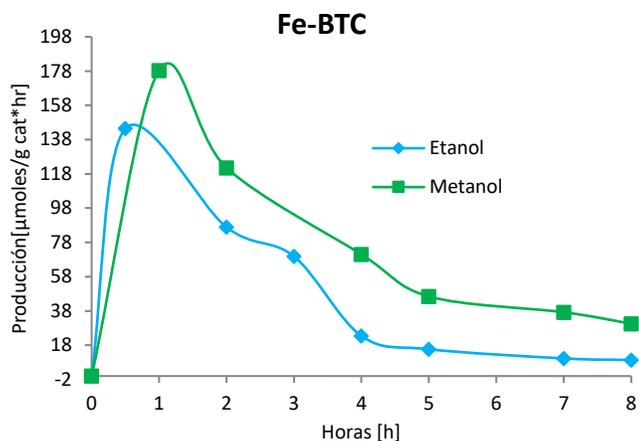


Figura 8.38. Producción máxima de combustibles en la fotorreducción de CO₂ para los materiales compósitos con nanotubos de carbono de pared simple incorporados en el MOF MIL-125 (Ti).

8.3.2 Evaluación fotocatalítica usando el sistema por lotes (Batch) y luz Ultravioleta

En la evaluación de los materiales usando luz ultravioleta (figuras 8.39 y 8.40) de la serie Fe-BTC con nanotubos de pared simple y múltiple, todos los materiales muestran selectividad hacia metanol y etanol, siendo el material compuesto con 1% de MWCNT el que observa mayor selectividad hacia ambos productos. Como en otros casos, los materiales al inicio de la reacción muestran ser estables como el caso del material 1.5% de MWCNT y los de 1 y 1.5% SWCNT, siendo el material 1% SWCNT el que presenta la mayor producción hacia metanol, además este muestra producción hacia ácido fórmico.



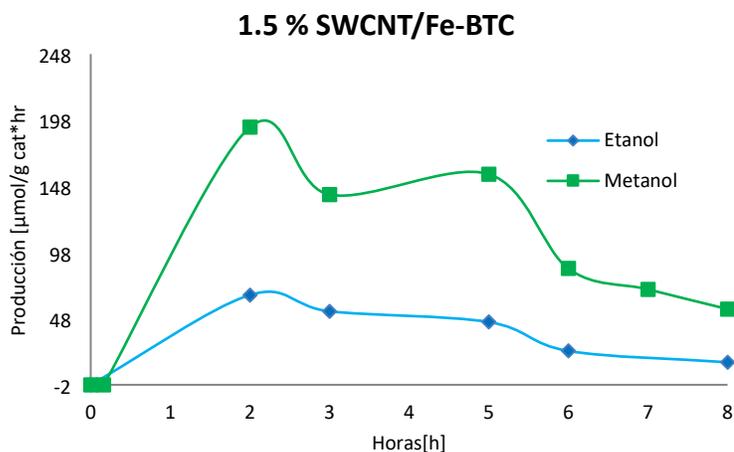


Figura 8.39. Resultado de fotorreducción de CO_2 para los materiales compósitos con nanotubos de carbono incorporados en el MOF Fe-BTC usando luz en el rango Ultravioleta

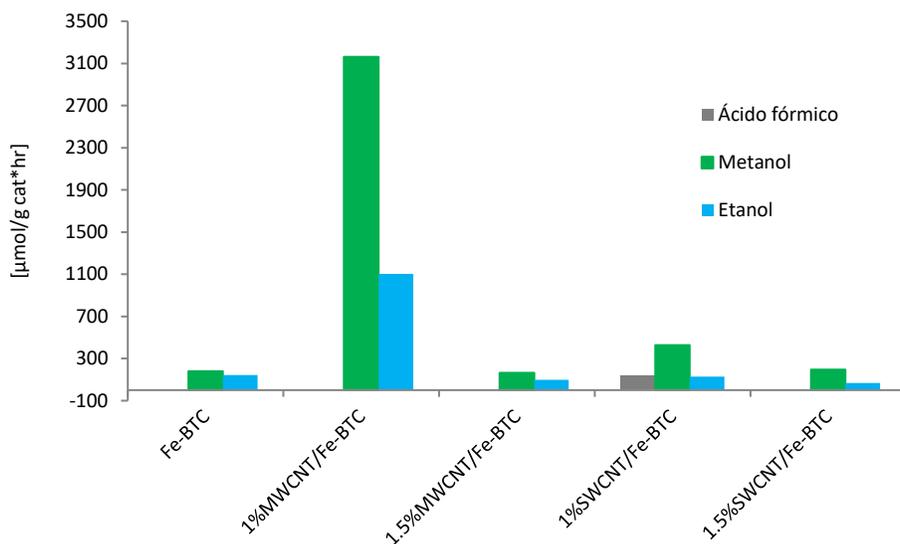


Figura 8.40. Producción máxima de combustibles en la fotorreducción de CO_2 aplicando luz ultravioleta para los materiales compósitos con nanotubos de carbono de pared simple y múltiple en el MOF Fe-BTC.

En la evaluación de los materiales de la serie MIL-101(Fe) (Figuras 8.41 y 8.42) con nanotubos de pared simple y múltiple, encontramos mayor selectividad hacia la formación de metanol, siendo la muestra 1.5% de SWCNT la que presenta mayor producción. En este caso los materiales 1.5% MWCNT y 1%SWCNT resultan ser los más estables en cuanto a producción, en especial para el etanol; para el caso del metanol, el mejor material es el de 1%SWCNT que durante las 8 horas de reacción se mantuvo muy estable.

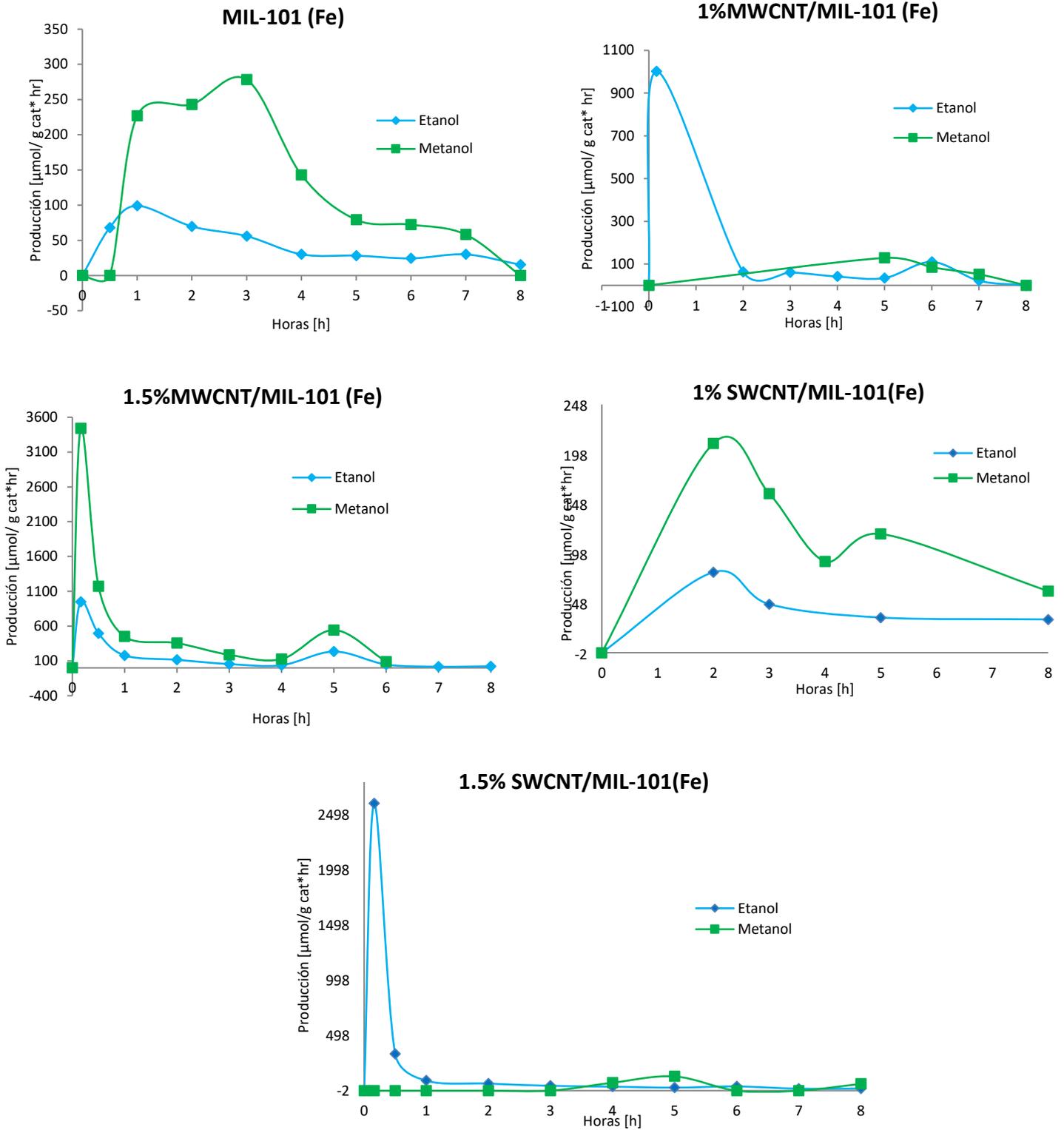


Figura 8.41. Resultado de fotorreducción de CO_2 para los materiales compósitos con nanotubos de carbono incorporados en el MOF Fe MIL-101(Fe) usando luz en la región Ultravioleta

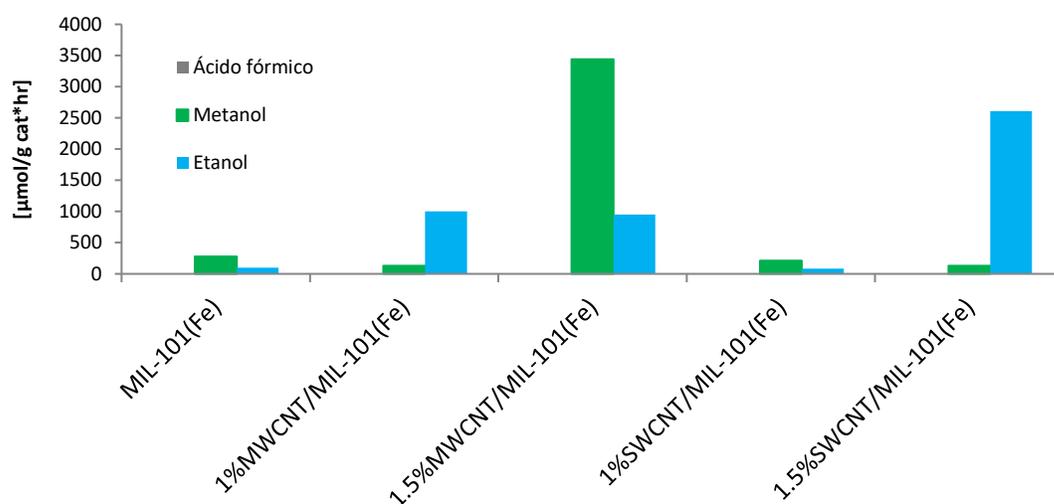
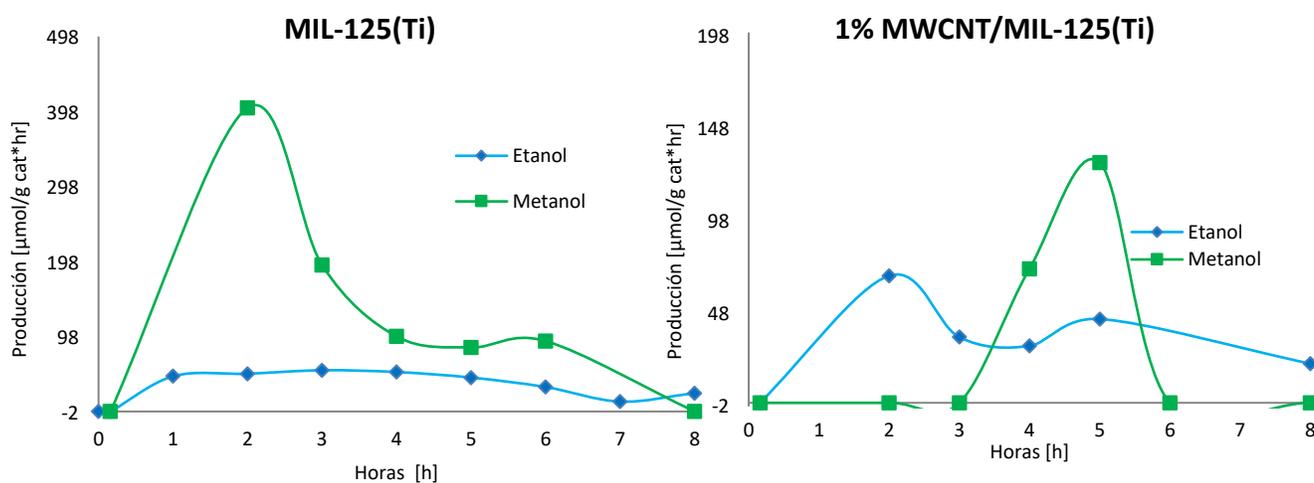


Figura 8.42. Producción máxima de combustibles en la fotorreducción de CO_2 aplicando luz ultravioleta para los materiales compósitos con nanotubos de carbono de pared simple y múltiple incorporados en el MOF MIL-101(Fe)

En la evaluación de los materiales MOF Mil-125(Ti) con nanotubos de pared múltiple y simple (Figura 8.43 y 8.44), el que muestra mayor actividad es el 1.5% de MWCNT, mostrando mayor selectividad hacia etanol. Sin embargo, el material 1%SWCNT/MIL-125(Ti) presenta mayor estabilidad durante todo el tiempo de reacción.



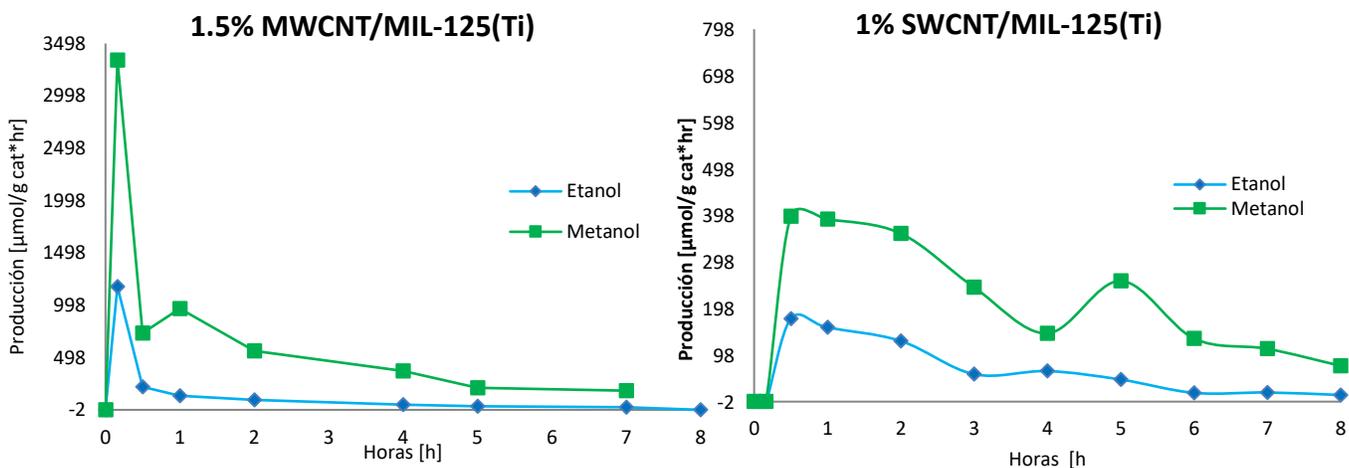


Figura 8.43. Resultado de fotorreducción de CO₂ para los materiales compósitos con nanotubos de carbono incorporados en el MOF Fe MIL-125(Ti) usando luz en la región Ultravioleta

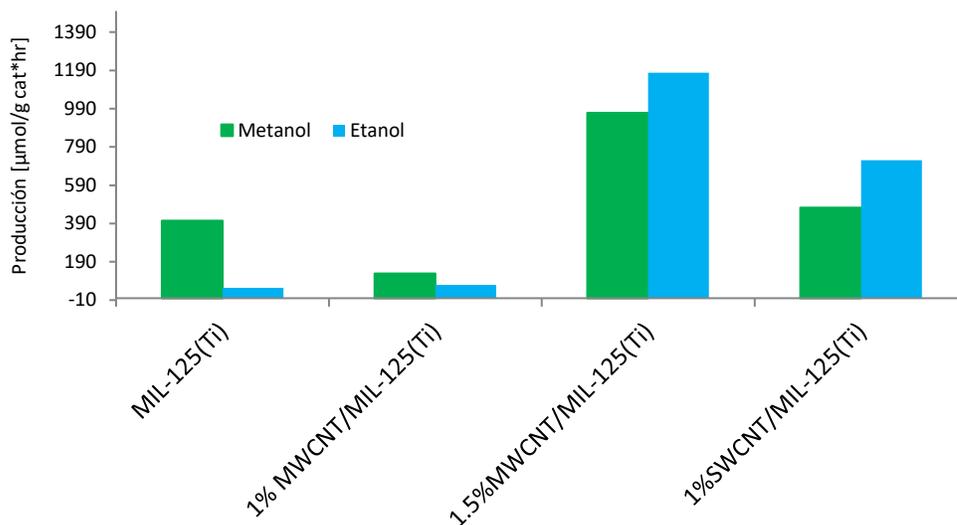


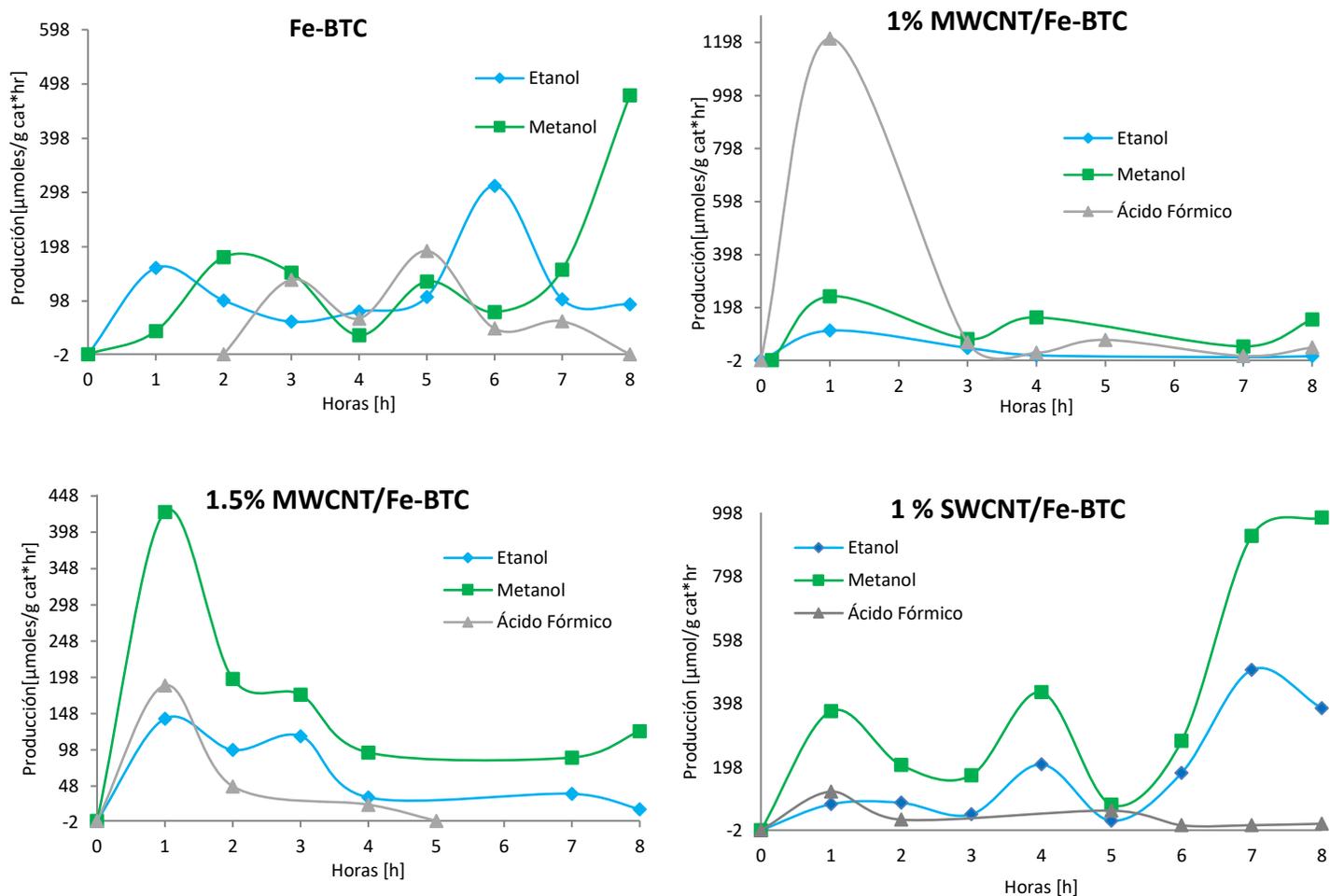
Figura 8.44. Producción máxima de combustibles en la fotorreducción de CO₂ aplicando luz ultravioleta para los materiales compósitos con nanotubos de carbono de pared múltiple y simple incorporados en el MOF MIL-125(Ti).

8.2.3 Sistema de evaluación continuo usando luz Visible

A continuación se presentan los resultados de la evaluación fotocatalítica en el sistema continuo, usando los materiales sintetizados por el método solvotermal/hidrotermal de las tres series que mostraron los mejores resultados en la actividad catalítica en el sistema batch.

En la Figura 8.45 se muestran los resultados obtenidos para los materiales de la serie de Fe-BTC. En este caso se observa una mayor producción hacia el ácido fórmico comparado con los resultados de estos mismos materiales en el sistema batch. Además, los materiales son selectivos hacia la formación de metanol, sin embargo en menor proporción a lo obtenido en el sistema batch.

En general los materiales mostraron actividad, siendo el 1%SWCNT/Fe-BTC (Figuras 8.45 y 8.46), el que muestra la mayor producción hacia metanol y etanol, con una gran diferencia en cuanto a los valores observados para el Fe-BTC; por lo cual, consideramos como una buena decisión la adición de los NTC ya que con ello se está evitando la recombinación de portadores de carga aumentando así la actividad fotocatalítica.



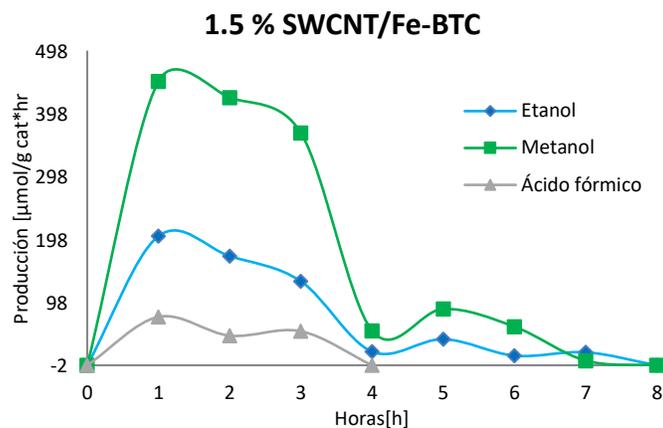


Figura 8.45. Resultado de fotorreducción de CO₂ para los materiales compósitos con nanotubos de carbono incorporados en el MOF Fe-BTC usando luz Visible

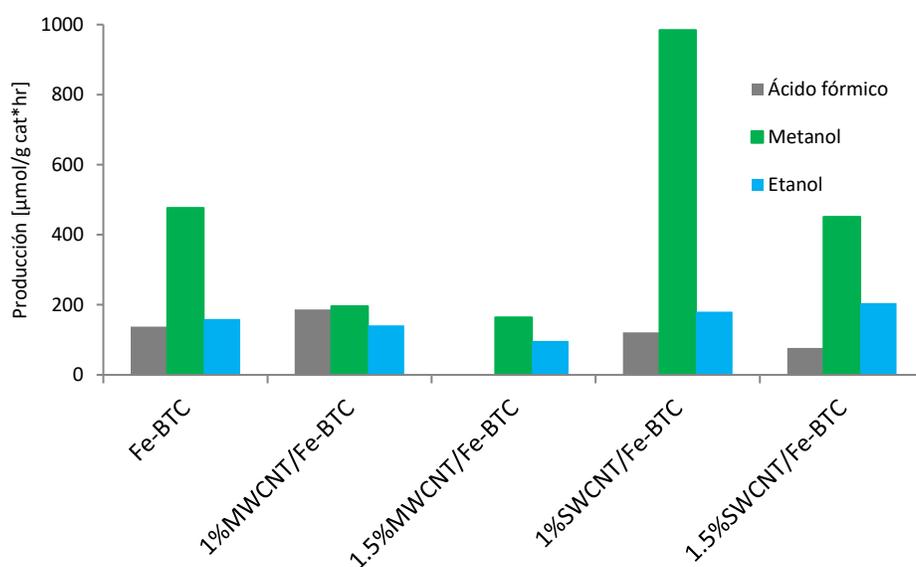


Figura 8.46. Producción máxima de combustibles en la fotorreducción de CO₂ para los materiales compósitos incorporados en el MOF Fe-BTC con nanotubos de pared múltiple y simple.

Para los materiales de la serie MIL-101(Fe) (Figuras 8.47 y 8.48) encontramos que todos los materiales son activos en el sistema continuo, con una selectividad hacia el metanol, de igual manera se obtuvieron buenos resultados en la obtención de etanol, siendo el material 1.5%MWCNT/MIL-101(Fe) el más activo obteniendo 1308 $\mu\text{moles/g}_{\text{cat}} \cdot \text{hora}$. Es importante mencionar que el MOF MIL-101 (Fe) es selectivo hacia la formación de los dos principales combustibles, como son el metanol y etanol, sin embargo el 1.5%MWCNT/MIL-101(Fe) es más selectivo hacia etanol.

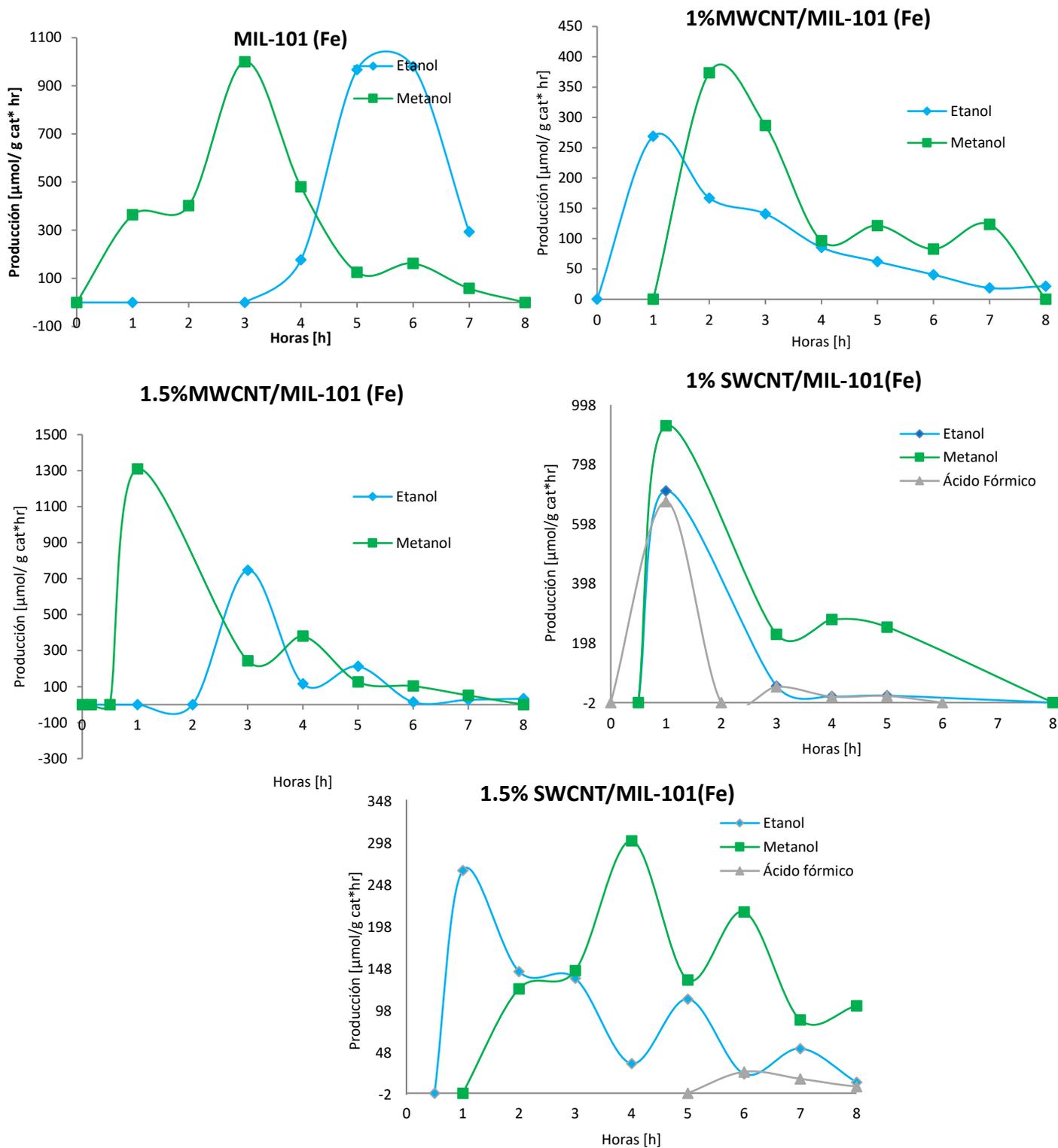


Figura 8.47. Resultado de fotorreducción de CO₂ para los materiales compósitos con nanotubos de carbono incorporados en el MOF MIL-101(Fe) usando luz Visible

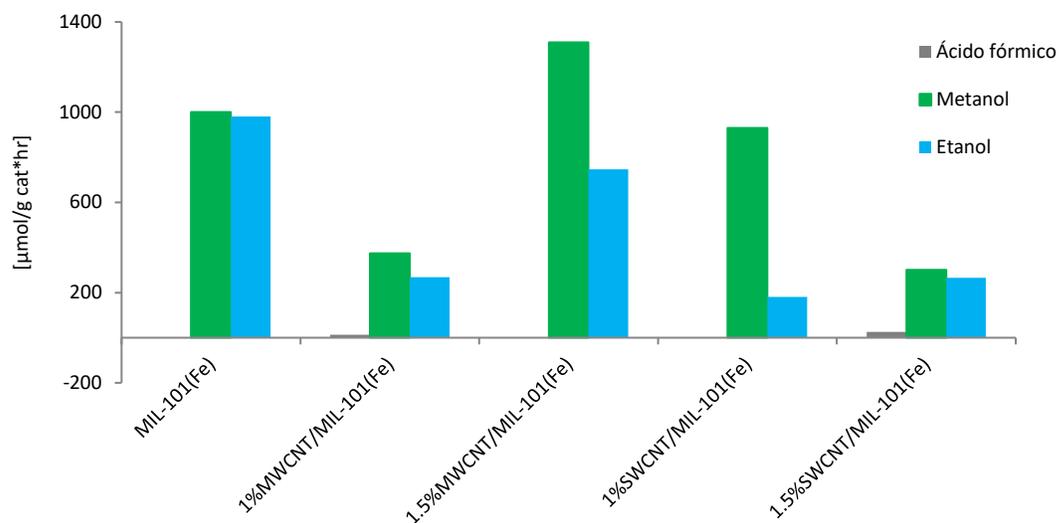


Figura 8.48. Producción máxima de combustibles en la fotorreducción de CO_2 para los materiales compósitos incorporados en el MIL-101(Fe) con nanotubos de pared múltiple y simple.

Finalmente, para los materiales del MOF MIL-125(Ti) (Figura 8.49 y 8.50) los mejores fotocatalizadores resultaron ser los que tienen 1% de nanotubos de pared múltiple y simple, siendo selectivos hacia metanol, consideramos que los resultados se debieron a que en el material la cantidad de nanotubos adicionados, aún no lo satura manteniendo así un equilibrio entre el MOF y los NTC.

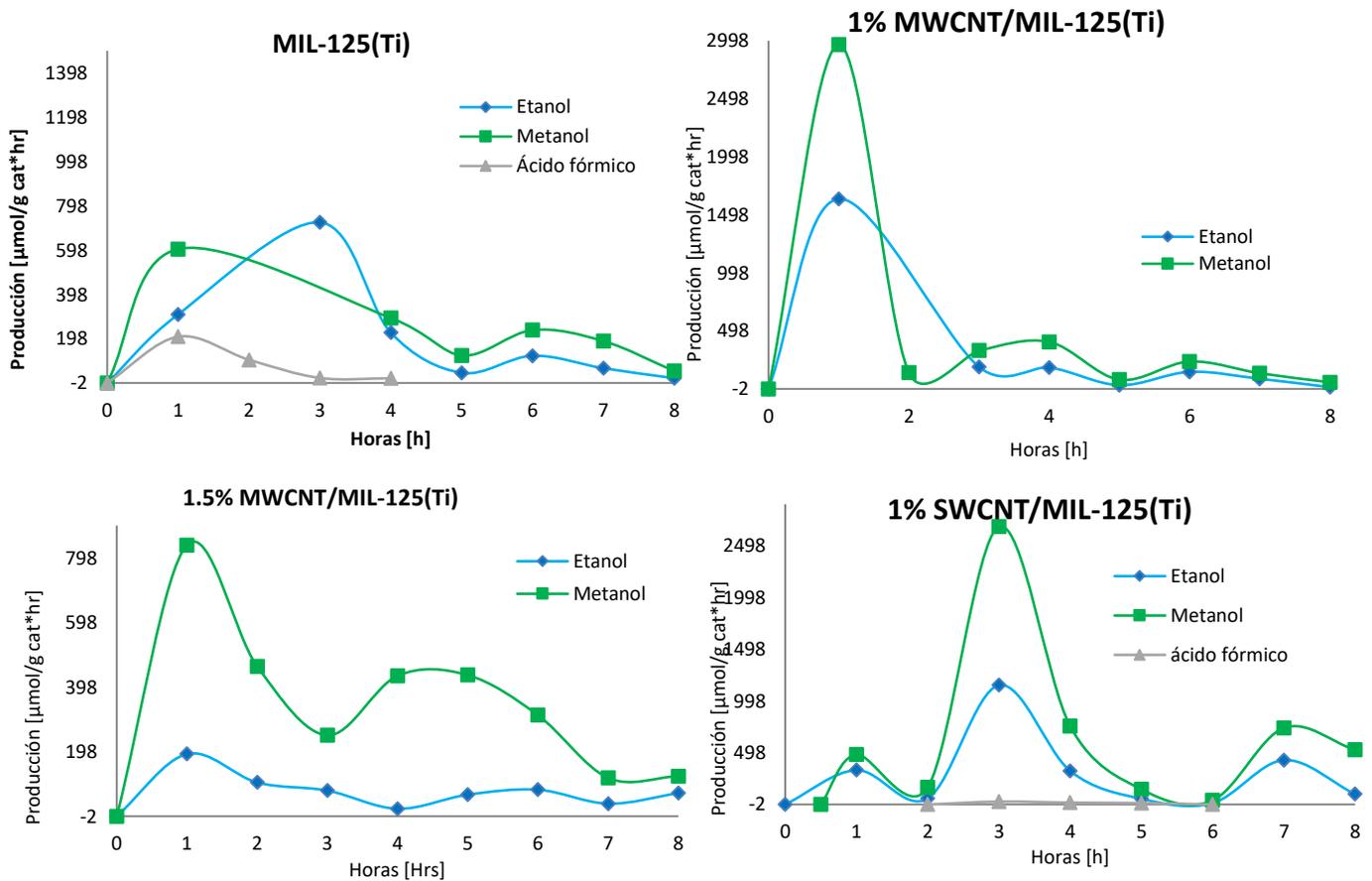


Figura 8.49. Resultado de fotorreducción de CO_2 para los materiales compósitos con nanotubos de carbono incorporados en el MOF MIL-125(Ti) usando luz Visible

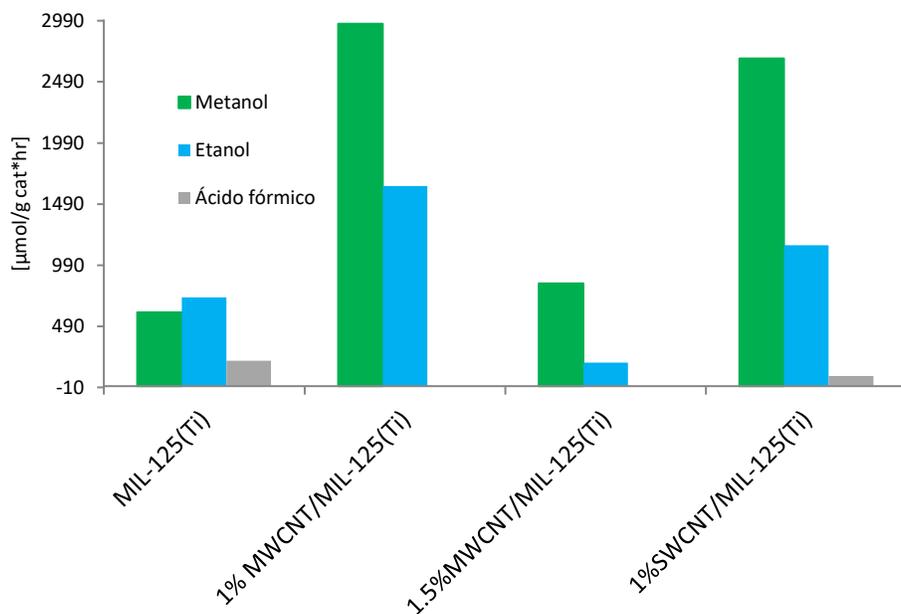


Figura 8.50. Producción máxima de combustibles en la fotorreducción de CO_2 para los materiales compósitos incorporados en el MIL-125(Ti) con nanotubos de pared múltiple y simple.

8.2.4 Patrones de difracción de rayos-X de los materiales después de la fotorreducción de CO₂

En las siguientes figuras se muestran los patrones de difracción de los materiales sintetizados por el método hidrotermal/solvotermal evaluados (usados) en la reacción de reducción fotocatalítica de CO₂.

La figura 8.51 muestra los patrones de difracción de rayos-X del Fe-BTC con y sin nanotubos de carbono de pared simple y múltiple usados, encontrando que los materiales no se han modificado estructuralmente ya que se aprecia la reflexión característica del material en $2\theta = 10.90^\circ$, indicando la estabilidad de estos materiales en medios acuosos.

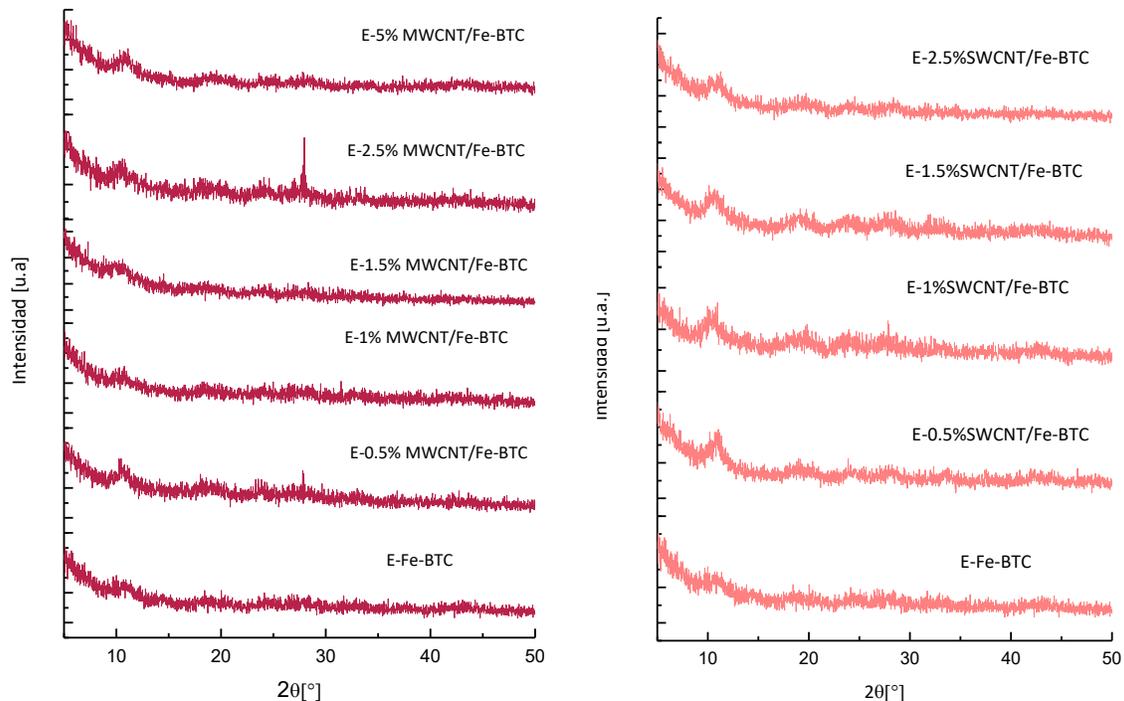


Figura 8.51. Patrones DRX de Fe-BTC solo y con diferentes porcentajes de nanotubos de carbono de pared múltiple y pared simple evaluados (E- evaluados).

Por otro lado en la figura 8.52 se muestran los patrones de difracción de la serie de materiales compósitos del MIL-101(Fe) con nanotubos de pared simple y múltiple, en los cuales se observan cambios en la estructura del MOF; lo cual, nos indica su baja estabilidad de estos materiales en medios acuosos. Los picos correspondientes al MOF se muestran en los difractogramas, sin embargo, la presencia de nuevos picos nos permiten dilucidar la presencia de cambios parciales de la estructura.

Cabe resaltar que los materiales compósitos mantuvieron mejor la estructura inicial del MOF, con ello es posible concluir que la incorporación de NTCs les brinda cierta resistencia y estabilidad estructural.

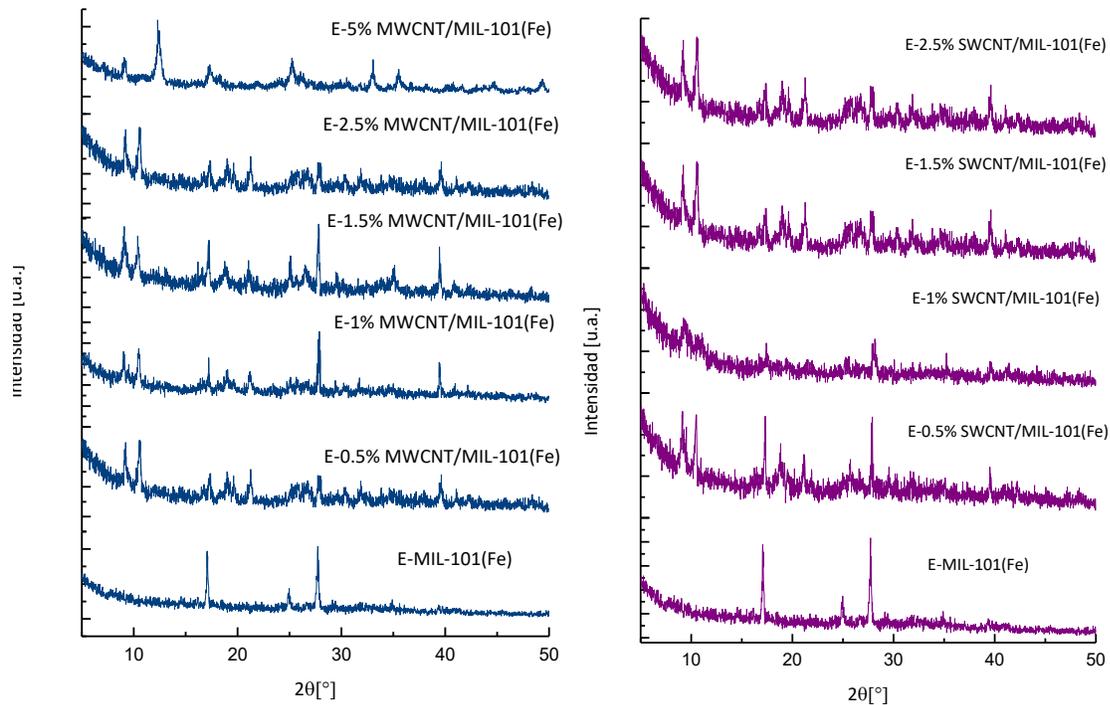


Figura 8.52. Patrones DRX de MIL-101(Fe) solo y con diferentes porcentajes de nanotubos de carbono de pared múltiple y pared simple evaluados (E).

Finalmente, para el caso de los materiales MIL-125(Ti) tanto con nanotubos de carbono de pared simple como múltiple (Figura 8.53), al igual que en los casos anteriores resultaron con una mínima afectación ya que al observar los patrones de difracción aún se perciben las reflexiones características del material. Al parecer sólo sufrieron cambios en la cristalinidad del material por lo que se perciben los patrones con cierto ruido que al inicio no se observó.

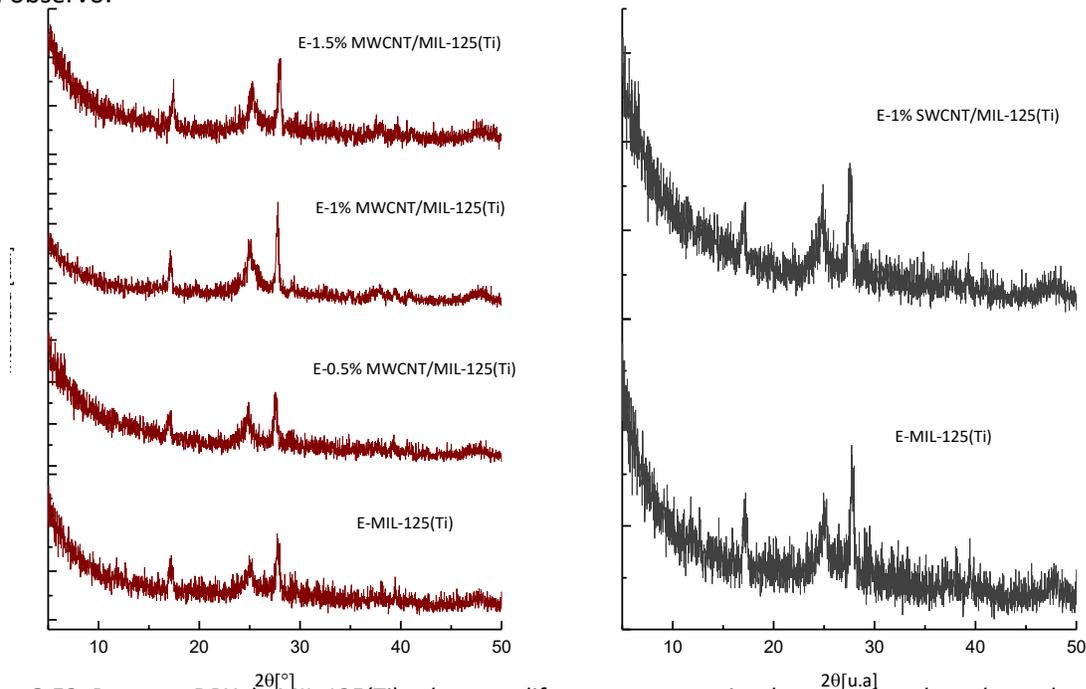


Figura 8.53. Patrones DRX de MIL-125(Ti) solo y con diferentes porcentajes de nanotubos de carbono de pared múltiple y pared simple evaluados (E).

8.3 Materiales sintetizados por el método mecanoquímico

8.3.1 Difracción de Rayos-X

A continuación se muestran los patrones de difracción de rayos-X de los materiales sintetizados por el método mecanoquímico.

La figura 8.54 muestra los patrones de difracción del Fe-BTC sintetizado por el método mecanoquímico a diferentes tiempos de síntesis, desde los 20 minutos hasta las 3 horas de molienda. En ellos se encontró que el material está formado desde los 20 minutos de síntesis. Lo cual es bueno ya que esto hace que la energía que se requiere para la síntesis del material sea baja. Es posible observar que el material no cambia a través del tiempo y además se observa el patrón DRX característico del MOF Fe-BTC [59].

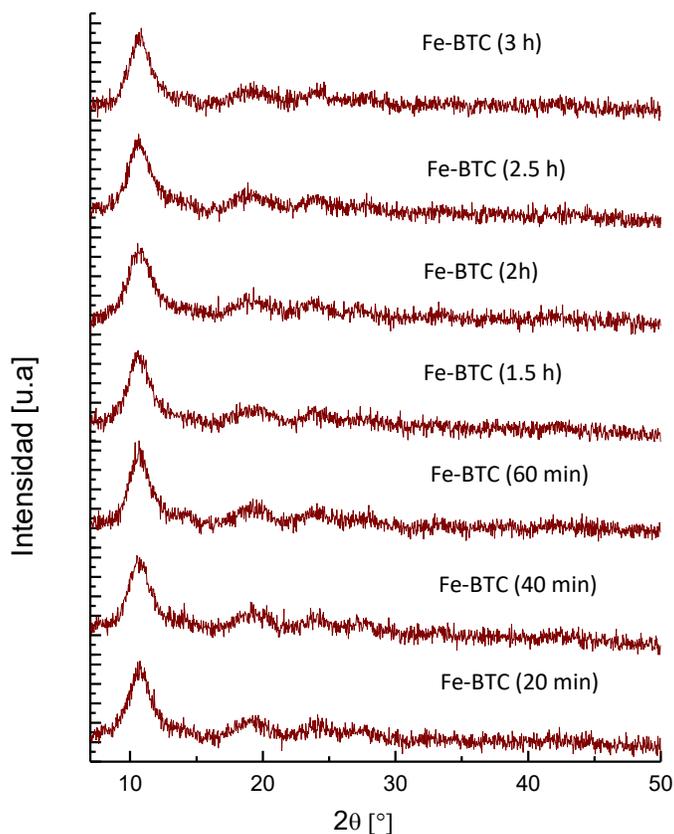


Figura 8.54. Patrón de difracción del Fe-BTC sintetizado por el método mecanoquímico llevado a diferentes tiempos de síntesis

En la figura 8.55 se muestran los patrones de difracción del Fe-BTC con nanotubos de pared múltiple y pared simple, en los cuales es posible observar las reflexiones principales en $2\theta = 10.90, 9.17, 24.36$ y 27.70° que caracterizan a este material, y son similares a los mostrados en la literatura [12].

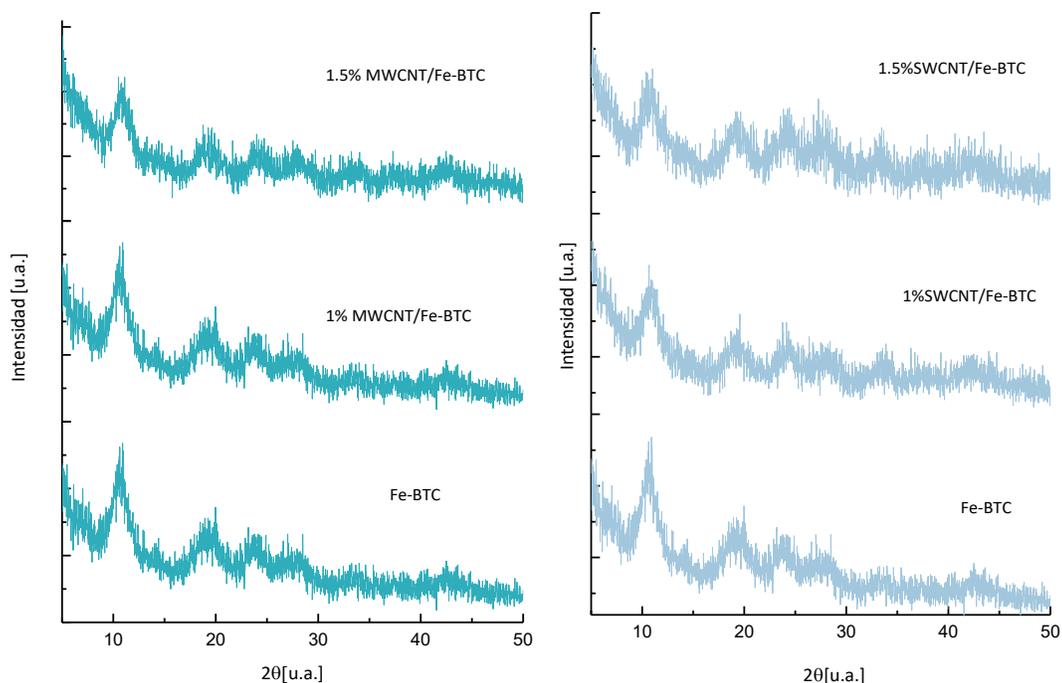


Figura 8.55. Patrón de difracción del Fe-BTC sintetizado por el método mecanoquímico a) con nanotubos de pared múltiple y b) con nanotubos de pared simple.

En la figura 8.56 se muestra el patrón de difracción del MIL-101 sintetizado con nitrato de hierro a 6 horas de molienda.

El patrón de difracción con un tiempo de síntesis de 6 horas como se muestra en la figura 8.56 muestra las reflexiones en $2\theta = 9.21, 17.64$ y 18.79° características del MOF y similares a las reportadas en la literatura [59]; además, muestra reflexiones pertenecientes al ácido tereftálico que no reaccionó, por lo cual se realizó un lavado con DMF para eliminar este compuesto.

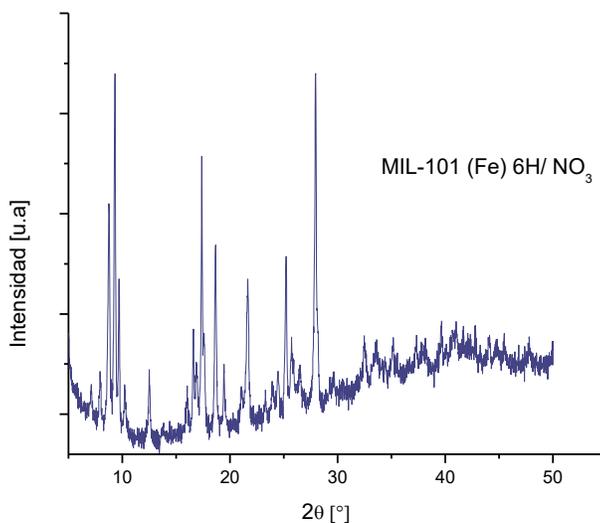


Figura 8.56. Patrón de difracción del MIL-101 (Fe) sintetizado por el método mecanoquímico

Por otra parte la figura 8.57, muestra el patrón de difracción del MIL-125 (Ti) sintetizado con isopropóxido de titanio a diferentes tiempos de molienda. La figura muestra como es la evolución del material a los tiempos 12, 24 y 36 horas, donde se observa un aumento en la intensidad de las reflexiones principales en $2\theta = 7.5, 10$ y 12° correspondientes al MOF. Además, del mismo modo que en el caso del MIL-101(Fe) es posible observar las reflexiones características del ácido tereftálico que no reaccionó en $2\theta = 17.5, 25$ y 29° , que es posible eliminar con un mejor lavado del material.

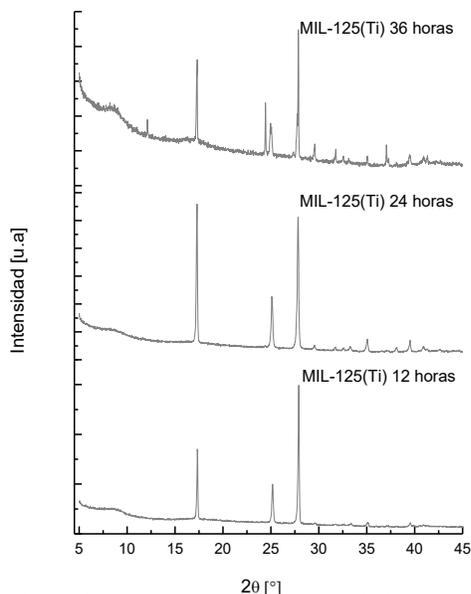


Figura 8.57. Patrones de difracción de rayos-X del MIL-125(Ti) por el método mecanoquímico

La figura 8.58 muestra una comparación de los patrones de difracción de los materiales MIL-125(Ti) sintetizados por el método mecanoquímico durante 36 horas, en su estado puro y con la incorporación de nanotubos de carbono de pared múltiple; en la cual se puede observar que a diferencia del material sin nanotubos de carbono, el material compósito se vuelve menos cristalino por lo que presenta un patrón de difracción más ruidoso y menos definido.

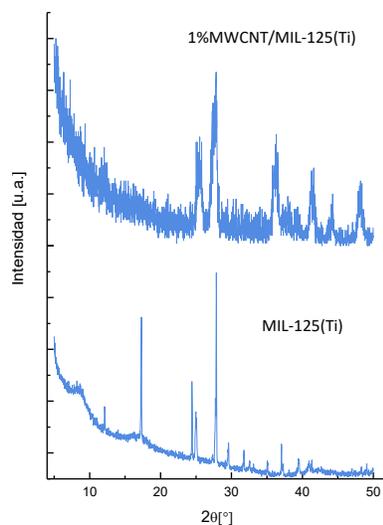


Figura 8.58. Patrones de difracción de rayos-X del MIL-125(Ti) sintetizado durante 36 horas con y sin nanotubos de pared múltiple

8.3.2 Espectroscopia Raman

En este apartado se muestran los espectros Raman de los materiales sintetizados por el método mecanoquímico.

La figura 8.59 muestra los espectros Raman de la serie de MOFs de Fe-BTC con y sin nanotubos de pared múltiple y simple. En ellos se pueden visualizar las bandas representativas para estos materiales que se han encontrado reportadas en la literatura, cuando estos materiales son sintetizados por el método más tradicional que es el hidrotérmico/solvotérmico. Esto indica que los materiales obtenidos muestran la estructura característica de éstos. En los espectros se observa también la banda correspondiente a los nanotubos de carbono, la cual en el caso de los materiales con MWCNT se encuentra en 1337, 1568 y 2681 cm^{-1} y para el caso de los materiales con SWCNT se visualiza una contribución en 1346, 1600 y 2650 cm^{-1} .

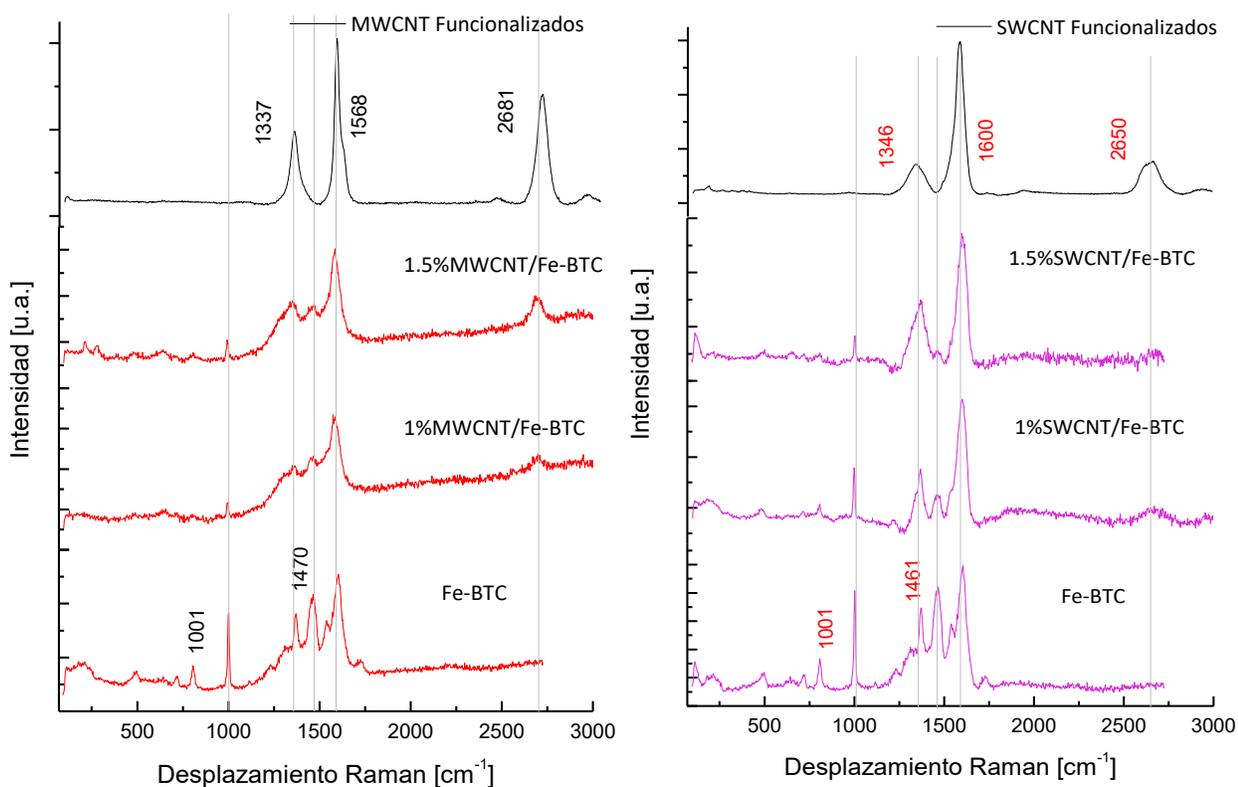


Figura 8.59. Espectro Raman del Fe-BTC con la incorporación de nanotubos de pared múltiple y pared simple sintetizados por el método mecanoquímico

Para el caso del MIL-101(Fe) sintetizado por mecanoquímica, aun cuando su espectro no resultó semejante al del material sintetizado por el método hidrotermal/solvotermal, presenta las vibraciones correspondientes al ligando orgánico (C=C) las cuales se encuentran en 1144, 1446 y 1614 cm^{-1} y las correspondientes al metal-oxígeno por debajo de los 600 cm^{-1} , que se muestran de menor intensidad. Además, aparecen algunos picos que en el material sintetizado por el método hidrotermal no se observaban, lo cual podemos inferir que un mayor tiempo de molienda o mayor potencia del molino es necesario para obtener la estructura típica del MOF MIL-101 (Fe).

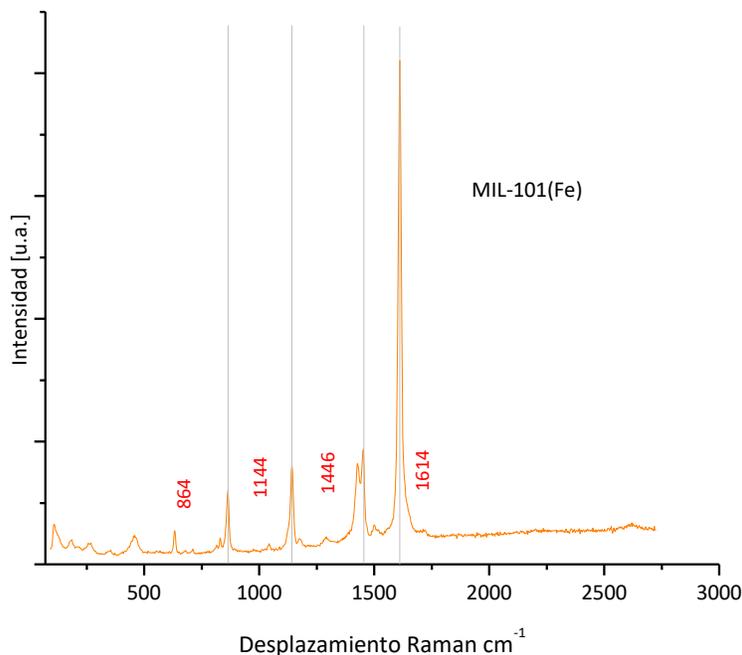


Figura 8.60. Espectro Raman del MIL-101 (Fe) sintetizado por el método mecanoquímico.

Finalmente, para el caso de la serie del MIL-125 (Ti) (Figura 8.61), al igual que en los análisis de DRX donde no se observa el patrón característico de estos materiales, los espectros Raman tampoco muestran las bandas características de éstos. Este material resultó ser el más difícil de sintetizar debido al tiempo de molienda que requiere, en este caso sólo se observan las vibraciones correspondientes al metal Ti que aparecen en 850 y 620 cm^{-1} . Para el mismo material con nanotubos de carbono de pared múltiple no aparecen las vibraciones correspondientes a éstos, lo que podemos atribuir a una muy mala incorporación y dispersión de los mismos en el material.

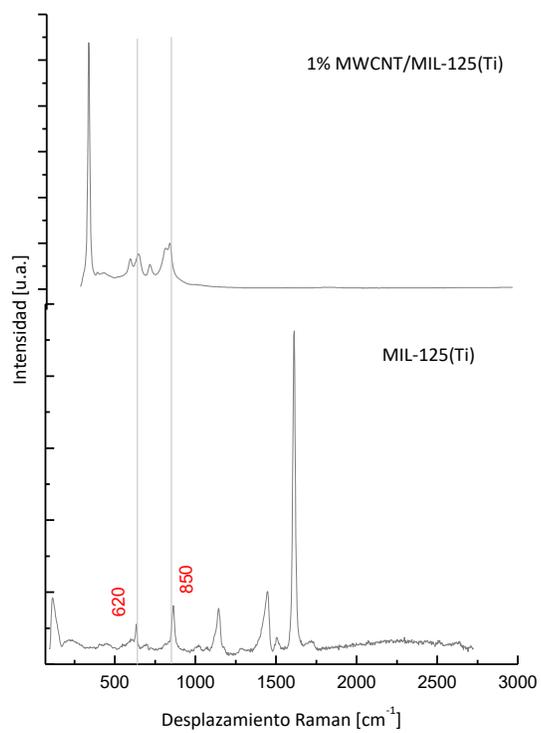


Figura 8.61. Espectro Raman del MIL-125(Ti) con y sin nanotubos de carbono de pared múltiple sintetizado por el método mecanoquímico.

8.3.3 Espectroscopia UV-Vis por Reflectancia Difusa

El cálculo del band-gap directo e indirecto se hizo utilizando las gráficas obtenidas y aplicando la Ley de Tauc que se encuentran en el apéndice 11.2; los resultados del band-gap se muestran en la tabla 8.4.

A continuación se presentan los espectros de absorción de los materiales de la serie Fe-BTC sintetizados por el método mecanoquímico. De acuerdo a la información, en los espectros se una banda en 350 nm perteneciente al anillo bencénico del ácido trimésico. Además, se observan las bandas en la región visible correspondientes al Fe.

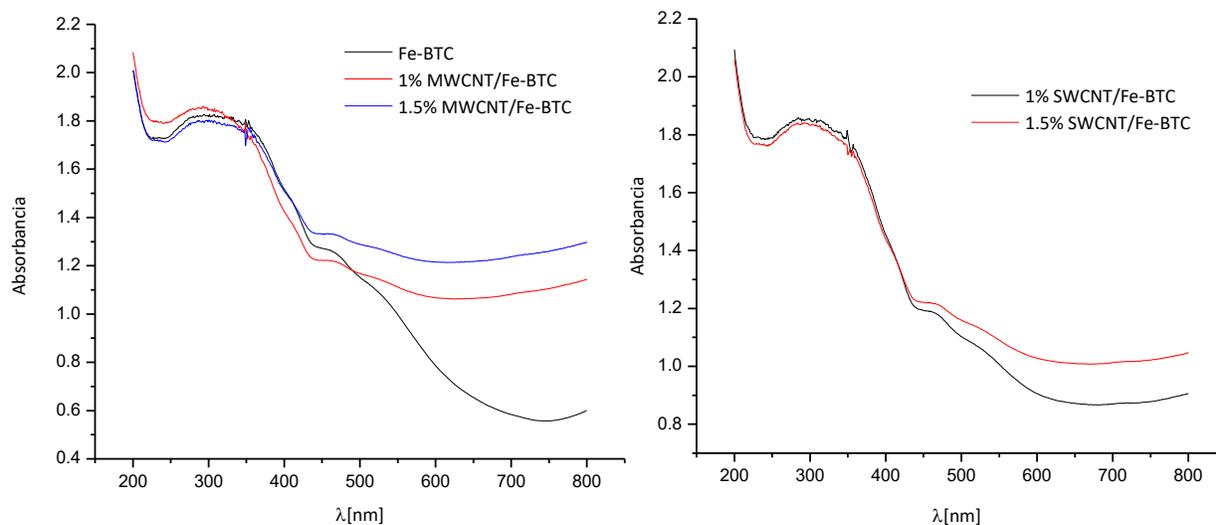


Figura 8.62. Espectros de absorción del MOF Fe-BTC sintetizado por el método mecanoquímico.

Como se mencionó, la tabla 8.4 muestra los valores encontrados de band-gap para los materiales de la serie Fe-BTC, al hacer una comparación con los materiales sintetizados por el método hidrotérmico/solvotérmico en el caso de los compósitos con MWCNT, se ve una disminución en los valores del band-gap indirecto; no así, para los materiales con SWCNT, en los cuales el valor tanto de band-gap directo como indirecto aumentó.

Tabla 8.4. Valor calculado de banda prohibida para la serie de materiales compósitos Fe-BTC sintetizados por el método mecanoquímico.

Material	Band-Gap [eV]	
	Directa	Indirecta
Fe-BTC	2.2	2.6
1 %MWCNT /Fe-BTC	2.3	2.75
1.5 %MWCNT /Fe-BTC	2.1	2.6
1 %SWCNT/ Fe-BTC	2.4	3.0
1.5 %SWCNT/ Fe-BTC	2.5	3.1

En la figura 8.63 se muestra el espectro de absorción del material MIL-101(Fe), el cual presenta las bandas correspondientes al anillo aromático del ácido orgánico en la región ultravioleta, además de la banda atribuida al metal (Fe) en la región visible del espectro.

Para el MIL-101(Fe) sintetizado por vía mecanoquímica, encontramos un valor de band-gap de 2.2 eV para el band-gap directo y de 3 eV para el indirecto, el cual se determinó haciendo uso de las figuras 11.2 que se encuentran en el apéndice 11.1.

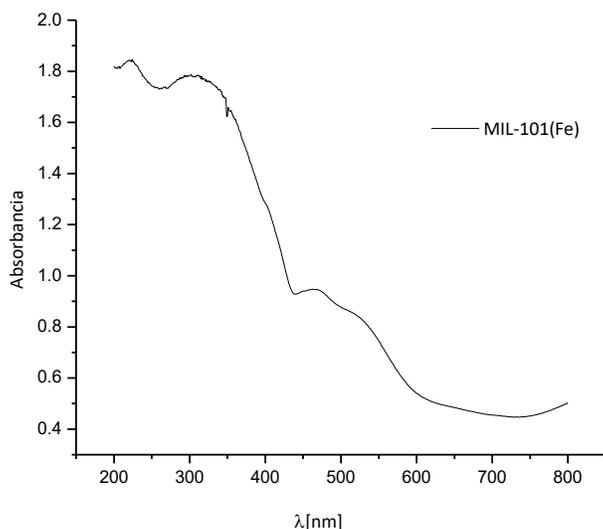


Figura 8.63. Espectro de absorción del MOF MIL-101(Fe) sintetizado por el método mecanoquímico.

La figura 8.64 muestra los espectros de absorción para los materiales MIL-125(Ti) con y sin nanotubos de carbono, en el cual se muestran una banda, alrededor de los 350 nm correspondiente al anillo bencénico del ligando tereftalato del ácido orgánico.

Cabe mencionar que para el caso de los materiales sintetizados por mecanoquímica los espectros resultan un tanto diferentes, consideramos que esto debido al tiempo de molienda y los precursores utilizados.

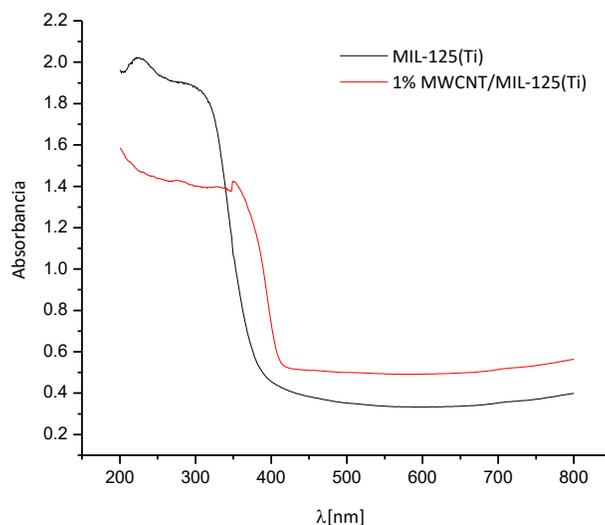


Figura 8.64. Espectros de absorción del MOF MIL-125(Ti) sintetizado por el método mecanoquímico.

En cuanto a los materiales del MOF MIL-125(Ti) sintetizado por el método de mecanoquímica, los valores de igual manera resultaron disminuidos en comparación con los sintetizados por el método hidrotermal/solvotermal; cabe destacar que éste fue uno de los materiales que resultaron con complicaciones debido a los tiempos de molienda que fueron usados, podemos atribuir esto a los cambios en ciertas propiedades, entre éstas el valor del band-gap.

Tabla 8.5. Valor calculado de banda prohibida para la serie de materiales compósitos de la serie MIL-125(Ti) sintetizados por el método mecanoquímico.

Material	Band-Gap [eV]	
	Directa	Indirecta
Mil-125(Ti)	2.5	2.0
1%MWCNT/ Mil-125(Ti)	3.0	3.3

8.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En el siguiente apartado revisaremos la morfología de los materiales sintetizados por el método mecanoquímico y cómo es que esto puede influir en el comportamiento y características del material.

En la figura 8.65 se muestran las micrografías del MOF Fe-BTC sintetizado por el método de mecanoquímica, es posible observar como desde los 20 minutos (Figura 8.65 A) el material presenta la morfología característica de este MOF, que comúnmente es sintetizado por el método solvotermal. De igual manera en las figuras B, C y D, a los distintos tiempos de molienda se puede observar la morfología de tipo laminar, representativa del Fe-BTC.

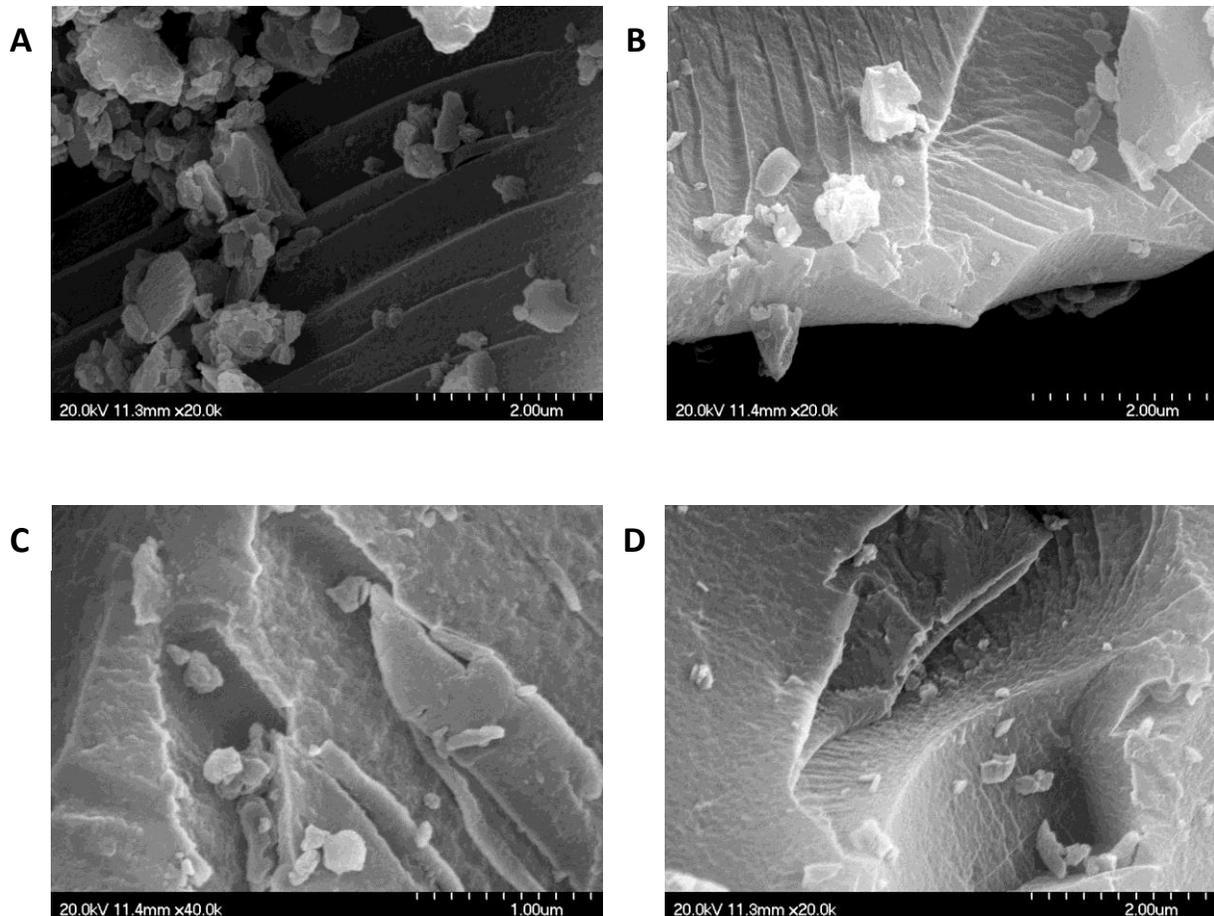


Figura 8.65. Micrografías del Fe-BTC a 20 min(A), 60 min (B), 120 min(C) y 180 min (D).

La figura 8.66 muestra las micrografías obtenidas para el 1%MWCNT/Fe-BTC, como se puede observar el material tiene la morfología que en la literatura es reportada [70], siendo ésta escamosa formada de láminas delgadas; así mismo, es posible observar como los nanotubos de carbono se encuentran dentro del MOF, específicamente en la figura 8.66 C, en donde se observa como el nanotubo de carbono está atravesando al MOF. Es posible observar como los nanotubos de carbono incluso al ser sometidos a la molienda de alta potencia, no son destruidos y se dispersan en el material.

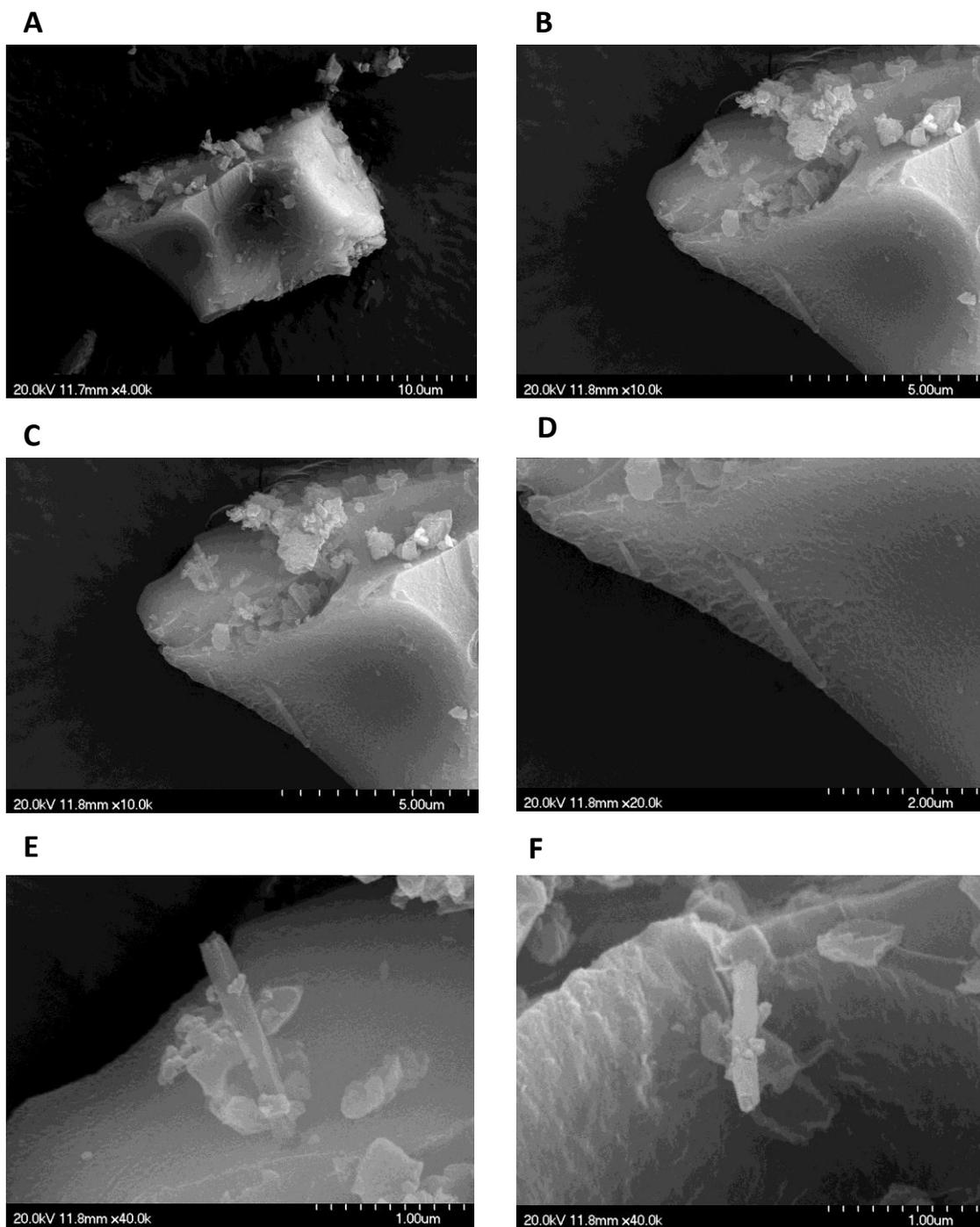


Figura 8.66. Micrografías del Fe-BTC sintetizado por el método de mecanoquímica con 1%MWCNT

La figura 8.67 muestra las micrografías del Fe-BTC sintetizado por vía mecanoquímica con 1.5% de nanotubos de pared múltiple, en la que es posible observar cómo es que a diferencia del mismo material con menor cantidad de nanotubos, ésta muestra una mayor dispersión de éstos (8.67 B); además, se puede observar cómo es que se encuentran en la superficie del material (8.67 C y D) y como es que el MOF crece alrededor del nanotubo como se puede ver en la figura 8.67 E.

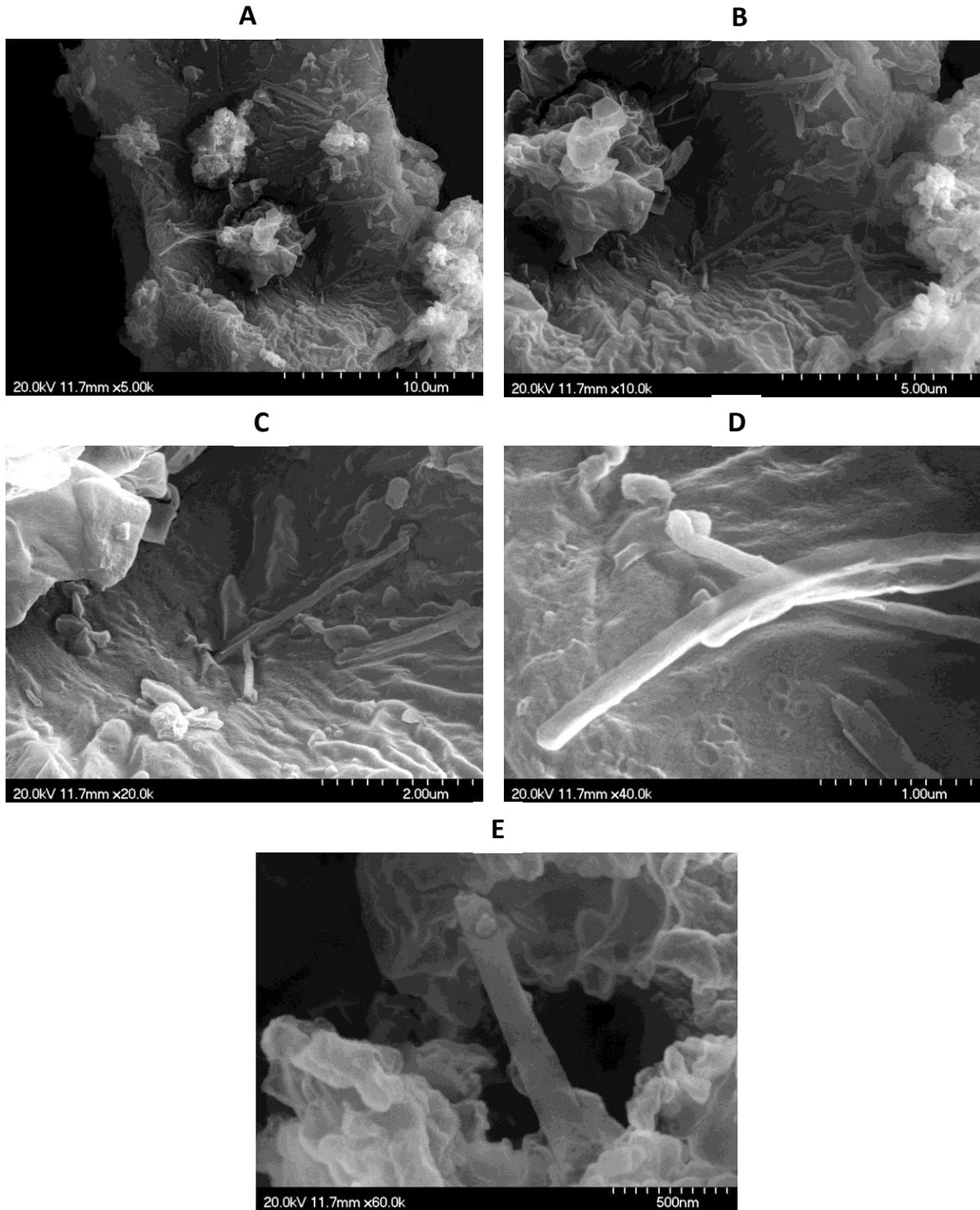


Figura 8.67. Micrografías del Fe-BTC sintetizado por el método de mecanoquímica con 1.5%MWCNT

La Figura 8.68 muestra las micrografías del 1.5%SWCNT/Fe-BTC que a diferencia de los materiales analizados anteriormente presenta una morfología un tanto diferente, ya que si bien se ven constituidas por las mismas escamas, al ampliar la imagen (Figura 8.68), contrario al de los otros materiales que aparentan una estructura más sólida, en este material se presenta una morfología porosa, en donde es posible encontrar los nanotubos incorporados dentro de las cavernas del material.

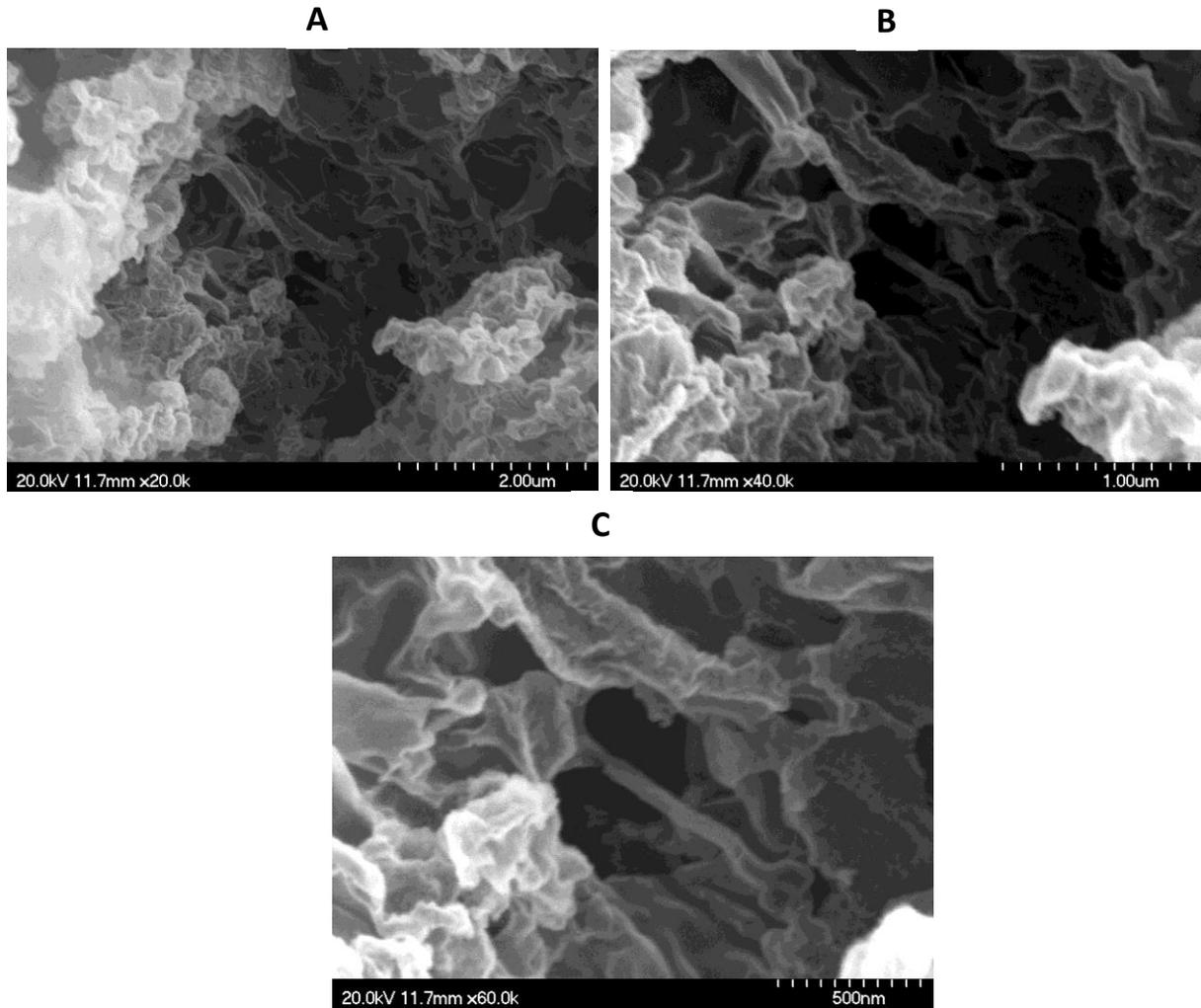


Figura 8.68. Micrografías del Fe-BTC sintetizado por el método de mecanoquímica con 1.5%SWCNT

En la figura 8.69 se muestran las micrografías del MIL-101 (Fe) sintetizado por el método mecanoquímico. En las figuras 8.69A y 8.69B se observan las micrografías del MOF en el que se utilizó como precursor metálico al nitrato de hierro, el cual muestra una morfología diferente a la anteriormente observada para el mismo material sintetizado por el método hidrotérmico/solvotérmico en el que se observaba una morfología del tipo bipiramidal. Sin embargo, el patrón de difracción de rayos-X mostró las reflexiones características de este material que se encuentran en la literatura, por lo cual es interesante observar el comportamiento del material con la misma estructura y diferente morfología.

Las figuras 8.69C y 8.69D muestran las micrografías del material sintetizado usando como precursor metálico el cloruro de hierro, en las cuales se observa una morfología en forma de láminas. Sin embargo, en este caso los patrones de DRX no mostraron las reflexiones características de estos materiales.

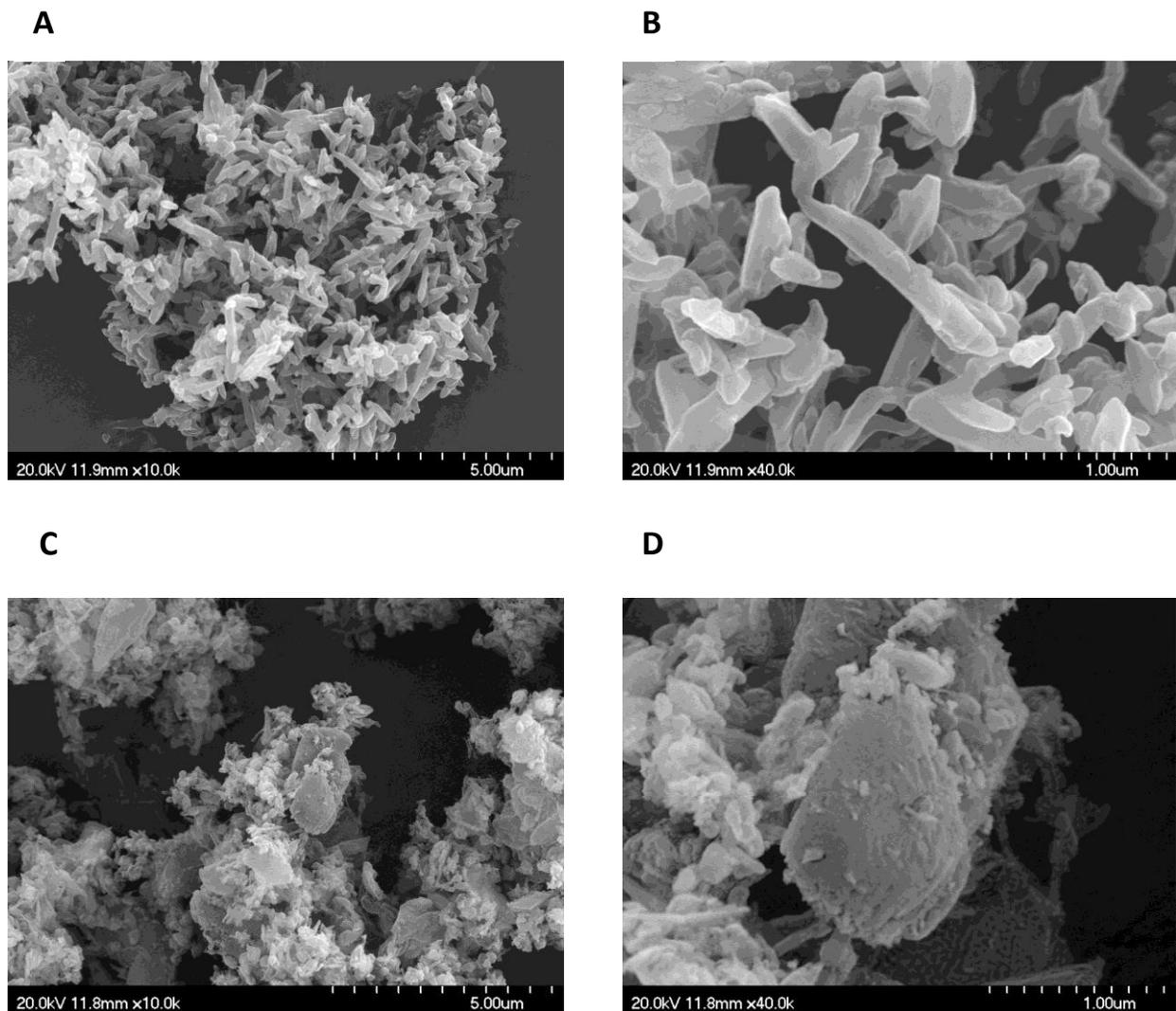
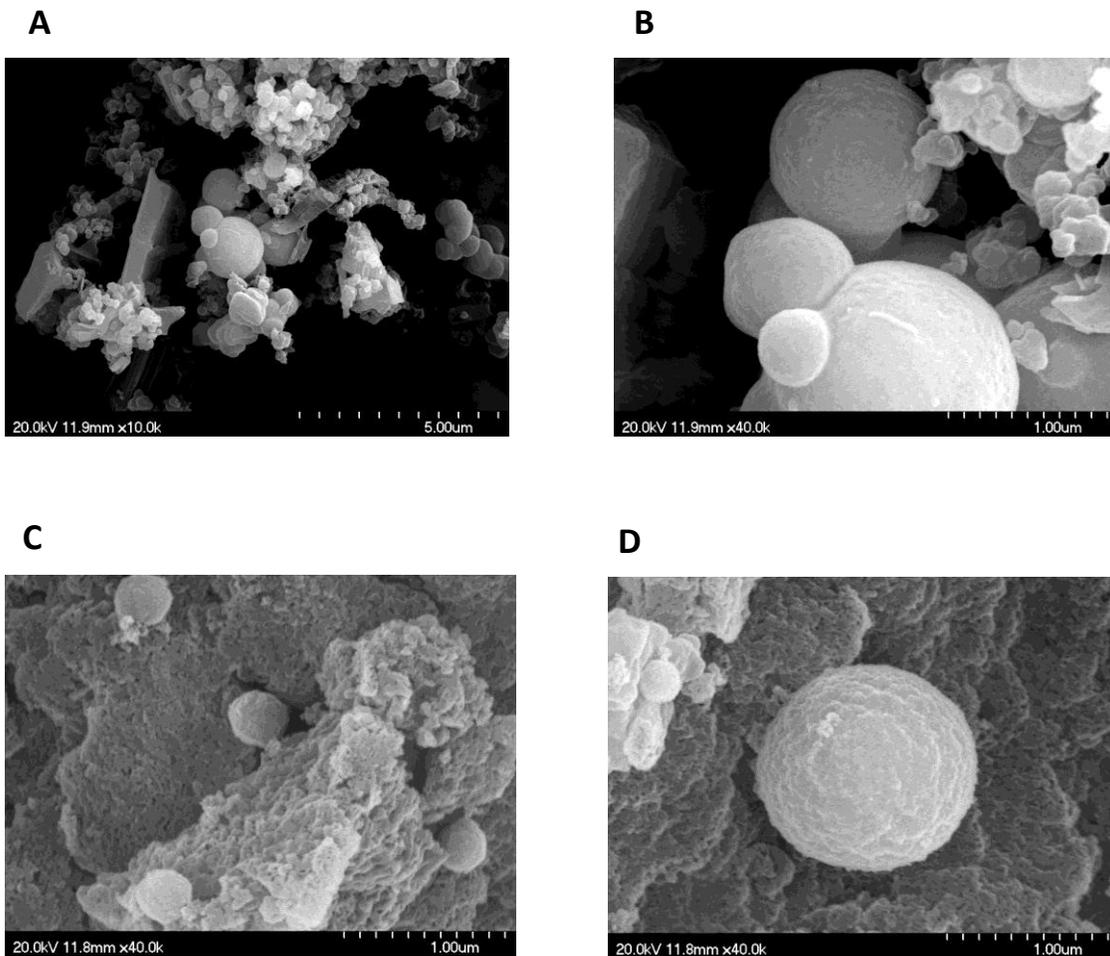


Figura 8.69. MIL-101 (Fe) sintetizado usando el método de mecanoquímica

En la figura 8.70 se pueden apreciar las micrografías del MIL-125(Ti) sintetizado, usando como precursor metálico al isopropóxido de titanio a diferentes tiempos de molienda, las figuras 8.70 A y B muestran la morfología del material sintetizado a 12 horas. En éstas es posible visualizar la formación de esferas, una ampliación de ellas muestra que están formadas de escamas. Lo mismo ocurre en las figuras 8.70 C, D, E y F, que son a 24 (8.70 C y D) y 36 horas de molienda (8.70 E y F). La diferencia entre las muestras de estos materiales es que al aumentar el tiempo de molienda, la formación de esferas es mayor, así como la forma y tamaño de éstas es más homogéneo con el tiempo de síntesis.

Sin embargo, éstas no presentan la morfología que encontramos en el caso del material sintetizado por vía hidrotermal/solvotermal, al observar los patrones de difracción del material pudimos demostrar que a mayor tiempo de molienda las reflexiones representativas del material se intensificaban, aunque no creímos conveniente llevarlo a mayor tiempo de molienda ya que en cuestión energética ya no resultaba viable, ya que con esto eliminábamos el propósito de hacer materiales con menor gasto energético.



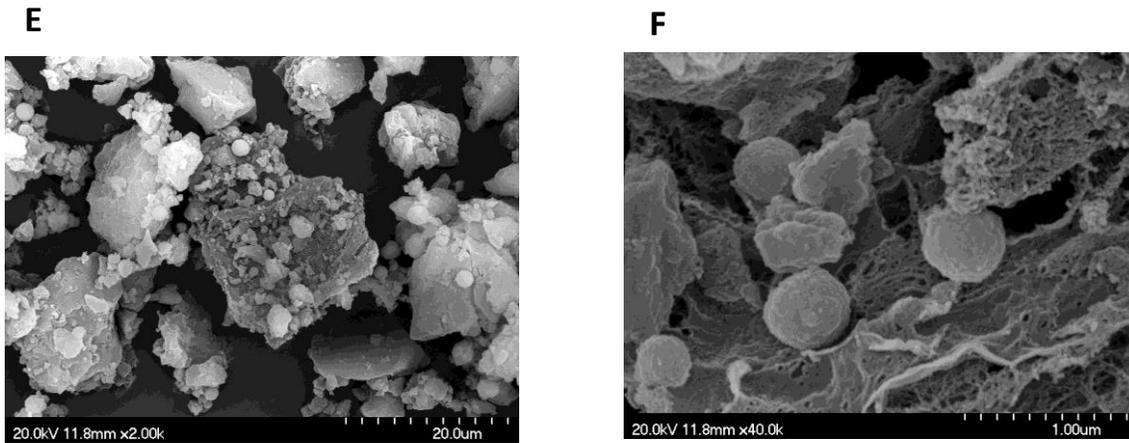


Figura 8.70. Micrografías del MOF MIL-125 (Ti) sintetizado por el método mecanoquímico a diferentes tiempos de molienda

Para el caso del material 1%MWCNT/MIL-125 (Figura 8.71) se observan partículas con morfologías poco definidas en comparación con la misma muestra sintetizada por el método solvotermal en donde se observaron esferas bien definidas. En las morfologías de este material se muestra la presencia de los NTCs, lo cual es importante ya que con esto se comprueba que estos materiales a pesar de ser llevados a tan altos tiempos de molienda de alta potencia, no se destruyen los NTCs.

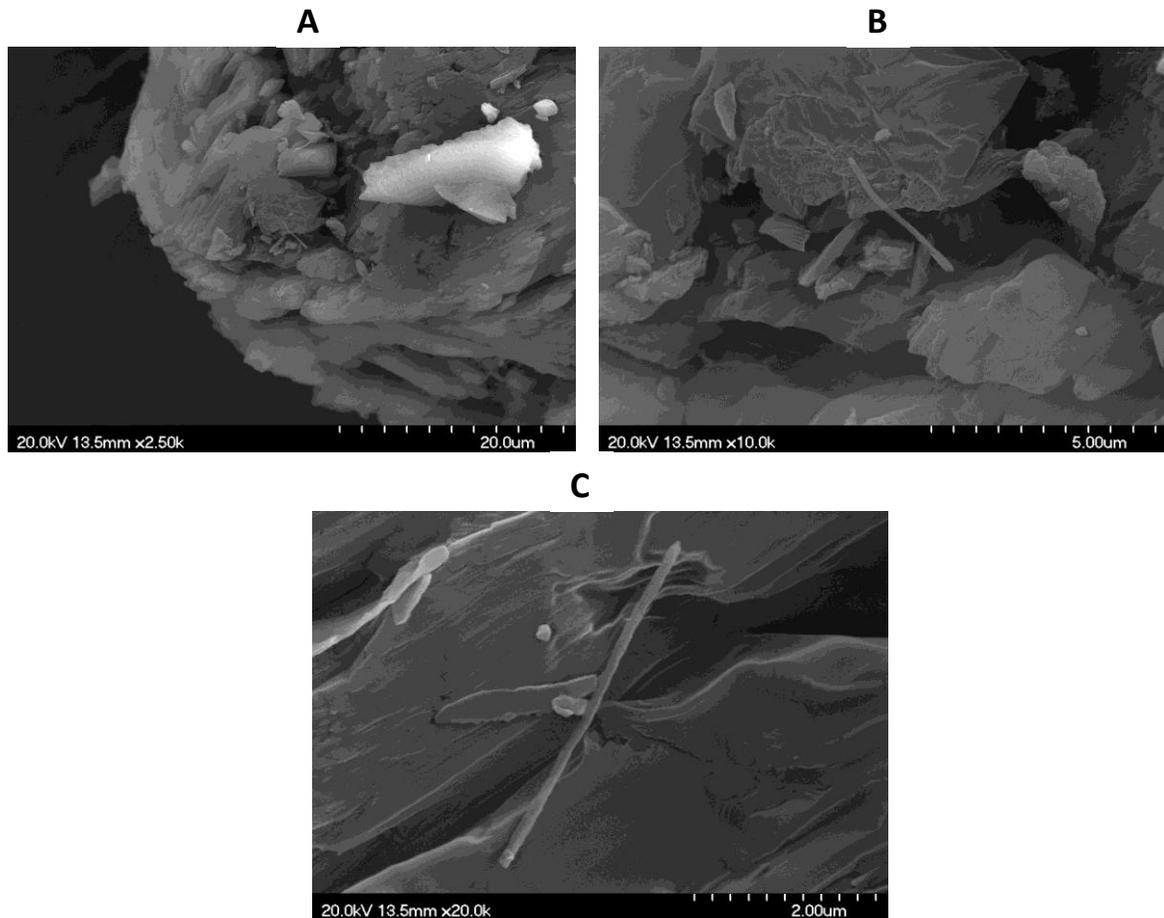


Figura 8.71. Micrografías del MOF 1%MWCNT/MIL-125 (Ti) sintetizado por el método mecanoquímico

8.3.3 Adsorción de CO₂

A continuación se presentan las isothermas de adsorción de CO₂ de los materiales sintetizados por el método mecanoquímico.

La figura 8.72 muestra las isothermas de adsorción de CO₂ obtenidas para la serie de materiales del Fe-BTC con nanotubos de pared simple y múltiple donde podemos observar que los que muestran mayor capacidad de adsorción de CO₂, son los materiales incorporados con nanotubos de pared simple. En la figura 8.73 se resumen las capacidades de adsorción de CO₂ en estos materiales. Al comparar con los materiales sintetizados por el método hidrotermal/solvotermal los valores de adsorción resultan ser muy similares, mostrando también mayor capacidad de adsorción de CO₂ los materiales compósitos que contienen nanotubos de pared simple.

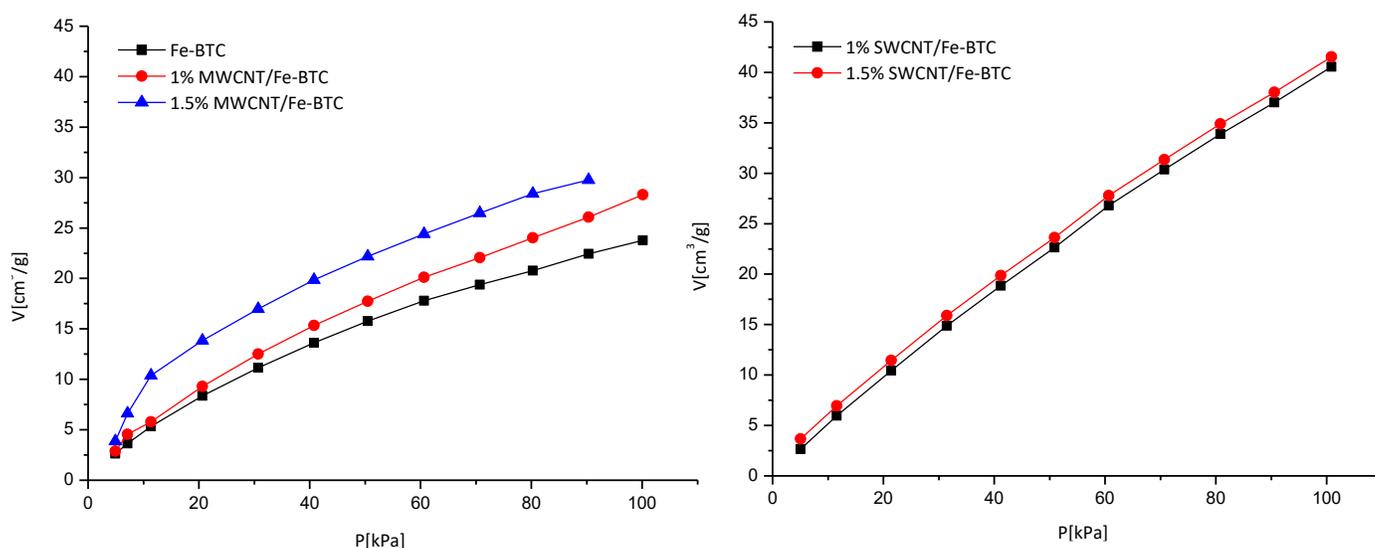


Figura 8.72. Isothermas de adsorción de CO₂ para la serie de MOFs Fe-BTC con y sin nanotubos de pared múltiple y simple.

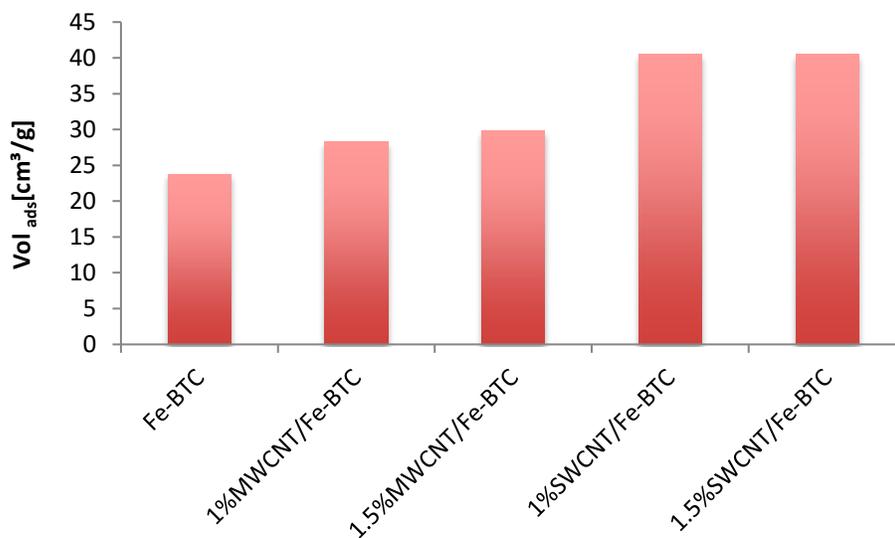


Figura 8.73. Volumen de CO₂ adsorbido para la serie de MOFs Fe-BTC con y sin nanotubos de pared múltiple y simple.

Para el MIL-101(Fe) sintetizado por la vía mecanoquímica, se observa que los valores de la capacidad de adsorción de CO₂ (Figura 8.74) son bajos comparados con los mostrados en los materiales sintetizados por el método hidrotermal. Esto podría ser debido a la diferente estructura obtenida.

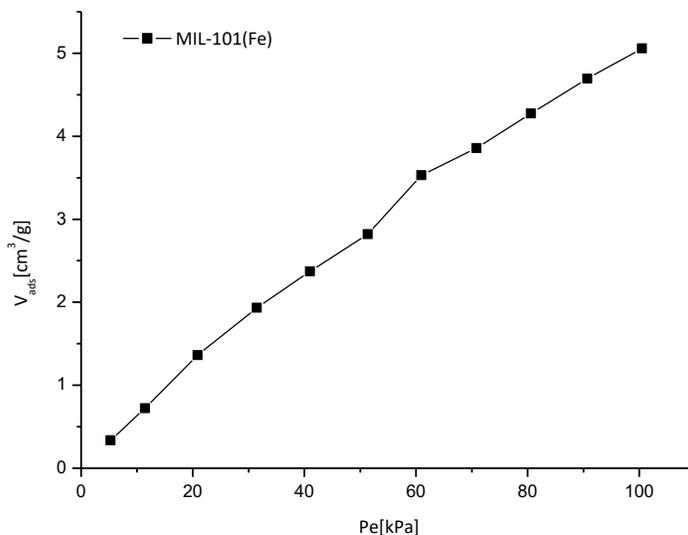


Figura 8.74. Isotermas de adsorción de CO₂ para el MOF MIL-101 (Fe) sintetizado por el método mecanoquímico

La figura 8.75 muestra la isoterma de adsorción de CO₂ del MIL-125(Ti) sintetizado por el método mecanoquímico, a diferencia del mismo material sintetizado por el método hidrotermal/solvotermal este material presenta capacidades de adsorción de CO₂ muy bajas. Para el MIL-125(Ti) se observa una capacidad de adsorción de CO₂ de 19.53 cm³/g y el material con 1% de MWCNT apenas alcanzó a adsorber 18.36 cm³/g, siendo muy diferente a los observados en los mismos materiales sintetizados por el método hidrotermal/solvotermal.

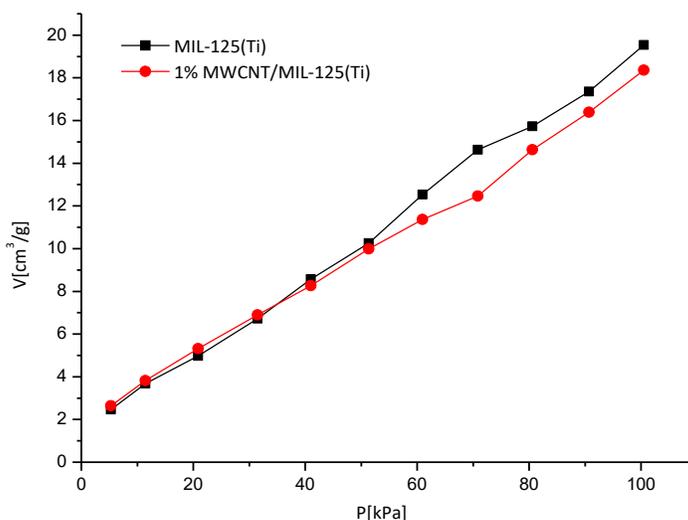


Figura 8.75. Isotermas de adsorción de CO₂ para el MOF MIL-125 (Ti) sintetizado por el método mecanoquímico

8.3.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En este apartado analizaremos los espectros de infrarrojo de los materiales sintetizados por el método mecanoquímico.

La figura 8.76 muestra los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier de los MOFs de Fe-BTC con y sin nanotubos de pared múltiple y simple, los cuales muestran las bandas representativas del ligando orgánico en 1450 y 1600 cm^{-1} , una de las partes principales que deseamos ver y que en este caso pertenecen al ácido trimésico, precursor en la síntesis del Fe-BTC.

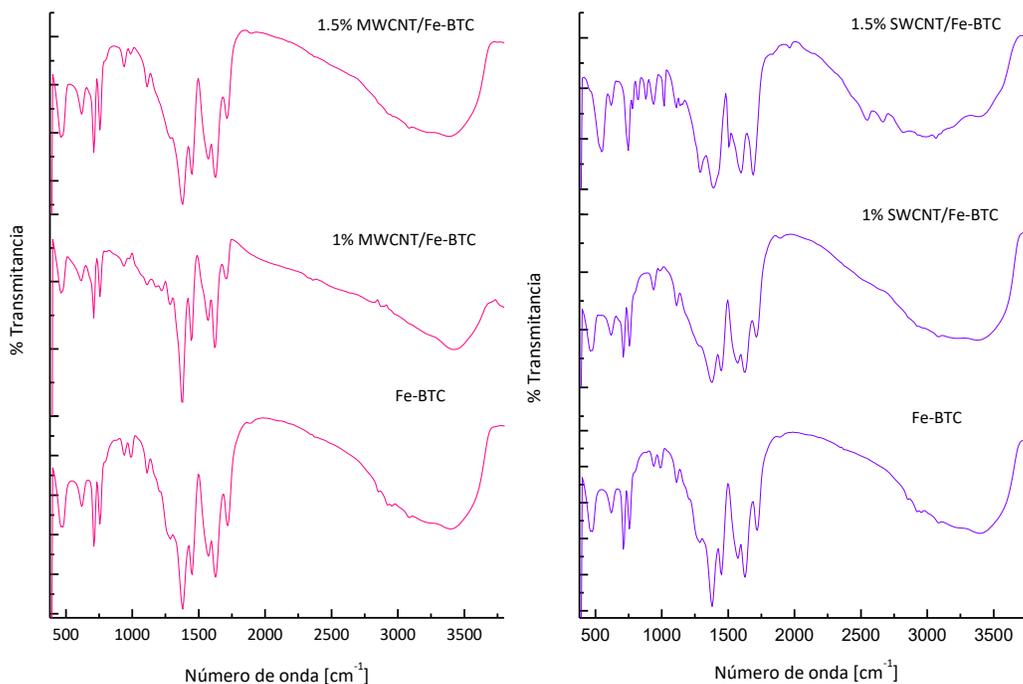


Figura 8.76. Espectros FTIR para la serie de MOF Fe-BTC sintetizados por el método mecanoquímico con y sin NTCs de pared simple y múltiple

En la figura 8.77 se muestra el espectro infrarrojo para el MIL-101(Fe) en donde se observa al igual que en el caso de Fe-BTC, las bandas representativas del ácido tereftálico para este material, además de las bandas atribuidas al ligando $\text{O}_2\text{-Fe}$ alrededor de los 538 cm^{-1} que aparece igualmente en la serie de Fe-BTC.

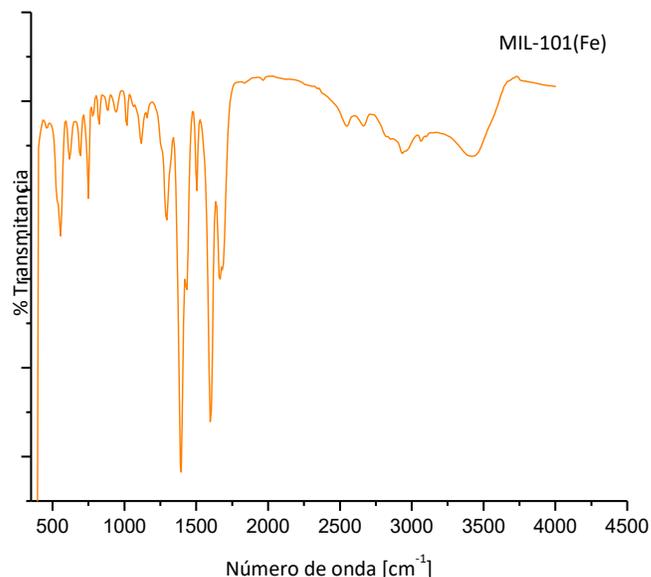


Figura 8.77. Espectros FTIR para el MOF MIL-101(Fe) sintetizado por el método mecanoquímico

Para el MIL-125(Ti) (Figura 8.78) los espectros al igual que los demás resultados de caracterización para este material, no son resultados comparables a los mismos materiales sintetizados por el método hidrotermal/solvotermal, por lo que en el FT-IR no se observan las bandas que caracterizan a este material, sólo aparecen bandas muy débiles que muestran la existencia del grupo carboxilo proveniente al ácido precursor.

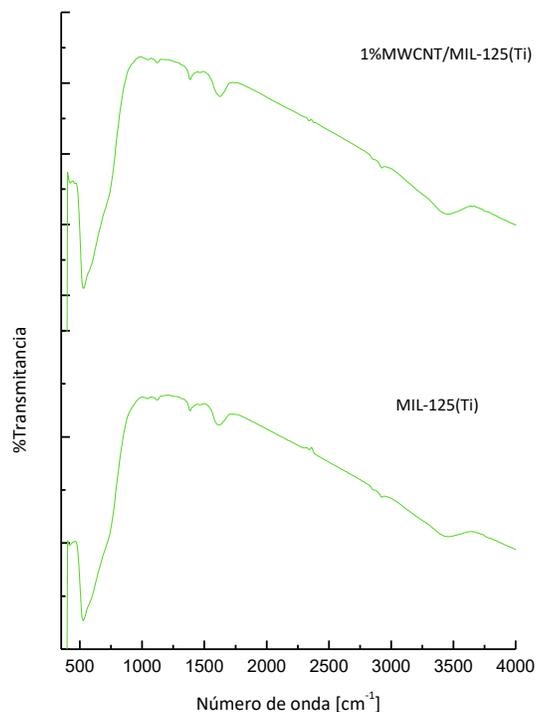


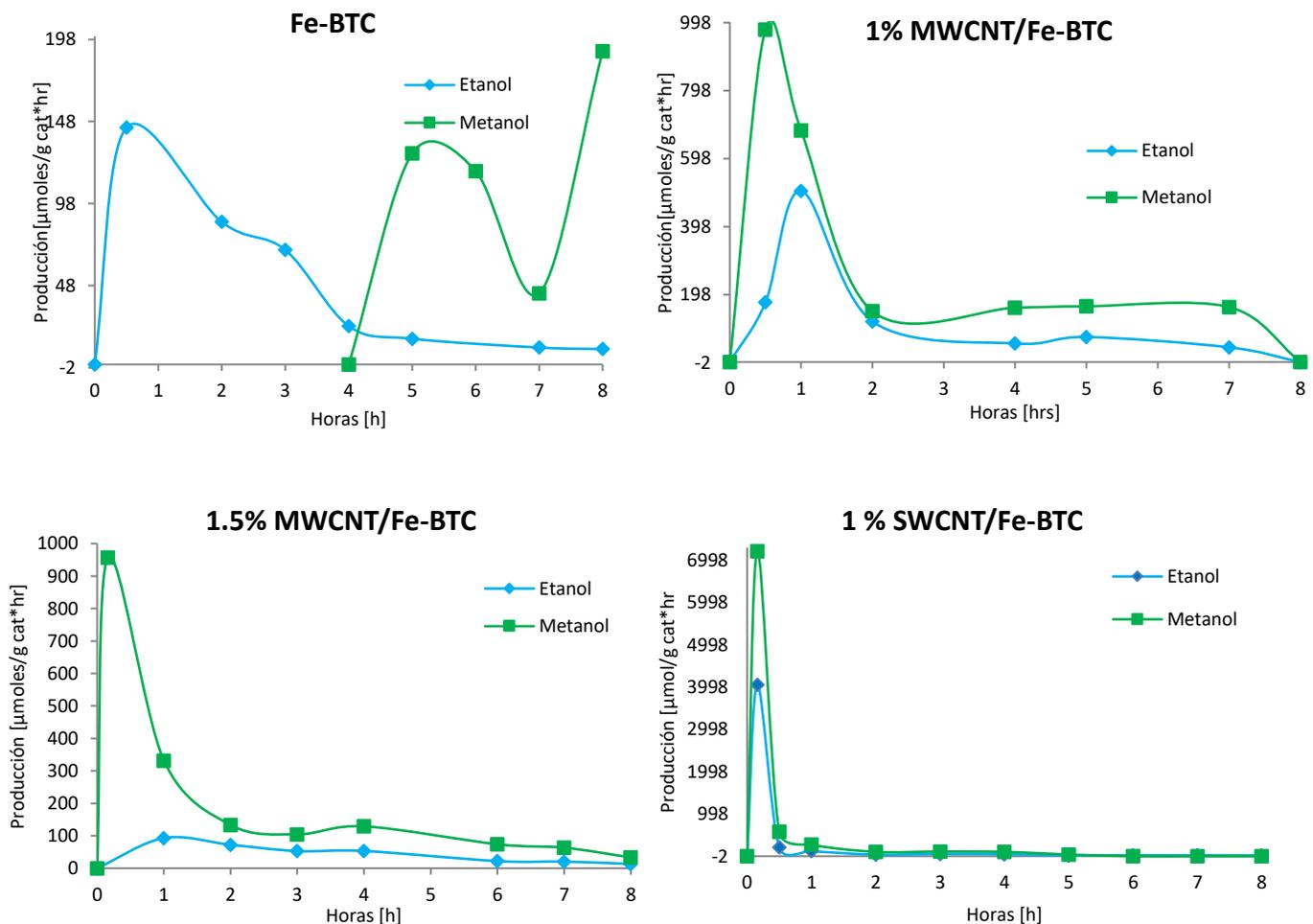
Figura 8.78. Espectros FTIR para la serie de MOF para MIL-125(Ti) con y sin NTCs de pared múltiple sintetizados por el método mecanoquímico

8.4 Resultados de la reducción fotocatalítica de CO₂ de los materiales sintetizados por el método mecanoquímico.

8.4.1 Sistema de evaluación por lotes usando luz en la región del Visible

Con la serie de materiales de Fe-BTC sintetizados por la vía de mecanoquímica empezamos la evaluación de estos materiales, haciendo como en el caso de los materiales sintetizados por el método hidrotermal/solvotermal un pretratamiento de los materiales durante 16 horas a 150 °C con flujo de nitrógeno.

De esta serie de materiales mostrados en las figuras 8.79 y 8.80, los mejores resultados los presenta el que contiene 1%SWCNT pero como en casos anteriores la actividad máxima la presentan en los primeros minutos de la reacción. En cambio el los materiales con 1%MWCNT, 1%SWCNT y 1.5%SWCNT mantienen la producción de ambos combustibles (metanol y etanol), siendo el mejor de ellos el de 1%MWCNT, aunque es muy interesante el comportamiento del 1.5%SWCNT, ya que a medida que aumenta la cantidad de metanol disminuye la cantidad de etanol y viceversa, además de que resultó ser un material bastante estable a lo largo de la reacción.



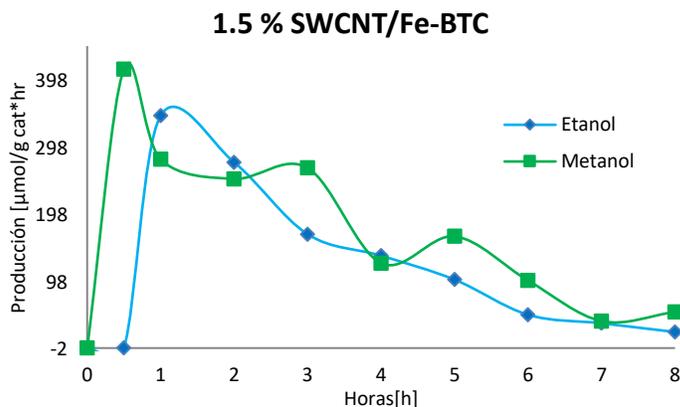


Figura 8.79. Resultado de fotorreducción de CO₂ para los materiales compósitos con nanotubos de carbono incorporados en el MOF Fe-BTC) usando luz Visible

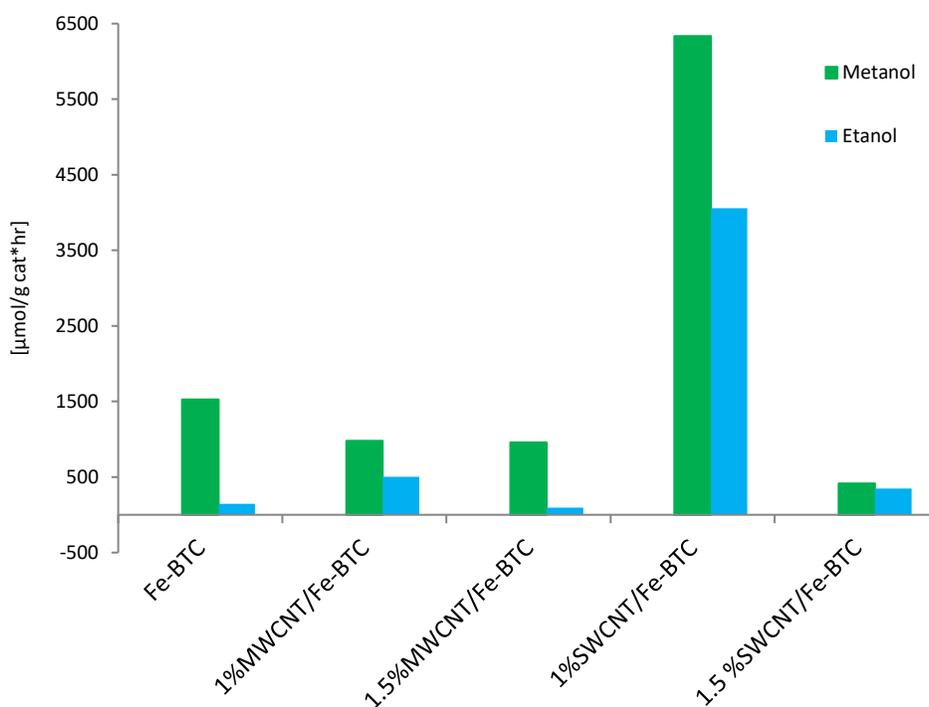


Figura 8.80. Producción máxima de combustibles en la fotorreducción de CO₂ para los materiales compósitos incorporados en el MOF FE-BTC con nanotubos de pared múltiple y simple.

En cuanto a la evaluación de los materiales sintetizados por la vía mecanoquímica, específicamente el MIL-101(Fe) (Figura 8.81), mostró buenos resultados en la fotorreducción del CO₂ del sistema por lotes pero sólo al inicio de la reacción, en cuanto a los materiales del MOF MIL-125(Ti) obtuvimos mejores resultados con la incorporación de los nanotubos. Es importante observar que estos dos materiales a pesar de que no son del todo similares a los sintetizados por el método hidrotérmal/solvotérmal y que presentan incluso diferente morfología según lo mostrado en las micrografías anteriormente analizadas, algo similar ocurre con el MIL-101(Fe), el cual haciendo una comparación con el material sintetizado por el método hidrotérmal/solvotérmal resulta tener una morfología diferente pero de acuerdo a los resultados obtenidos de los análisis de difracción de rayos-X muestran la misma estructura, sin embargo este material resultó ser más activo que el sintetizado por vía solvotérmal.

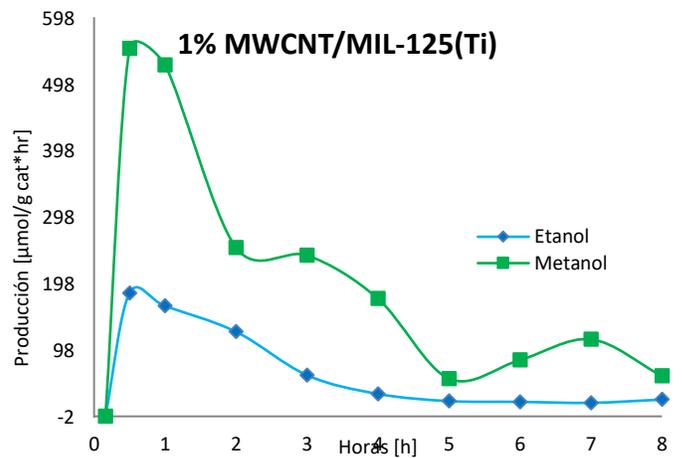
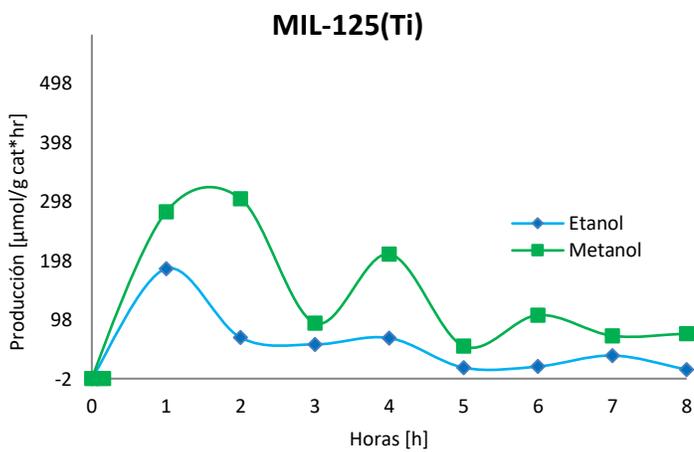
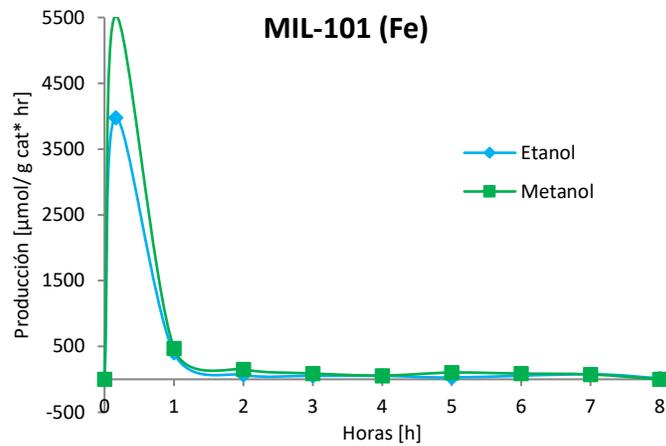


Figura 8.81. Resultado de la fotorreducción de CO₂ para los materiales compósitos con nanotubos de carbono incorporados en el MOF MIL-125(Ti) y MIL-101(Fe) usando luz Visible.

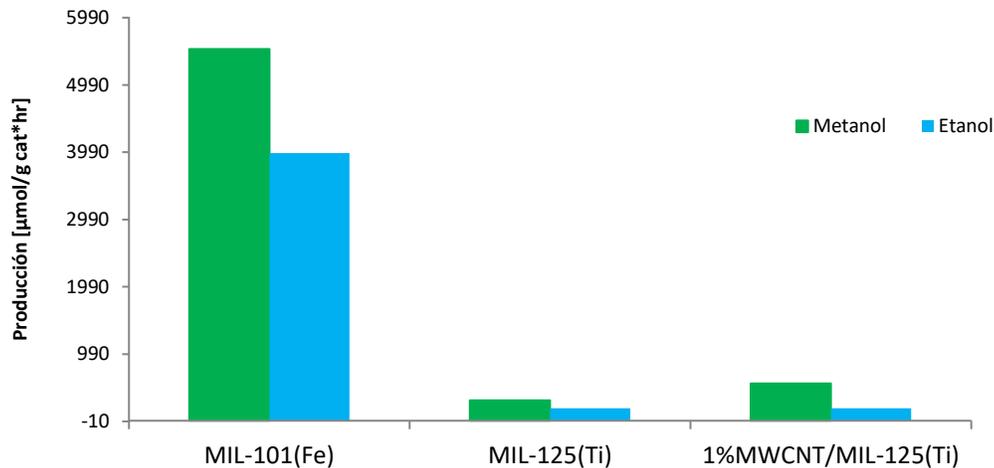


Figura 8.82. Producción máxima de combustibles en la fotorreducción de CO₂ para los materiales compósitos incorporados en el MOF MIL-101(Fe) y MIL-125(Ti) con nanotubos de pared múltiple.

8.4.2 Sistema de evaluación continuo aplicando luz en la región del Visible

A continuación se presentan los resultados de la evaluación fotocatalítica usando una fuente de irradiación luminosa en el rango del Visible y un sistema de evaluación continuo usando un reactor de lecho fijo.

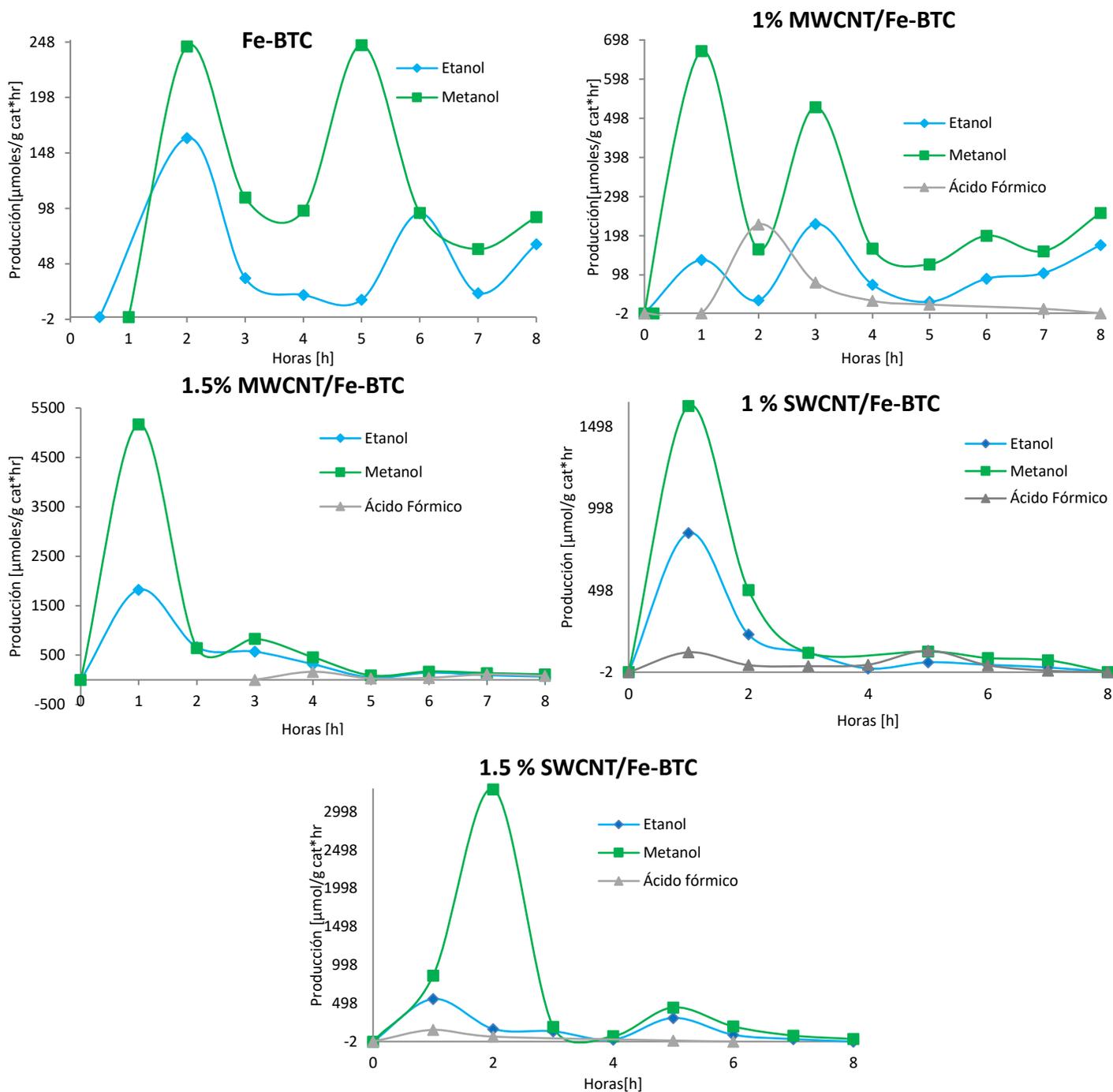


Figura 8.83. Resultado de la fotorreducción de CO_2 para los materiales compósitos con nanotubos de carbono incorporados en el MOF Fe-BTC con MWCNT y SWCNT usando luz visible.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la evaluación de los materiales sintetizados por mecanoquímica de la serie de Fe-BTC con nanotubos de pared simple y múltiple (Figura 8.83), el material con mayor producción es el 1.5%MWCNT, seguido del material con 1.5%SWCNT.

A pesar de que muestra menor producción el que contiene 1%MWCNT, parece ser el más constante durante las 8 horas de reacción, ya que no dejó de producir por arriba de los 100 $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{hora}$, durante todo el tiempo de reacción.

Es notable que todos los materiales inclinan su selectividad hacia el metanol, aunque también se produce etanol y un poco de ácido fórmico.

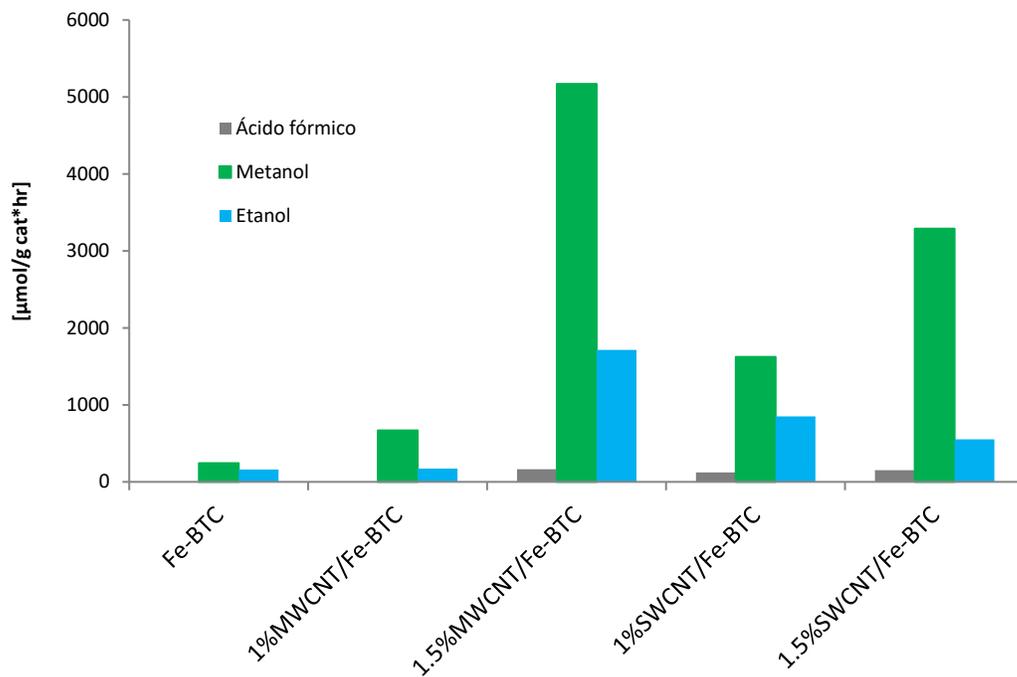


Figura 8.84. Producción máxima de combustibles en la fotorreducción de CO_2 para los materiales compósitos incorporados en el MOF Fe-BTC con nanotubos de pared múltiple y simple.

Finalmente, para la evaluación en el sistema continuo de los materiales MIL-101(Fe) y los del MIL-125(Ti) (Figura 8.85), este último fue el que obtuvo mejores resultados en cuanto a producción de metanol se refiere; aunque, su homólogo con 1%MWCNT resultó ser más constante durante toda la reacción, para estos materiales. Se observa un notorio aumento en la cantidad de etanol formado comparado con los sintetizados por el método hidrotermal/solvotermal, debido probablemente a la diferente morfología y estructura que mostró este material.

En cuanto al MIL-101(Fe) se muestra menos activo que en el caso del sistema por lotes, lo cual consideramos se debe al menor contacto entre la mezcla reaccionante; además este material se muestra más sensible al colapso después de la reacción, ya que al realizar un análisis de este material después de la evaluación, se observa que sus características y estructura se modifican considerablemente, más que en el caso de los materiales sintetizados por el método hidrotermal/solvotermal.

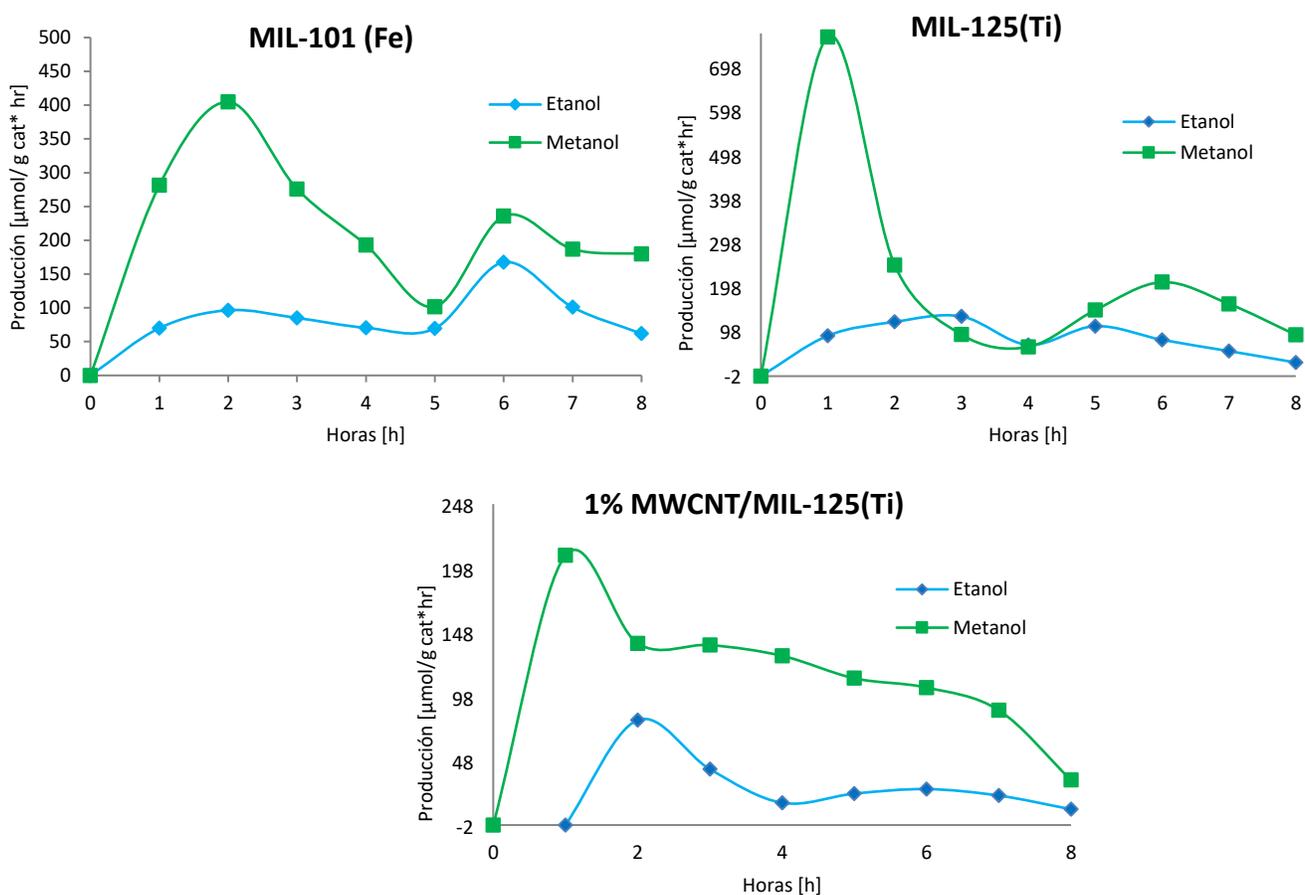


Figura 8.85. Resultado de la fotorreducción de CO_2 para los MOF MIL-101(Fe) y MIL-125(Ti) con y sin nanotubos de pared múltiple usando luz Visible.

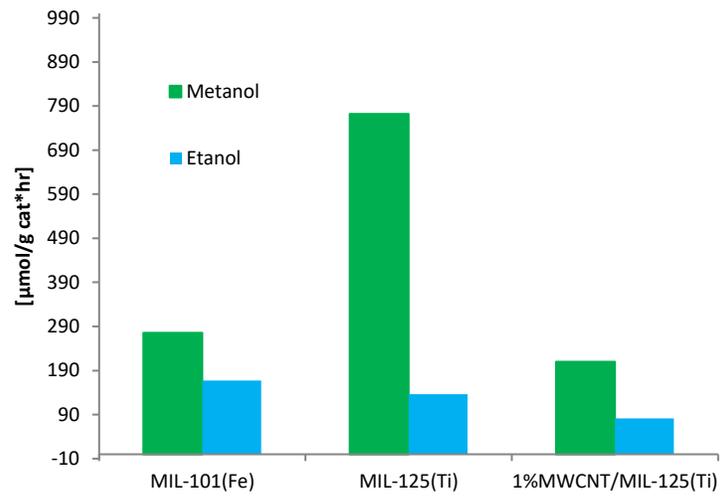


Figura 8.86. Producción máxima de combustibles en la fotorreducción de CO_2 para los materiales compósitos incorporados en el MOF Fe-BTC con nanotubos de pared múltiple y simple.

8.4.3 Difracción de rayos-X de los materiales evaluados en la fotorreducción de CO_2

En las siguientes figuras se muestran los patrones de difracción de rayos-X de los materiales sintetizados por el método de mecanoquímica después de su evaluación fotocatalítica.

En la figura 8.87 se observan los patrones de difracción del MOF Fe-BTC puro y de la serie de materiales compósitos con MWCNT y SWCNT y, en ellos es posible observar pequeños cambios en su estructura, indicativo de un colapso parcial de la misma, cabe destacar que el cambio estructural del material es más evidente en el caso de los materiales compósitos lo cual puede ser atribuido al proceso de síntesis.

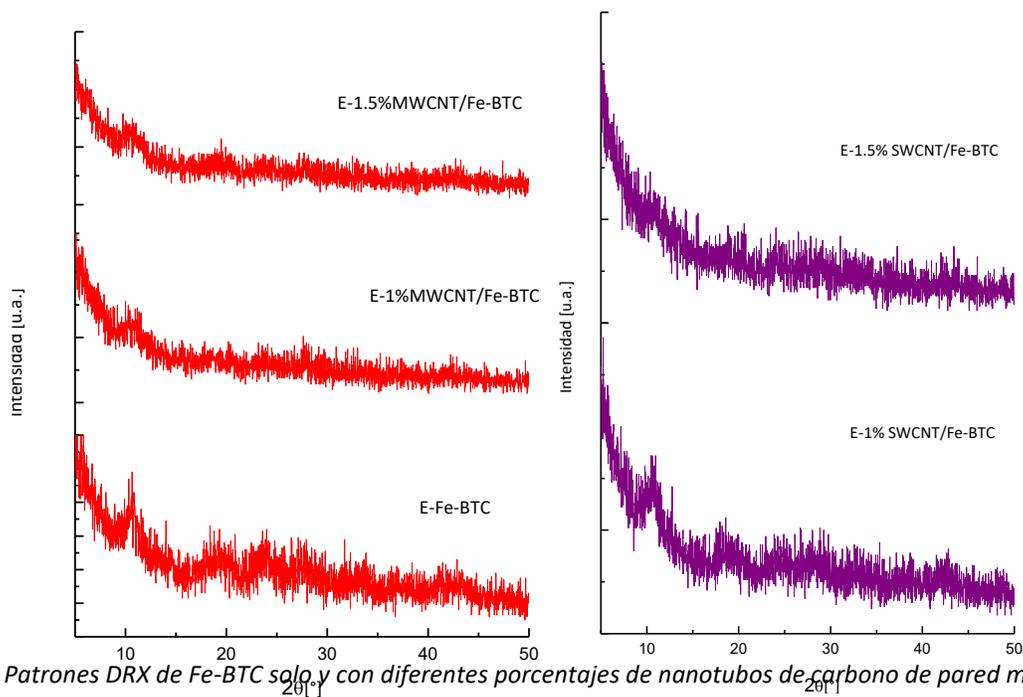


Figura 8.87. Patrones DRX de Fe-BTC solo y con diferentes porcentajes de nanotubos de carbono de pared múltiple y pared simple evaluados (E) en la fotorreducción de CO_2

La figura 8.88 muestra los patrones de difracción de rayos-X del MIL-101(Fe) sintetizado por el método de mecanoquímica, en la cual puede observarse una disminución en la intensidad de las reflexiones principales de este material, lo cual consideramos que se debe al proceso de síntesis y a las horas de molienda por, ya que la estructura inicial del material muestra algunas diferencias respecto al material sintetizado por el método hidrotérmal/solvotérmal.

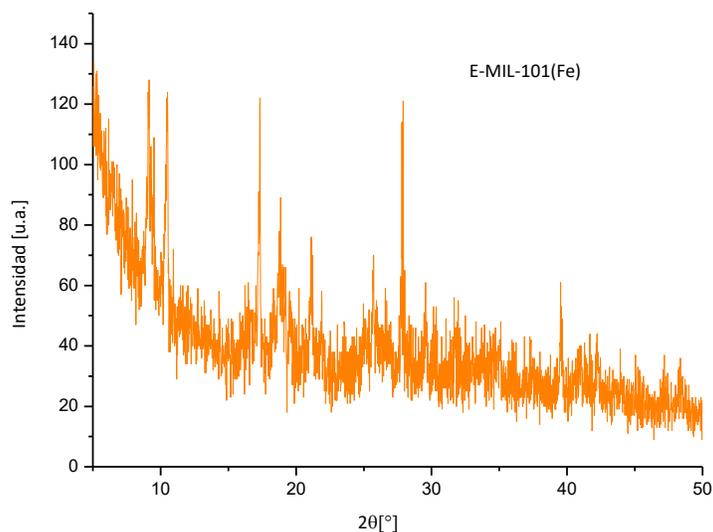


Figura 8.88. Patrones DRX de MIL-101(Fe) evaluado (E) en la fotorreducción de CO₂

Para los materiales del MOF MIL-125(Ti) se muestran los patrones de difracción de rayos-X después de la evaluación del material en la fotorreducción del CO₂ (figura 8.89), siendo el material con 1% de MWCNT el más afectado en su estructura ya que en el patrón de difracción muestra un colapso en su estructura, a diferencia del MIL-125(Ti) puro en el cual se observan las reflexiones características del material en $2\theta = 17$ y 25° .

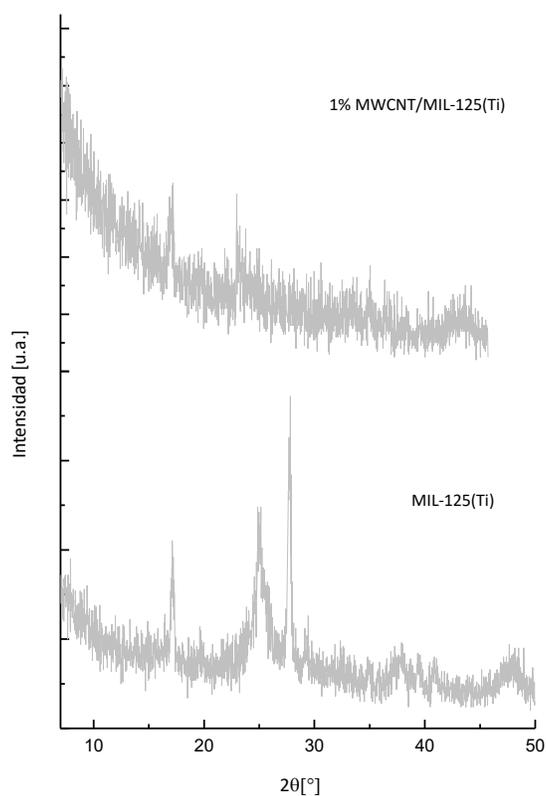


Figura 8.89. Patrones DRX de MIL-125(Ti) solo y con nanotubos de carbono de pared múltiple evaluados (E) en la fotorreducción de CO₂

Capítulo 9

Conclusiones

- ❖ Se sintetizaron los MOF de Fe-BTC, MIL-101(Fe) y MIL-125(Ti) mediante el método hidrotermal/solvotermal, comprobándose la estructura característica de estos materiales por difracción de rayos-X.
- ❖ Se sintetizaron los materiales compósitos por el método hidrotermal/solvotermal, haciendo la incorporación de nanotubos de carbono de pared simple y pared múltiple, y se corroboró mediante difracción de rayo-X que la estructura de los materiales no sufrió cambio con la adición de los NTCs; además, con la espectroscopia Raman fue posible observar como es que los nanotubos efectivamente se encontraban incorporados en el material.
- ❖ Con la caracterización de los materiales fue posible determinar sus propiedades morfológicas y estructurales. Con la Microscopía Electrónica de Barrido pudimos observar la morfología característica de los MOFs sintetizados. Además, también fue observado como los nanotubos de carbono interactúan con el MOF. En el caso del Fe-BTC observamos como los nanotubos de carbono estaban inmersos dentro del material, concluyendo que el MOF crece alrededor de los nanotubos. Algo similar ocurrió en el caso del MIL-101(Fe) en el cual pudimos observar como el MOF con estructura bipiramidal crecía sobre los nanotubos de carbono. Finalmente para el caso del MIL-125(Ti) a diferencia de los MOFs anteriores los nanotubos se mantenían fuera de la estructura del MOF pero en contacto con el material.
- ❖ Fueron obtenidos los materiales por el método mecanoquímico, teniendo como mejor material por su facilidad de síntesis y un tiempo mínimo de molienda al Fe-BTC, ya que haciendo un barrido en tiempos de molienda se observó que el material se forma desde los 20 minutos de molienda. Sin embargo, los materiales MIL-101(Fe) y MIL-125(Ti) mostraron patrones de DRX muy diferentes a los característicos de estos materiales. Además, por MEB se observaron diferentes morfologías para estos dos MOFs, mientras que para el Fe-BTC se observó la morfología característica de estos materiales; así como, en los materiales compósitos se observó la presencia de los NTCs incorporados en los MOFs. El MOF MIL-101(Fe) se formó estructuralmente de acuerdo a los patrones de DRX para este material; sin embargo, la observación de las micrografías mostró que la morfología era diferente al material sintetizado por la vía hidrotermal/solvotermal. Finalmente, en cuanto al MIL-125(Ti) de acuerdo a las micrografías, el material empezaba a formarse en un tiempo de molienda de 36 horas, por lo cual no quisimos hacer más pruebas debido al largo tiempo de molienda y costo energético que ello requería.
- ❖ Se llevó a cabo la evaluación catalítica de los materiales sintetizados por el método hidrotermal/solvotermal con la incorporación de los nanotubos de carbono de pared múltiple usando como fuente de irradiación una lámpara de LEDs en la región del Visible y UV. En las cuales encontramos como mejores materiales a los incorporados 1 y 1.5% de nanotubos de carbono, atribuyendo esto a la cantidad óptima de nanotubos con los cuales los materiales no colapsan, después de la evaluación catalítica.
- ❖ Se realizó la evaluación de los mejores materiales usando radiación en la región del Ultravioleta, teniendo como resultado que los materiales de la serie MIL-125(Ti) fueron los que tuvieron una producción más constante y mayor hacia etanol y metanol, lo cual atribuimos a que absorben en la región del ultravioleta.
- ❖ En cuanto a la evaluación de los materiales aplicando el sistema continuo con luz en la región del Visible, el material que nos dio mejores resultados fue el Fe-BTC con nanotubos de carbono de pared múltiple, mostrando una mayor producción hacia metanol y etanol.
- ❖ En las evaluaciones de los materiales sintetizados por el método mecanoquímico, igualmente los materiales que tuvieron mejores rendimientos fueron los de Fe-BTC, por lo que consideramos a éstos como los mejores materiales de las series, aunque cabe resaltar que todos los materiales probados

fueron activos en menor o mayor grado y que la incorporación de los nanotubos de carbono tuvo un efecto positivo en la actividad fotocatalítica de los materiales, observándose tanto en los resultado de la fotorreducción del CO₂ como en los valores de band-gap encontrados.

Capítulo 10

Referencias Bibliográficas

- [1] S. Das and W. M. A. Wan Daud, " Photocatalytic CO₂ transformation into fuel: A review on advances in photocatalyst and photoreactor", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 39, pp. 765-805, 2014.
- [2] C.-C. Wang, Y.-Q. Zhang, J. Li, and P. Wang, "Photocatalytic CO₂ reduction in metal–organic frameworks: A mini review", *Journal of Molecular Structure*, vol. 1083, pp. 127-136, 2015.
- [3] M. Blesa and J. Blanco, "Solar safe water", *Universidad Nacional de San Martín Argentina*, pp. 135-152, 2005.
- [4] N. Serpone, "Solar Energy Mater", *Solar Cells*, vol. 38, p. 369, 1995.
- [5] A. Black S., "Síntesis, caracterización y ensayos cinéticos del nanocomposite RuO₂/TiO₂/MWCNT/Pt en la producción fotocatalítica de combustibles solares bajo iluminación UV y VIS", *tesis maestría, Facultad de ciencias department de química Universidad Autónoma de Barcelona*, pp. 3-7, 2011.
- [6] S. E. Schwartz, "Uncertainty in climate sensitivity: Causes, consequences, challenges", *Energy & Environmental Science*, 10.1039/B810350J vol. 1, no. 4, pp. 430-453, 2008.
- [7] M. B. Bhalchandra and A. Masaio, "Transformation and utilization of Carbon Dioxide", *Springer*, pp. 33-55, 2014.
- [8] S.-N. Kim, J. Kim, H.-Y. Kim, H.-Y. Cho, and W.-S. Ahn, "Adsorption/catalytic properties of MIL-125 and NH₂-MIL-125", *Catalysis Today*, vol. 204, pp. 85-93, 2013.
- [9] H. C. Zhou, J. R. Long, and O. M. Yaghi, "Introduction to metal-organic frameworks", *Chem Rev*, vol. 112, no. 2, pp. 673-4, 2012.
- [10] L. Shen, R. Liang, and L. Wu, "Strategies for engineering metal-organic frameworks as efficient photocatalysts", *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 36, no. 12, pp. 2071-2088, 2015.
- [11] M. Chen, J. Yan, Y. Tan, Y. Li, Z. Wu, L. Pan, and Y. Liu, "Hydroxyalkylation of Phenol with Formaldehyde to Bisphenol F Catalyzed by Keggin Phosphotungstic Acid Encapsulated in Metal–Organic Frameworks MIL-100(Fe or Cr) and MIL-101(Fe or Cr)", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 54, no. 47, pp. 11804-11813, 2015/12/02 2015.
- [12] A. Zukal, M. Opanasenko, M. Rubeš, P. Nachtigall, and J. Jagiello, "Adsorption of pentane isomers on metal-organic frameworks Cu-BTC and Fe-BTC", *Catalysis Today*, vol. 243, pp. 69-75, 2015.
- [13] B.-J. Zhu, X.-Y. Yu, Y. Jia, F.-M. Peng, B. Sun, M.-Y. Zhang, T. Luo, J.-H. Liu, and X.-J. Huang, "Iron and 1,3,5-Benzenetricarboxylic Metal–Organic Coordination Polymers Prepared by Solvothermal Method and Their Application in Efficient As(V) Removal from Aqueous Solutions", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 15, pp. 8601-8607, 2012.
- [14] G. Autie-Castro, M. A. Autie, E. Rodríguez-Castellón, C. Aguirre, and E. Reguera, "Cu-BTC and Fe-BTC metal-organic frameworks: Role of the materials structural features on their performance for volatile hydrocarbons separation", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 481, pp. 351-357, 9/20/ 2015.
- [15] L. Sciortino, A. Alessi, F. Messina, G. Buscarino, and F. M. Gelardi, "Structure of the FeBTC Metal–Organic Framework: A Model Based on the Local Environment Study", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 14, pp. 7826-7830, 2015.

- [16] N. V. Maksimchuk, O. V. Zalomaeva, I. Y. Skobelev, K. A. Kovalenko, V. P. Fedin, and O. A. Kholdeeva, "Metal-organic frameworks of the MIL-101 family as heterogeneous single-site catalysts", *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 468, no. 2143, pp. 2017-2034, 2012.
- [17] M. Dan-Hardi, C. Serre, T. Frot, L. Rozes, G. Maurin, C. Sanchez, and G. Férey, "A New Photoactive Crystalline Highly Porous Titanium(IV) Dicarboxylate", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 31, pp. 10857-10859, 2009/08/12 2009.
- [18] N. Stock and S. Biswas, "Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites", *Chem Rev*, vol. 112, no. 2, pp. 933-69, 2012.
- [19] R. Zanella, "Metodologías para síntesis de nanopartículas: Controlando forma y tamaño", *Mundo Nano*, vol. 5, No. 1, p. 75, 2012.
- [20] Y.-R. Lee, J. Kim, and W.-S. Ahn, "Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review", *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 30, no. 9, pp. 1667-1680, 2013.
- [21] M. K. Beyer and H. Clausen-Schaumann, "Mechanochemistry: The Mechanical Activation of Covalent Bonds", *Chemical Reviews*, vol. 105, pp. 2921-2048, 2004.
- [22] Y. Li, J. Miao, X. Sun, J. Xiao, Y. Li, H. Wang, Q. Xia, and Z. Li, "Mechanochemical synthesis of Cu-BTC@GO with enhanced water stability and toluene adsorption capacity", *Chemical Engineering Journal*, vol. 298, pp. 191-197, 2016.
- [23] N. V. Popov, "Carbon nanotubes: properties and application", *Materials Science and Engineering*, vol. 46, pp. 61-102, 2004.
- [24] K. Balasubramanian and M. Burghard, "Chemically Functionalized Carbon Nanotubes", *Small*, vol. 1, pp. 180-192, 2005.
- [25] M. Kumar and Y. Ando, "Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 10, pp. 180-192, 2010.
- [26] N. Saifuddin, A. Z. Raziah, and A. R. Junizah, "Carbon nanotubes: A review on structure and their interaction with proteins", *Journal of Chemistry*, vol. 2013, pp. 1-18, 2013.
- [27] P. J. F. Harris, "Carbon Nanotubes and Related Structures", *Cambridge University Press*, 2003.
- [28] J. M. Planeix, N. Coustel, B. Coq, V. Brotons, P. S. Kumbhar, and R. Dutartre, "Application of carbon nanotubes as supports in heterogeneous catalysis", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 116, p. 7935, 1994.
- [29] M. Terrones, "Science and technology of the twenty-first century: Synthesis, properties and applications of Carbon Nanotubes", *Annual reviews of materials research*, vol. 33, pp. 419-501, 2003.
- [30] N. M. Mubarak, E. C. Abdullah, N. S. Jayakumar, and J. N. Sahu, "An overview on methods for the production of carbon nanotubes", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, no. 4, pp. 1186-1197, 2014.
- [31] H.-K. Youn, J. Kim, and W.-S. Ahn, "MWCNT synthesis over Fe-BTC as a catalyst/carbon source via CVD", *Materials Letters*, vol. 65, no. 19-20, pp. 3055-3057, 2011.
- [32] Harris and P. F., "Carbon nanotubes and related structures; New materials for the Twenty-first Century", *Cambridge University Press*, 1999.

- [33] H. M. H., M. M.I.F., and R. A.M., "Tecnologia dos nanotubos de carbono:Tendencias e perspectivas de uma área multidisciplinar", *Química Nova*, vol. 27, pp. 986-992, 2004.
- [34] L.-C. Qin, X. Zhao, K. Hirahara, Y. Miyamoto, Y. Ando, and S. Iijima, "Materials science: The smallest carbon nanotube", *Nature*, 10.1038/35040699 vol. 408, no. 6808, pp. 50-50, 2000.
- [35] W. J. Yu, S. H. Chae, Q. A. Vu, and Y. H. Lee, "Sorting centimetre-long single-walled carbon nanotubes", *Sci Rep*, vol. 6, p. 30836, 2016.
- [36] R. Hirlekar, M. Yamagar, H. Garse, M. Vij, and V. Kadam, "Carbon nanotubes and its applications: A review", *Asian Journal of Pharmaceutical and clinical Research*, vol. 2, 2009.
- [37] Y. Wang, Y. Yu, L. Rui, L. Huijin, Z. Wei, L. Lianjie, D. Wubiao, and L. Bo, "Hydrogen production with ultrahigh efficiency under visible light by graphene well-wrapped UiO-66-NH₂ octahedrons", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 5, pp. 20136-20140, 2017.
- [38] P. Yunhong, L. Xiyi, X. Qibin, W. Junliang, L. Zhong, L. Yingwei, and X. Jing, "Formation of willow leaf-like structures composed of NH₂-MIL68(In) on a multifunctional multiwalled carbon nanotube backbone for enhanced photocatalytic reduction of Cr(VI)", *Nano Research*, vol. 12274, pp. 1-5, 2017.
- [39] H. T. Gomes, P. V. Samant, P. Serp, P. Kalck, J. L. Figueiredo, and J. L. Faria, "Carbon Nanotubes and Xerogels as Supports of Well-Dispersed Pt Catalysts for Environmental Applications", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 54, p. 175, 2004.
- [40] A. Botello-Mendez, J. Campos Delgado, A. Morelos Gomez, J. M. Romo Herrera, H. Navarro, and M. Terrones, "Controlling the dimensions, reactivity and crystallinity of multiwalled carbon nanotubes using low ethanol concentrations", *Chemical Physics Letters*, vol. 453, pp. 55-61, 2008.
- [41] J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, and K. Shelimov, "Fullerene pipes", *Science*, vol. 280, pp. 1253-1256, 1998.
- [42] R. J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, and H. Dai, "Noncovalent sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes for protein immobilization", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, pp. 3838-3839, 2001.
- [43] W.-H. Lee, C.-H. Liao, M.-F. Tsai, C.-W. Huang, and J. C. S. Wu, "A novel twin reactor for CO₂ photoreduction to mimic artificial photosynthesis", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 132-133, pp. 445-451, 2013.
- [44] D. Gust, T. A. Moore, and A. L. Moore, "Solar Fuels via Artificial Photosynthesis", *Accounts of Chemical Research*, vol. 42, no. 12, pp. 1890-1898, 2009/12/21 2009.
- [45] L. Collado B. , "Fotosíntesis artificial: Influencia de la química superficial y los procesos optoelectrónicos de la reducción de CO₂", *Tesis doctorado, Universidad rey Juan Carlos*, pp. 22-28 2015.
- [46] H. Narayanan, B. Viswanathan, and Y. Suguna, "Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide: Issues and Prospects", *Current Catalysis*, vol. 5, 2016.
- [47] S. Iguchi, K. Teramura, S. Hosokawa, and T. Tanaka, "Photocatalytic conversion of CO₂ in an aqueous solution using various kinds of layered double hydroxides", *Catalysis Today*, vol. 251, pp. 140-144, 2015.

- [48] T. Miyasaka, T. Watanabe, A. Fujishima, and K. Honda, "Highly efficient quantum conversion at chlorophyll a-lecithin mixed monolayer coated electrodes", *Nature*, 10.1038/277638a0 vol. 277, no. 5698, pp. 638-640, 1979.
- [49] J. N. Antúnez, "Materiales metal-orgánicos para la transformación de CO₂ a productos de valor agregado mediante fotosíntesis artificial", *Tesis de Maestría de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco*, pp. 50-80, 2016.
- [50] D. Sun, Y. Fu, W. Liu, L. Ye, D. Wang, L. Yang, X. Fu, and Z. Li, "Studies on Photocatalytic CO₂ Reduction over NH₂-Uio-66(Zr) and Its Derivatives: Towards a Better Understanding of Photocatalysis on Metal–Organic Frameworks", *Chemistry - A European Journal*, vol. 19, no. 42, pp. 14279-14285, 2013.
- [51] H. Fei, M. D. Sampson, Y. Lee, C. P. Kubiak, and S. M. Cohen, "Photocatalytic CO₂ Reduction to Formate Using a Mn(I) Molecular Catalyst in a Robust Metal–Organic Framework", *Inorganic Chemistry*, vol. 54, no. 14, pp. 6821-6828, 2015/07/20 2015.
- [52] C. Wang, Z. Xie, K. E. deKrafft, and W. Lin, "Doping Metal–Organic Frameworks for Water Oxidation, Carbon Dioxide Reduction, and Organic Photocatalysis", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 34, pp. 13445-13454, 2011.
- [53] Y. Fu, D. Sun, Y. Chen, R. Huang, Z. Ding, X. Fu, and Z. Li, "An Amine-Functionalized Titanium Metal–Organic Framework Photocatalyst with Visible-Light-Induced Activity for CO₂ Reduction", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, no. 14, pp. 3364-3367, 2012.
- [54] I. Hod, M. D. Sampson, P. Deria, C. P. Kubiak, O. K. Farha, and J. T. Hupp, "Fe-Porphyrin-Based Metal–Organic Framework Films as High-Surface Concentration, Heterogeneous Catalysts for Electrochemical Reduction of CO₂", *ACS Catalysis*, vol. 5, no. 11, pp. 6302-6309, 2015.
- [55] K. Wang, J. Yu, L. Liu, L. Hou, and F. Jin, "Hierarchical P-doped TiO₂ nanotubes array@Ti plate: Towards advanced CO₂ photocatalytic reduction catalysts", *Ceramics International*, vol. 42, no. 14, pp. 16405-16411, 2016.
- [56] S. K. Parayil, A. Razzaq, S.-M. Park, H. R. Kim, C. A. Grimes, and S.-I. In, "Photocatalytic conversion of CO₂ to hydrocarbon fuel using carbon and nitrogen co-doped sodium titanate nanotubes", *Applied Catalysis A: General*, vol. 498, pp. 205-213, 2015.
- [57] E. Rojas García, R. López Medina, M. May Lozano, I. Hernandez Pérez, M. J. Valero, and A. M. Maubert Franco, "Adsorption of Azo-Dye Orange II from Aqueous Solutions Using a Metal-Organic Framework Material: Iron-Benzenetricarboxylate", *Materials (Basel)*, vol. 7, pp. 8037-8057, 2014.
- [58] Tang J., Yang M., Yang M., Wang J., Dong W., and W. G., "Heterogeneous Fe-MIL-101 catalysts for efficient one-pot four-component coupling synthesis of highly substituted pyrroles", *New J. Chem-*, vol. 39, pp. 4919-4923, 2015.
- [59] A. R. Oveisi, A. Khorramabadi-zad, and S. Daliran, "Iron-based metal-organic framework, Fe(BTC): an effective dual-functional catalyst for oxidative cyclization of bisnaphthols and tandem synthesis of quinazolin-4(3H)-ones", *RSC Advances*, vol. 6, pp. 1136-1142, 2015.
- [60] M. Asiabi, A. Mehdinia, and A. Jabbari, "Electrospun biocompatible Chitosan/MIL-101 (Fe) composite nanofibers for solid-phase extraction of 9-tetrahydrocannabinol in wholeblood samples using Box-Behnken experimental design", *Journal of Chromatography A*, vol. 1479, pp. 71-80, 2016.

- [61] W. M. Anjum, B. Bueken, D. De Vos, and I. F. Vankelecom, "MIL-125(Ti) based mixed matrix membranes for CO₂ separation from CH₄ and N₂", *Journal of Membrane Science*, vol. 502, pp. 21-28, 2016.
- [62] T. Araya, C.-C. Chen, M.-k. Jia, D. Jhonson, R. Li, and Y.-p. Huang, "Selective degradation of organic dyes by a resin modified Fe-based metal-organic framework under visible light irradiation", *Optical Materials*, vol. 64, pp. 512-523, 2016.
- [63] A. García Pla, "Caracterización de materiales reticulados metal-orgánicos tipo MIL-125(Ti) como semiconductores con aplicaciones optoelectricas", Ingeniería, Universidad Politécnica de Valencia, 2017.
- [64] M. Bellusci, P. Guglielmi, A. Masi, F. Padella, G. Singh, N. Yaacoub, D. Peddis, and D. Secci, "Magnetic Metal-Organic Framework Composite by Fast and Facile Mechanochemical Process", *Inorganic Chemistry*, vol. 57, no. 4, pp. 1806-1814, 2018/02/19 2018.
- [65] X. Hu, X. Lou, C. Li, Y. Ning, Y. Liao, Q. Chen, E. S. Mananga, M. Shen, and B. Hu, "Facile synthesis of the Basolite F300-like nanoscale Fe-BTC framework and its lithium storage properties", *RSC Advances*, vol. 6, 2016.
- [66] X. LI, W. Guo, Z. Liu, R. Wang, and H. Liu, "Fe-based MOFs for efficient adsorption and degradation of acid orange 7 in aqueous solution via persulfate activation", *Applied Surface Science*, vol. 369, pp. 130-136, 2016.
- [67] X. Lian and B. Yan, "A postsynthetically modified MOF hybrid as a ratiometric fluorescent sensor for anion recognition and detection", *Dalton Transactions*, vol. 46, 2016.
- [68] Q. Xie, Y. Li, Z. Lv, H. Zhou, X. Yang, J. Chen, and H. Guo, "Effective Adsorption and removal of Phosphate from Aqueous Solutions and Eutrophic Water by Fe-based MOFs of MIL-101", *Nature Scientific Reports*, vol. 7, 2017.
- [69] S. Hu, M. Liu, K. Li, Y. Zuo, A. Zhang, C. Song, G. Zhang, and X. Guo, "Solvothermal synthesis of NH₂-MIL-125(Ti) from circular plate to octahedron", *CrystEngComm*, vol. 16, pp. 9645-9650, 2014.
- [70] G. Majano, O. Ingold, M. Yulikov, G. Jeschke, and J. Pérez-Ramírez, "Room-temperature synthesis of Fe-BTC from layered iron hydroxides: the influence of precursor organisation", *CrystEngComm*, vol. 15, no. 46, pp. 9885-9892, 2013.
- [71] N. Gómez Cerezo, "Síntesis, caracterización y análisis de propiedades fotocatalíticas de compuestos basados en CeO₂/TiO₂", Tesis Universidad Autónoma de Madrid-CSIC, 2013.
- [72] A. Dolgonos, T. O. Mason, and K. R. Poepelmeier, "Direct optical band gap measurement in polycrystalline semiconductors: A critical look at the Tauc method", *Solid state chemistry*, no. 243, pp. 43-48, 2016.
- [73] D. A. Skoog, J. F. Holler, and S. R. Crouch, "Principios de análisis instrumental", vol. 6a edición, pp. 481-497, 2008.
- [74] V. J. González Veázquez, "Nanomateriales de carbono, síntesis, funcionalización y aplicaciones", *Universidad Carlos III de Madrid*, vol. Tesis doctoral, 2015.
- [75] T. Piqué M. and A. Vázquez, "Uso de la espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier en el estudio de la hidratación del cemento", *Concreto y cemento, Investigación y desarrollo*, vol. 3, 2012.

Capítulo 11

Apéndices

11.1 Fundamentos de las técnicas de caracterización

11.1.1 Difracción de rayos-X

La técnica de difracción por rayos-X es una técnica no destructiva utilizada en los análisis de materiales cristalinos, la cual es usada en un rango de longitudes de onda entre 0.5-2.5 nm.

Caracterizar un material por difracción de rayos-X nos brinda información sobre las fases presentes en el material; así como la medición de propiedades estructurales tales como forma, tamaño de grano, composición de la fase, orientación preferencial de diversos materiales y tensión interna de las regiones cristalinas.

La interacción de un material cristalino con los rayos-X provoca la generación de un patrón de ondas que comúnmente se interpreta aplicando la ley de Bragg como sigue:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Donde:

n : número entero

λ : longitud de onda de los rayos X

d : distancia entre los planos paralelos sucesivos de la red cristalina

θ : ángulo entre los rayos incidentes y los planos de la dispersión.

Cada sólido se organiza de una forma diferente en el espacio, ya que la distancia entre los diferentes planos que definen la red cristalina, determinan el valor del ángulo de Bragg, este ángulo se considera la "huella de identidad" y permite que cada sólido ordenado tenga su propio difractograma de rayos-X.

El patrón de intensidades depende de la posición de los haces difractados, los cuales a su vez dependen del tamaño y forma de la unidad repetitiva de la celda unitaria.

Los patrones de difracción de rayos-X de las muestras fueron obtenidos utilizando el método de polvos, en el cual se pulveriza la muestra lo más finamente posible, para asegurar que la orientación de las partículas sea al azar con respecto al haz incidente, la muestra se hace girar en el haz de rayos-X durante la exposición. Los análisis se hicieron en un difractómetro Philips X'PERT-PRO, con ánodo de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154178$ nm) y un tamaño de paso de $0.02^\circ/\text{min}$.

11.2.2 Espectroscopia UV/VIS por reflectancia difusa

La espectroscopia UV-visible tiene su fundamento en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando esta interacciona con la materia en el rango de longitudes de onda entre

190-800 nm, en el caso de que el análisis se requiera hacer a una muestra sólida se utiliza la medida de reflectancia difusa.

La reflectancia difusa es definida como la fracción de radiación incidente que es reflejada en toda las direcciones por la muestra, el espectro que resulta se obtiene con un porcentaje de reflectancia frente a la longitud de onda, fijando como un 100% de reflectancia la obtenida para una muestra de referencia que no absorba luz en el rango de longitudes de onda utilizado[71].

El espectro que se obtiene tiene una serie de bandas cuya intensidad no tiene relación directa con la concentración, como sucede con los espectros obtenidos en muestras líquidas. Por lo que en estos casos con distorsiones espectrales se puede aplicar la corrección de Kubelka-Munk para la linealización de los datos.

Usualmente para la medición del band-gap son aplicadas técnicas espectroscópicas basadas en absorción de la radiación, como mediciones de transmisión en películas delgadas o mediciones de reflectancia difusa usando la espectroscopia UV-Vis.

En la práctica generalmente, la determinación del Band-Gap (E_g) se hace primero convirtiendo los espectros de reflectancia en espectros $F(R)$ por medio de la ecuación de Kubelka-Munk:

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde R es la reflectancia, y K y S son los coeficientes de absorción y dispersión. Ya que los coeficientes de dispersión de la mayoría de los materiales no varían significativamente a lo largo del intervalo visible en el espectro óptico; por lo tanto, es posible tratar a S como una constante, así entonces sustituimos $F(R)$ por α teniendo así:

$$\alpha = A(h\nu - W)^\gamma \quad \text{Ec. 2}$$

donde, γ puede tomar el valor de $\frac{1}{2}$ o 2 para materiales con band-gap directo o indirecto, respectivamente.

En el caso de que el band-gap sea indirecto, esto puede modificarse debido a los procesos de absorción y emisión de fonones; por lo tanto la ecuación debe ser escalonada por la probabilidad de dichos procesos, lo cual se obtiene por la estadística de Bose-Einstein; así, entonces E_g se puede determinar como la intersección de la extrapolación de X de la región lineal de la gráfica $[F(R) \cdot h\nu]^{1/\gamma}$ vs $h\nu$ (energía) [72].

En este caso para determinar el valor de la band-gap de los materiales se usó un espectrómetro Cary 100 (Varian), en un intervalo de longitud de onda de 190 hasta 800 nm.

11.2.3 Espectroscopia Raman

El efecto conocido como Raman es el resultado de la dispersión inelástica de una radiación incidente con la materia. Cuando ocurre la colisión de un fotón con una molécula, éste puede ser absorbido o no, según su energía y la separación energética de los niveles electrónicos de la molécula. Aunque el fotón no sea absorbido posee un campo eléctrico oscilante que interacciona con la molécula

excitándola a un estado inestable virtual. La molécula polarizada emite otro fotón con igual probabilidad en cualquier dirección del espacio y vuelve a su estado estacionario. Sin no se acopla, el fotón dispersado tendrá la misma energía que el incidente. A este fenómeno se le denomina dispersión Raleygh mientras que al primero se le denomina dispersión Raman.

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de los materiales, ya sea para compuestos orgánicos como inorgánicos permitiendo con esto su identificación. Este análisis se basa en el estudio de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. La luz incidente que presenta frecuencias diferentes a las de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición de la muestra y conocida como dispersión Raman. Esta técnica se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesidad de preparación, además de no ser destructiva y muy útil en el análisis de las estructuras de materiales de carbono, aunque tiene el inconveniente de que la intensidad de la radiación dispersada es muy baja, es por ellos que suelen emplearse fuentes láser[73].

En los espectros Raman de los nanotubos de carbono que son los que atañen a este proyecto suelen observarse 3 bandas principalmente[74]:

1. Los modos de respiración radial o conocidos comúnmente como RBM por sus siglas en inglés “Radial Breathing Modes”, los cuales se observan en el intervalo entre 50 y 350 cm^{-1} , característico en el caso de los nanotubos de pared simple.
2. Modos tangenciales que incluyen los modos de alta energía (banda G) que aparece alrededor de 1600 cm^{-1} y el modo D, en torno a los 1100 cm^{-1}
3. La banda G', la cual corresponde al sobretono de la banda D

Los análisis en este trabajo se realizaron en un espectrómetro Raman In Via Renishaw con un láser de 532 nm (verde), en el rango de 100-4000 cm^{-1} .

11.2.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo y cuantitativo de los grupos funcionales presentes en el material. Este es el método por el cual se estudia la absorción o emisión de energía radiante originada por la interacción entre a radiación electromagnética y el material estudiado.

El IR se basa en que las moléculas tienen la posibilidad de rotar y vibrar a distintas frecuencias, es decir que una molécula puede absorber la energía de fotones en el rango energético de IR en que exista una diferencia en el momento bipolar de la molécula mientras ocurre un movimiento vibracional rotacional y cuando la frecuencia asociada con la radiación resuena con el movimiento vibracional.

Existe un comportamiento característico para un enlace con un tipo atómico, un entorno químico y una concentración de enlaces determinadas. Es posible decir que en un espectro infrarrojo se

pueden manifestar bandas asociadas a casi todos los compuestos moleculares, cada una de las bandas correspondiente a un movimiento vibracional de un enlace dentro de la molécula, es decir que el conjunto de bandas constituye la huella dactilar del compuesto. Así, cada compuesto tiene entonces un compuesto particular frente a un haz de infrarrojo.

Cuando se hace un análisis de infrarrojo se mide la intensidad del haz antes y después de que se interacciona con la muestra, el resultado es expresado en función de la frecuencia de la luz incidente[75].

Esta técnica de análisis permite obtener información acerca de los procesos de absorción y emisión sobre las moléculas de la materia. La espectroscopia infrarroja se usa principalmente para la identificación y estudio de los grupos funcionales de moléculas orgánicas e inorgánicas. Los espectros obtenidos por medio de este análisis pueden ser considerados como las huellas digitales de la sustancia analizada, ya que los espectros muestran bandas que son típicas de grupos funcionales particulares y con localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros de infrarrojo.

Los FTIR de las muestras se realizaron en un equipo Thermo Scientific Nicolet 750 (Thermo Nicolet), en el rango de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ y 64 acumulaciones de 1 segundo.

11.2.5 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido nos permite obtener información acerca de la naturaleza física de la superficie de los materiales. Con esta técnica es posible conocer la morfología externa de los sólidos orgánicos e inorgánicos por medio del enfoque de un haz de electrones que se hace pasar por la muestra haciendo un barrido, como el nombre de la técnica bien lo menciona.

En microscopio electrónico de barrido se fundamenta en el haz de los electrones emitidos desde el cátodo, los cuales son acelerados entre el cátodo y el ánodo por un voltaje que va desde 0.5 a 30 kV formando un haz con una sección transversal de un diámetro de alrededor de 10-50 micras, el cual con un sistema de lentes es minimizado aún más; posteriormente, este se centra en la superficies de la muestra generando la imagen de esta [74].

El SEM puede estar equipado con diversos detectores; entre los más usados están el detector de electrones secundarios que sirve para obtener imágenes con alta resolución, el detector de electrones retrodispersados con el cual es posible obtener imágenes de topografía y composición de la superficie y el detector de energía dispersiva o EDS con el cual se colectan los rayos-X que la muestra genera y con esto realizar análisis semicuantitativos y de cómo están distribuidos los elementos sobre la superficie del material.

Para la realización de este trabajo se ha utilizado un MEB con emisión de campo (MEB-EC) en el que la emisión se produce colocando el filamento en un gradiente de potencial eléctrico, de forma que se pueden conseguir imágenes más claras, menos distorsionadas eléctricamente y con una mejor resolución. La caracterización microestructural de las diferentes muestras se ha realizado con un

Microscopio Electrónico de Emisión de Campo Hitachi, S-4700 FESEM con una resolución de 1.5 nm a 15 kV, que permite la variación en el voltaje de aceleración de 0.5 a 30 kV. El voltaje de trabajo empleado fue de 20 kV. Las muestras fueron metalizada mediante “sputtering” con una capa conductora de oro de un espesor menor o igual a 100 Å para conseguir una superficie conductora (equipo EMScope a vacío).

11.2.6 Adsorción de CO₂

La adsorción es la fijación de moléculas de fluido en la superficie de un sólido. Durante la adsorción de un gas las partículas se acumulan sobre la superficie del sólido. La sustancia que se adsorbe se denomina adsorbato y el material sobre el que lo hace es el adsorbente. El proceso inverso a la adsorción se conoce como desorción. La adsorción se distingue de la absorción en que esta última implica la acumulación de la sustancia absorbida en todo el volumen del absorbente, no solamente en la superficie.

El estudio de la adsorción de diversos gases sobre las superficies sólidas ha revelado que las fuerzas operativas en la adsorción son las mismas en todos los casos. En general se identifican dos tipos básicos de adsorción: la adsorción física, o fisisorción y la adsorción química, o quimisorción. La diferencia entre ellas radica en la fuerza con que se adsorben las moléculas a superficies sólidas. En la adsorción física la fuerza que se establece entre el adsorbato y el adsorbente es del tipo de Van der Waals, por lo tanto es débil y reversible, mientras que en la adsorción química es fuerte e irreversible, debido a que intervienen enlaces químicos entre adsorbato y adsorbente.⁹ La adsorción de gases para la determinación del área específica, volumen de poro y la distribución del tamaño de poro en materiales catalíticos, es útil para el análisis de la textura de un sólido. Por razones de interés práctico la aplicación de la adsorción en la superficie específica y la porosidad de un sólido están limitadas a sólidos que presentan porosidad.

Los análisis de adsorción de CO₂ se realizaron con el fin de determinar la capacidad de los materiales de adsorber CO₂. Esta determinación resulta muy importante ya que nos da un panorama de cómo sería el comportamiento de los materiales en la evaluación de reducción fotocatalítica de CO₂. Dichos análisis se obtuvieron usando un equipo BELSORP-MAX (Bel-Japan) a una temperatura de 298 K. Previo al análisis, las muestras fueron pretratadas en flujo de nitrógeno a 150 °C durante 16 horas, con el fin de hacer una correcta limpieza de los poros del material, eliminando solventes y humedad que pudiera contener el material dentro de sus poros.

11.2 Espectroscopia UV-Vis

Espectros UV-Vis para la determinación del Band-Gap en los MOFs sintetizados por la vía hidrotermal/solvotermal.

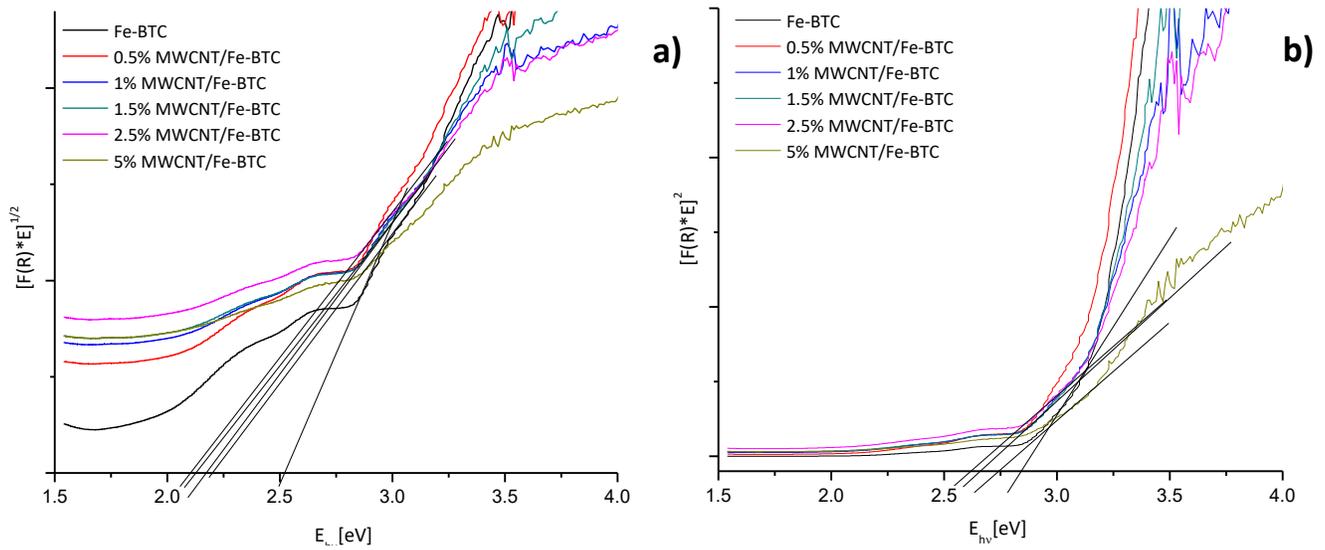


Figura 11.1. Gráficas para la determinación de la transición energética, a) directa y b) indirecta para el Fe-BTC con y sin nanotubos de carbono

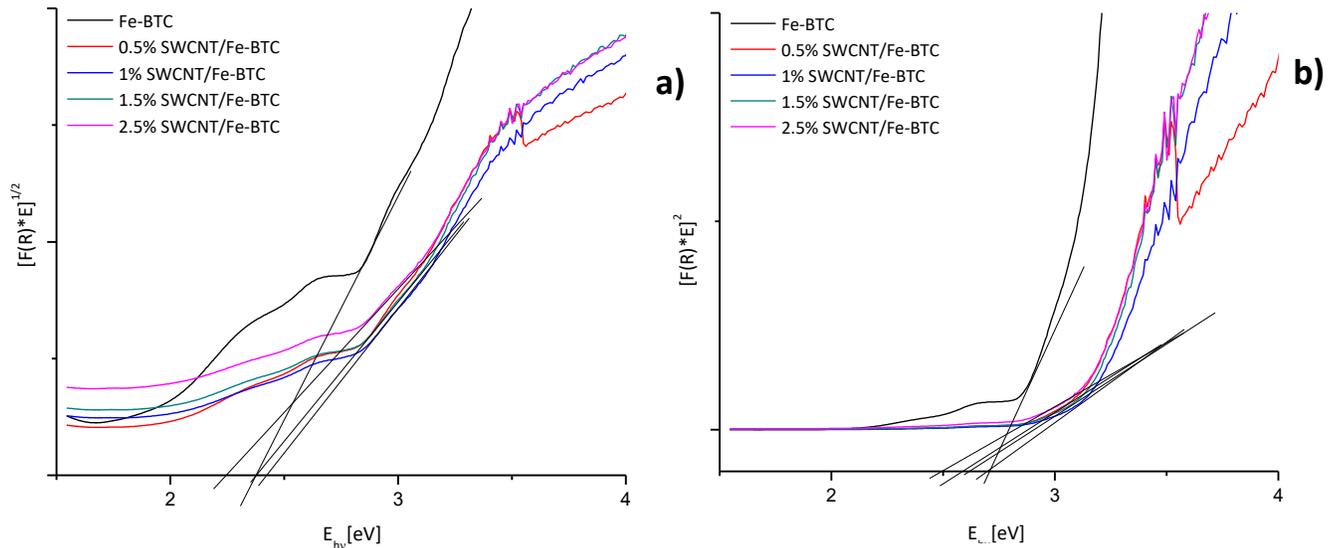


Figura 11.2. Determinación de band-gap del Fe-BTC con incorporación de nanotubos de carbono de pared simple, a) directa, b) indirecta

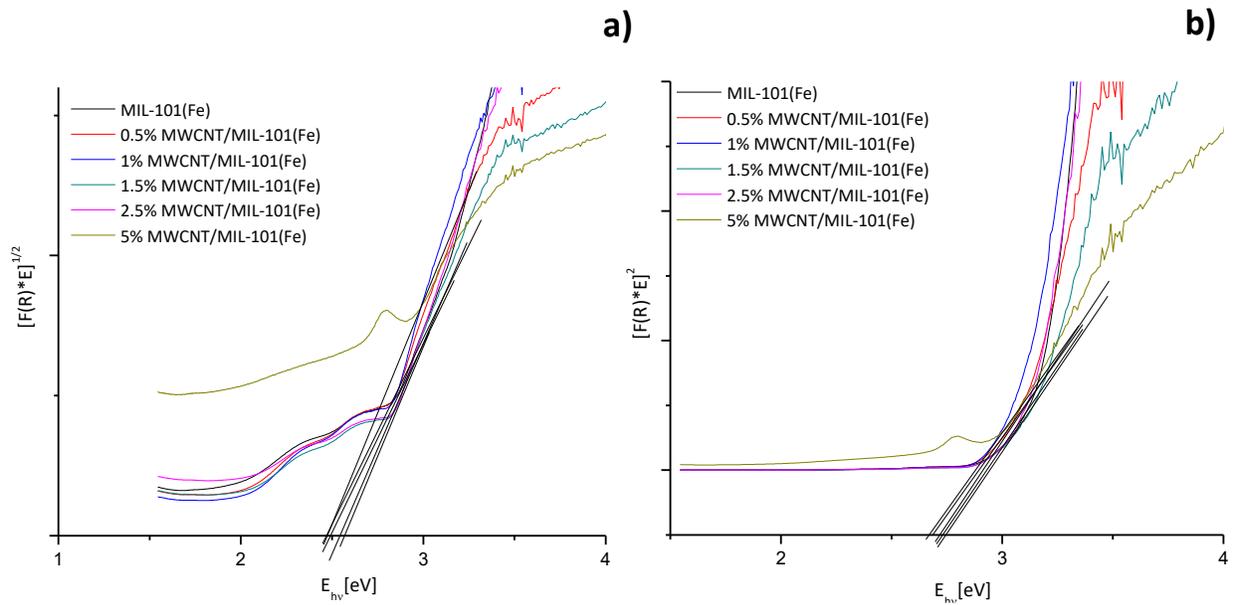


Figura 11.3. Gráficas para la determinación de la transición energética, a) directa y b) indirecta para el MIL-101(Fe) con y sin nanotubos de carbono de pared múltiple

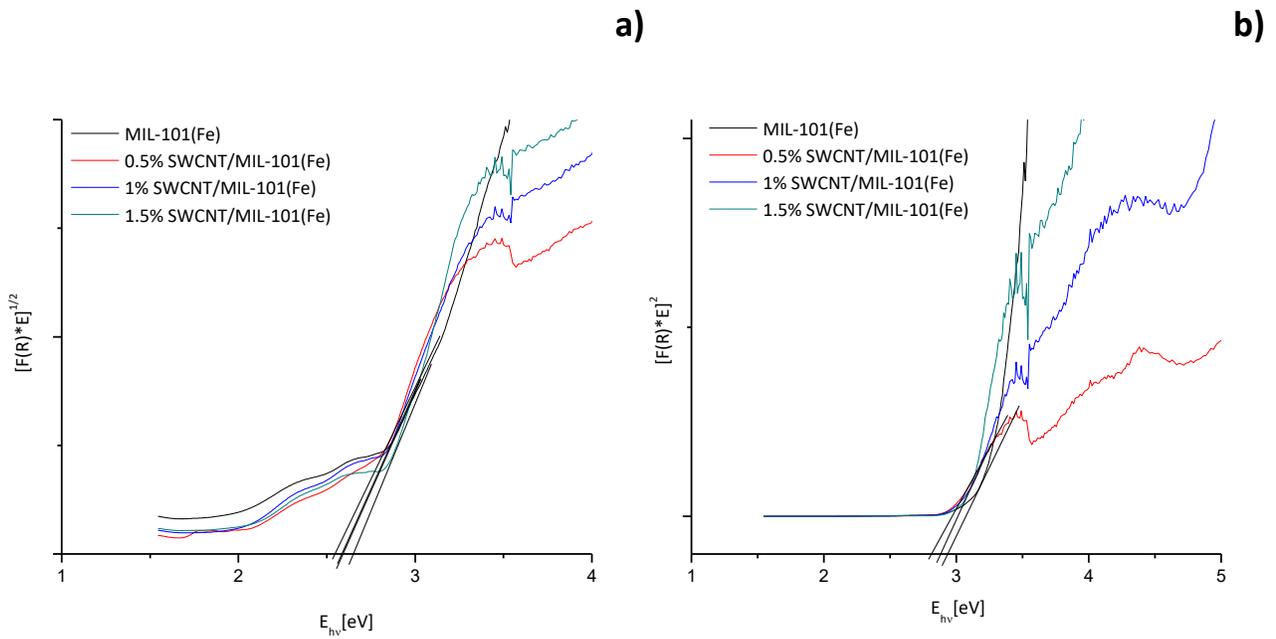


Figura 11.4. Gráficas para la determinación de la transición energética, a) directa y b) indirecta para el MIL-101(Fe) con y sin nanotubos de carbono de pared simple

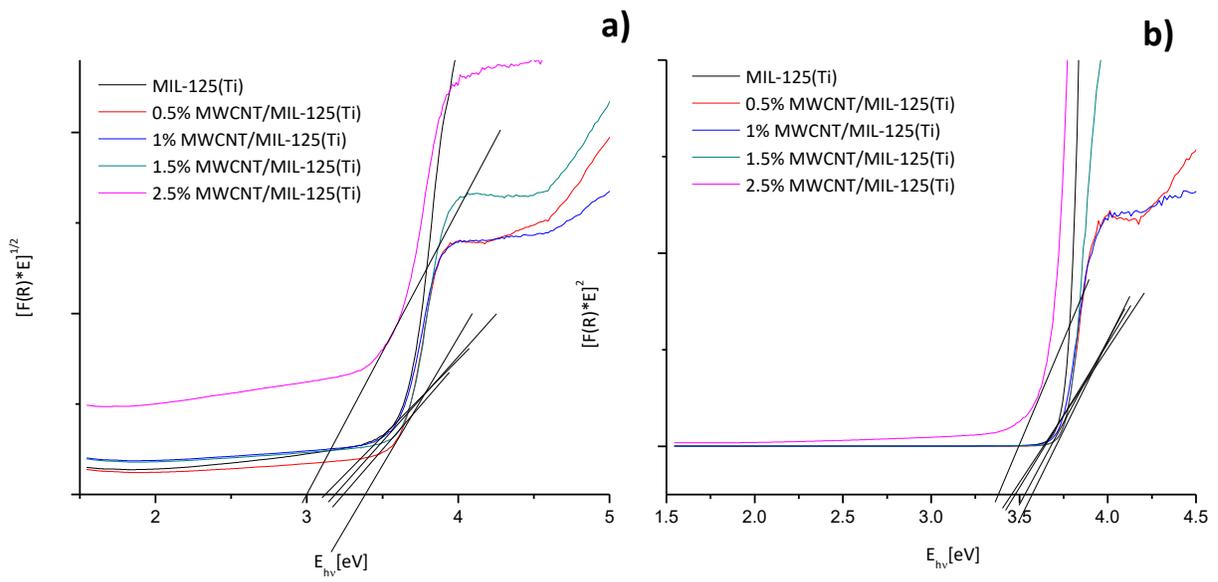


Figura 11.5. Transición directa a), indirecta b) para el MIL-125 (Ti) con y sin nanotubos de carbono

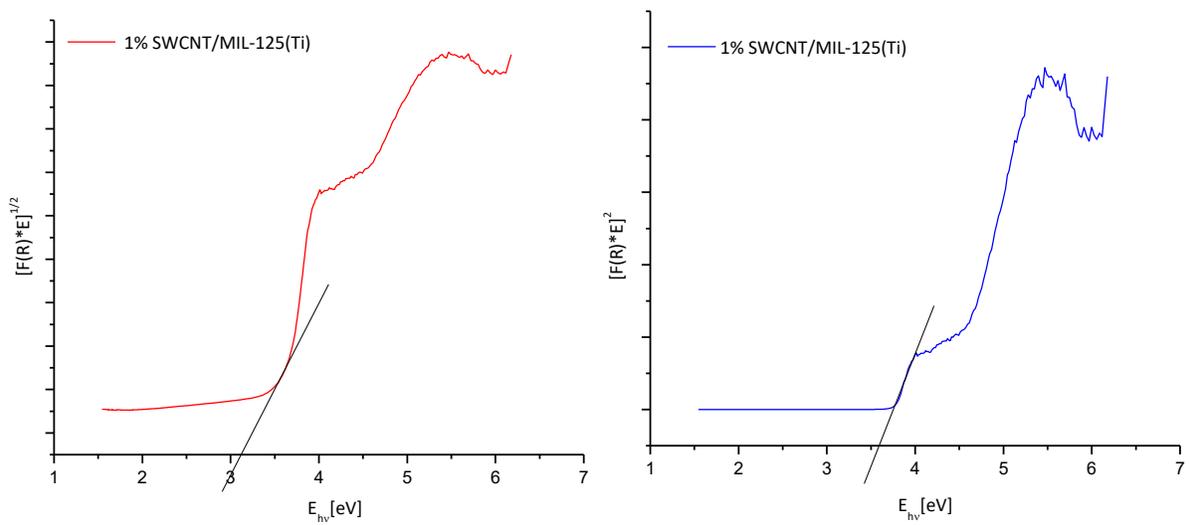


Figura 11.6. Transición directa a), indirecta b) para el MIL-125 (Ti) con nanotubos de pared simple

Espectros UV-Vis para la determinación del Band-Gap en los MOFs sintetizados por el método mecanoquímico.

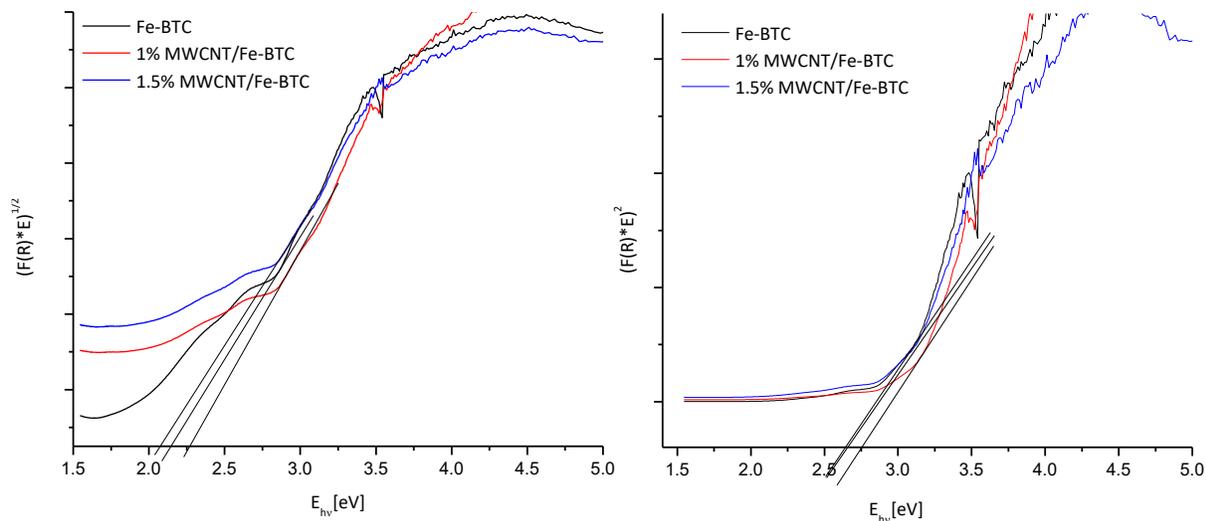


Figura 11.7. Gráficas para la determinación de la transición energética, a) directa y b) indirecta para el Fe-BTC con y sin nanotubos de carbono de pared múltiple

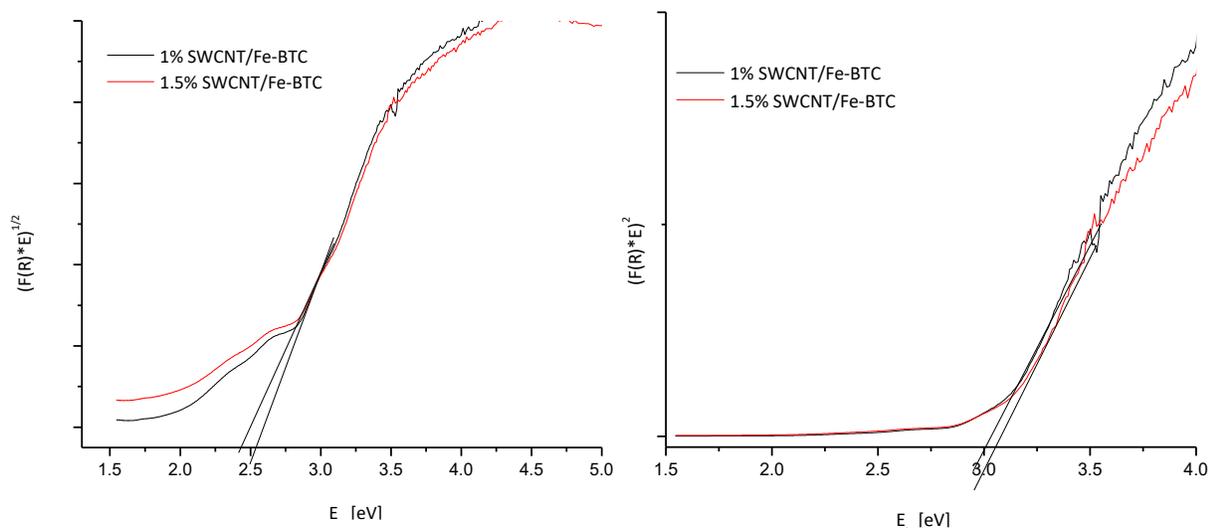


Figura 11.8. Gráficas para la determinación de la transición energética, a) directa y b) indirecta para el Fe-BTC con y sin nanotubos de carbono de pared simple

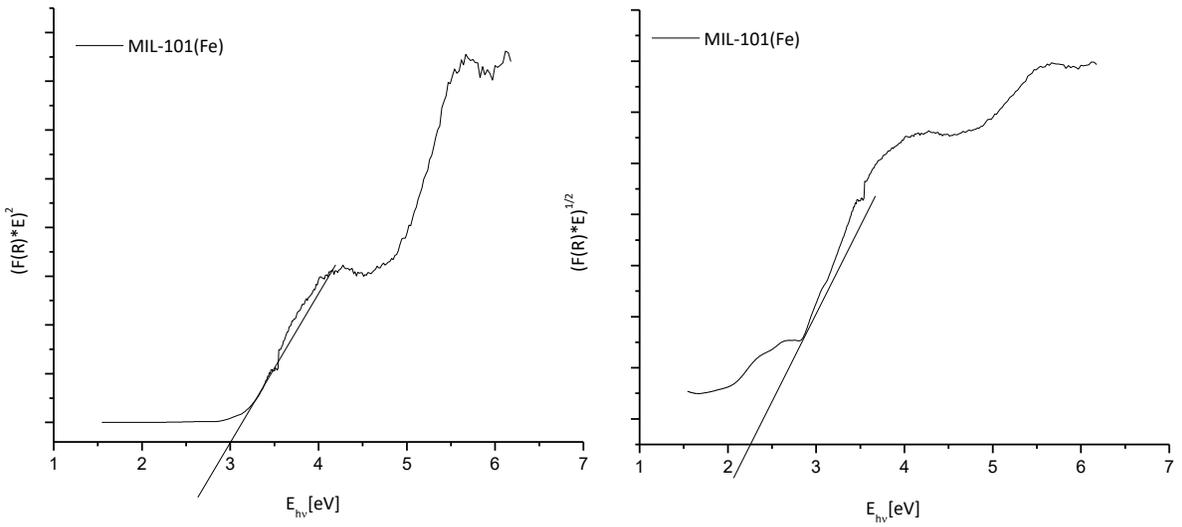


Figura 11.9. Gráficas para la determinación de la transición energética, a) directa y b) indirecta para el MIL-101(Fe)

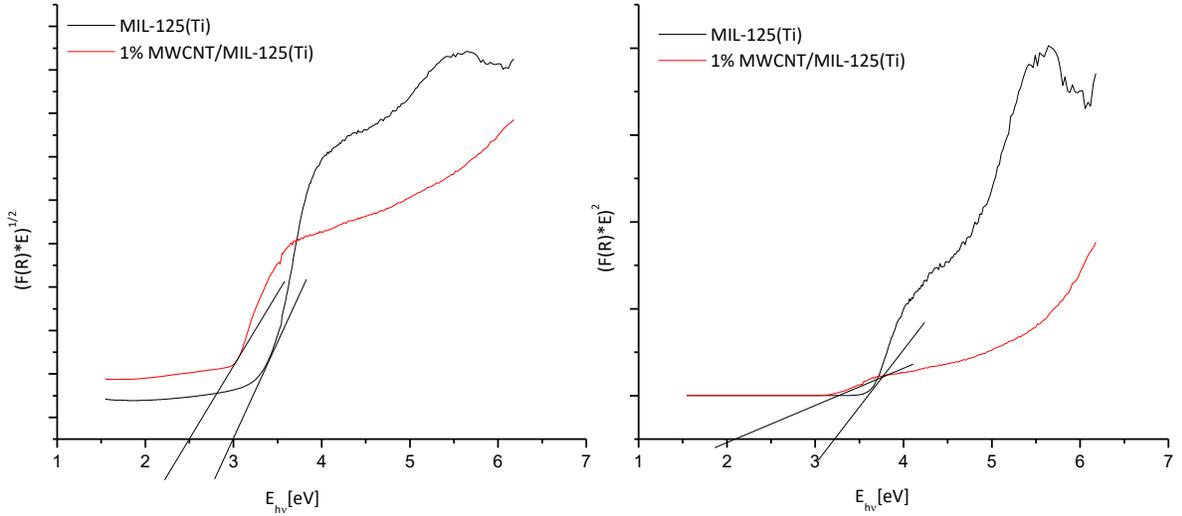


Figura 11.10. Gráficas para la determinación de la transición energética, a) directa y b) indirecta para el MIL-125(Ti)