

Nanoestructuras de carbono en redes metal-orgánicas para la reducción fotocatalítica de CO₂ a combustibles

Pérez Soreque Gloria^{1*}, Rojas García Elizabeth², Rubio Marcos Fernando³, López Medina Ricardo¹, Maubert Franco Ana Marisela¹

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.

²Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, Departamento de Ingeniería y Procesos de Hidráulica, Av. San Rafael Atlixco No. 186, col. Vicentina, Iztapalapa, Ciudad de México, C.P. 09340, México.

³Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC), Calle Kelsen 5, Campus de Cantoblanco, C.P. 28049, España (Madrid).

*Autor para correspondencia: gloriaps04@gmail.com

Recibido:
22/abril/2018

Aceptado:
4/agosto/2018

Palabras clave:
MOFs,
fotocatálisis,
compositos.

Keywords:
MOFs, photocatalysis,
composite

RESUMEN

En el presente trabajo se plantea la conversión del CO₂ a combustibles mediante el uso de los fotocatalizadores, como los nanotubos de carbono incorporados a materiales híbridos metal-orgánicos como es el MOF Fe-BTC. Se logró la síntesis de materiales compósitos de Fe-BTC/CNT encontrando que 1.5% de CNT es la cantidad óptima, que los materiales resultaron tener buena actividad fotocatalítica produciendo biocombustibles como etanol y metanol, pudiendo competir con la producción reportada en la literatura aplicando la reducción fotocatalítica de CO₂.

ABSTRACT

In the present work, the conversion of CO₂ to fuels was proposed by the use of photocatalysts, such as carbon nanotubes incorporated into metal-organic hybrid materials such as the MOF Fe-BTC. In this project the synthesis of Fe-BTC/CNT composite materials was achieved, finding that 1.5% of CNT is the optimum quantity, that the materials obtained have good photocatalytic activity producing biofuels such as ethanol and methanol, being able to compete with the production reported in the literature applying the photocatalytic reduction of CO₂.

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 verdes evitando las emisiones de CO_2 , 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 CO_2 debido a que se ha demostrado que es el principal gas que provoca el efecto invernadero en el planeta.

Para aprovechar la cantidad de CO_2 en la atmósfera, están siendo usados procesos para la transformación de este gas en combustibles por medio de la energía solar. Siendo uno de los procesos que se ha encontrado más factible hasta el momento la reducción fotocatalítica del CO_2 , debido a que no es necesaria la adición de energía extra, lo que minimiza el deterioro ambiental.

Muchos fotocatalizadores como el TiO_2 , BiVO_4 , BiWO_6 , entre otros han sido estudiados para la reducción catalítica del CO_2 , esto debido a que el dióxido de carbono es muy estable debido a su energía de enlace de $\text{C}=\text{O}$ de 750 KJ/mol, la cual es más elevada que la de $\text{C}-\text{C}$ (336 KJ/mol), $\text{C}-\text{O}$ (327 KJ/mol) y $\text{C}-\text{H}$ (411 KJ/mol), lo cual implica una baja eficiencia de reducción; además, algunos catalizadores solo son activos en la región UV. Es por ello que es necesario el desarrollo de nuevos catalizadores con altas eficiencias y que les sea posible la reducción del CO_2 bajo la luz visible.

Dentro de los nuevos materiales fotocatalíticos investigados para la reducción del CO_2 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 que también presentan propiedades fotocatalíticas.

Los últimos estudios se han basado en la facilidad para el control de la síntesis en los MOFs, su riqueza de nodos metálicos y enlazantes orgánicos para la obtención de MOFs con capacidad para la absorción de luz, dando así propiedades fotocatalíticas deseables para ser aplicados específicamente en la reducción fotocatalítica del CO_2 (Wang et al., 2015).

Otros materiales poco investigados en el proceso de la reducción fotocatalítica del CO_2 son los materiales carbonosos, estos materiales ofrecen nuevas oportunidades debido a que es posible 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 CO_2 , haciendo la incorporación de nanotubos de carbono en MOFs, como el Fe-BTC, con el fin de aprovechar las propiedades de ambos materiales y así poder beneficiar con ello la fotorreducción del CO_2 .

Materiales metal-orgánicos

Los materiales metal-orgánicos 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 (Kim et al., 2013).

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 m^2/g .

Estudios recientes han demostrado que los MOFs no solo 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 CO_2 , esto debido a que algunos MOFs pueden comportarse como semiconductores, por lo que pueden ser utilizados como sistemas de transporte de portadores de carga a través de la fotoexcitación de enlazadores orgánicos o clústeres metálicos. Cálculos teóricos sugieren que los MOFs como semiconductores tienen valores de *band gap* en el intervalo de 1.0-5.5 eV, lo cual le da sus propiedades fotocatalíticas (Shen et al., 2015).

El MOF Fe-benceno-1, 3, 5-tricarboxilato (Fe-BTC) está constituido por iones de Fe^{3+} y enlazadores BTC. Este MOF ha sido utilizado en la separación de compuestos orgánicos en fase líquida, reacciones de oxidación, adsorción de colorantes (García, 2018), fotosíntesis artificial (Antúnez, 2015), entre otras aplicaciones (Zucal et al., 2015).

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 (Zhu et al., 2012; Autie

et al., 2015). En nuestro grupo de investigación ha sido utilizado en la síntesis de nanotubos de carbono (Rojas et al, 2016) y en la adsorción de hidrógeno (Castañeda et al, 2016) mostrando buenos resultados para ambas aplicaciones.

Nanotubos de carbono (NTCs)

En los últimos tiempos varias investigaciones se han centrado en el desarrollo de nuevos materiales provenientes del carbón; encontrando así que el carbono puede formar diferentes alótropos entre ellos los nanotubos de carbono que 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. (Balasubramanian y Burghard, 2005; Kumar y Yando, 2010; Saifuddin et al., 2013). 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 un fullereno (Harris, 2003).

Los nanotubos de carbono (NTCs) 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 (Youn, 2011).

Los NTCs aplicados en fotocatalisis están siendo estudiados actualmente, ya que se dice que pueden aumentar la eficiencia de fotocatalizadores como el óxido de titanio (TiO₂) modificando así sus propiedades estructurales, químicas, térmicas y eléctricas. En cuanto a las propiedades estructurales, su extensa área específica (200-400 m²/g) incrementa el área de un material compuesto basado en nanotubos de carbono/semiconductor; incrementando así el número de sitios activos (Black, 2011).

Fotosíntesis artificial

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 (Figura 1). 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 (Gust et al., 2009).

Dado que el CO₂ no presenta absorción de luz en el rango de longitudes de onda entre 200-900 nm, es necesario hacer uso de un fotocatalizador.

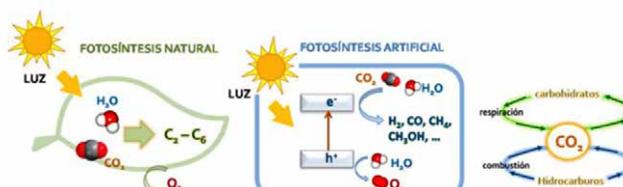


Figura 1. Representación esquemática de la conversión de energía solar en productos de carbono en los procesos de fotosíntesis natural y artificial

El fotocatalizador 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 banda de valencia (BV) hasta la banda de conducción (BC) previamente desocupada, dando como resultado en la BV la formación de huecos (h⁺) considerados como estados electrónicos desocupados que quedan cargados positivamente (Collado, 2015).

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 (Antúnez, 2016).

Metodología

Síntesis de los materiales

Síntesis del MOF Fe-BTC por el método hidrotermal-solvotermal

La síntesis del MOF Fe-BTC fue realizada de acuerdo a lo reportado en la literatura por nuestro grupo (García

et al., 2014). Se pesaron 3.52 g de nitrato de hierro y se disolvieron en 30 mL de N,N-dimetilformamida (DMF), posteriormente, se adicionan 1.76 g de ácido trimésico.

Esta disolución se llevó en ultrasonido por 5 minutos, pasado este tiempo se adicionaron 30 mL de etanol.

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. La mezcla anterior se colocó en baño de arena con agitación a 85 °C durante 24 horas. 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. Los nanotubos de carbono tanto de una sola pared como de múltipared que se emplearon en la síntesis de los materiales compósitos son obtenidos de Sigma-Aldrich, los nanotubos de pared simple con un diámetro entre 0.7-1.1 nm y los de pared múltiple con un diámetro entre 110-170 nm y una longitud de 5-9 µm.

Funcionalización de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs)

1. Se pesaron 500 mg de MWCNTs y se adicionaron en 50 mL de una mezcla de H_2SO_4/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 nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs)

1. Se pesaron 5 mg de SWCNTs y se adicionaron en 5mL de una mezcla de H_2SO_4/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 1L de agua desionizada para el lavado de los NTCs.
4. Los nanotubos se filtraron y secaron durante 24 horas a 100 °C.

Síntesis de los materiales compósitos por el método hidrotermal/solvotermal (CNTs/MOFs)

Para la síntesis de los materiales compósitos de NTCs en MOFs se utilizó el mismo método descrito en la sección anterior para la síntesis del FeBTC, solo que los NTCs funcionalizados fueron adicionados en la etapa después de disolver ambos precursores. Diferentes porcentajes de nanotubos de carbono (0.5, 1, 1.5, 2.5 y 5% en peso) previamente funcionalizados fueron utilizados.

Caracterización de los materiales

Los patrones de difracción de rayos-X se determinaron mediante el método de polvos, usando un equipo X'Pert-Pro (Philips), con ánodo de Cu y un tamaño de paso de 0.02 °/min.

Para determinar el valor de la brecha energética de los materiales por espectroscopia UV-visible se usó un espectrófotometro Cary 100 (Varian), en un intervalo de longitud de onda de 190 hasta 800 nm.

Los análisis de espectroscopia Raman en este trabajo se realizaron en un espectrómetro Raman InVia (Renishaw) con un láser de 532 nm, en un intervalo de 100-4000 cm^{-1} .

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 metalizadas 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).

La caracterización de los materiales por espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier se realizó en un espectrómetro Nicolet modelo NEXUS 470 FT-IR.

Las isothermas de adsorción de CO_2 se obtuvieron en un equipo BELSORP-MAX de la marca Bel-Japan a 298 K.

Evaluación fotocatalítica de la fotorreducción de CO_2 y agua

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.
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) equipado con un detector de ionización de flama y una columna capilar DB-Wax.
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.

Resultados y discusión

Difracción de rayos-X

La figura 2 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, respectivamente. En todos se puede observar las reflexiones características del MOF Fe-BTC de acuerdo con la literatura (Oveisi, 2015), con lo cual se concluye que la incorporación de los NTCs (sola y multi pared) en la MOF Fe-BTC no modifica la estructura de esta última; siendo lo anterior un buen indicativo de la estabilidad del material.

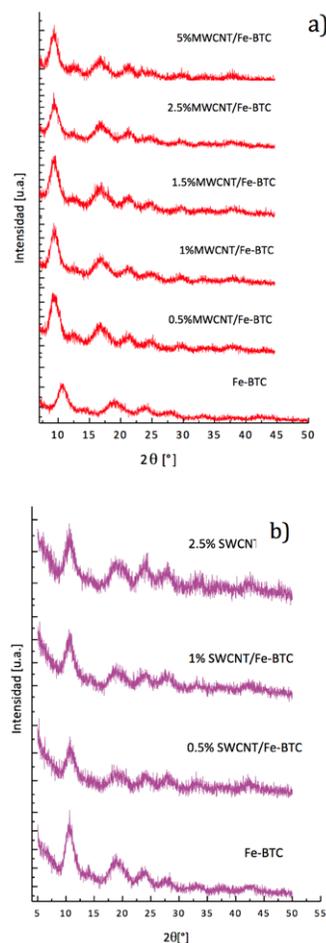


Figura 2. Patrones DRX de Fe-BTC puro y con diferentes porcentajes de nanotubos de carbono de pared múltiple (a) y pared simple (b).

Espectroscopia Raman

Los espectros Raman de ambas series de materiales se muestran en las figuras 3 a y b, en los cuales se aprecian las bandas características de estos materiales, en especial en el caso de los materiales con nanotubos de carbono incorporados (figura 3 a), los cuales es posible apreciar alrededor de 2700 cm⁻¹.

Por otra parte, las bandas representativas de la parte metálica las podemos visualizar por debajo de los 600 cm⁻¹. Mientras tanto en el caso de los espectros de los materiales compósitos con nanotubos de carbono de pared simple (figura 3 b), es posible observar como la banda alrededor de 1600 cm⁻¹, en el caso del material

sin nanotubos es estrecha, mientras que en el caso de los materiales con nanotubos se nota un ensanchamiento, el cual es un indicador de la contribución de la banda característica de los nanotubos de carbono (1534 cm^{-1}), además de la banda representativa de éstos a 2600 cm^{-1} . Además, se aprecia una banda en 1000 cm^{-1} característica de las vibraciones C=C simétricas y tres bandas entre 1300 y 1650 cm^{-1} que corresponden a los grupos carboxilos del ácido trimésico, el cual se usó como precursor en la síntesis de este material.

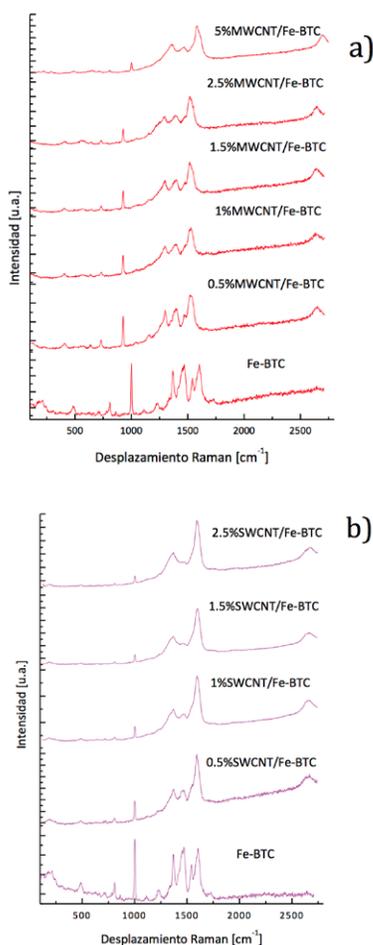


Figura 3. Espectros Raman del Fe-BTC con y sin nanotubos de carbono de pared simple (4b) y múltiple (4a).

Espectroscopia UV-VIS por Reflectancia Difusa

En las figuras 4 y 5 se presentan los espectros UV-Visible transformados utilizando la ecuación de Tauc para los materiales de la serie de Fe-BTC con nanotubos de pared múltiple y simple. Posteriormente, se trazó una línea recta que cruza el eje de las X, este punto donde cruza la línea recta es el band gap (E_g), el cual afecta la reacción de fotorreducción de CO_2 .

Dichos cálculos se realizaron para el caso de una transición directa e indirecta como se muestra en las figuras 4 y 5, respectivamente. Los resultados del valor de la brecha energética se encuentran en la tabla 1.

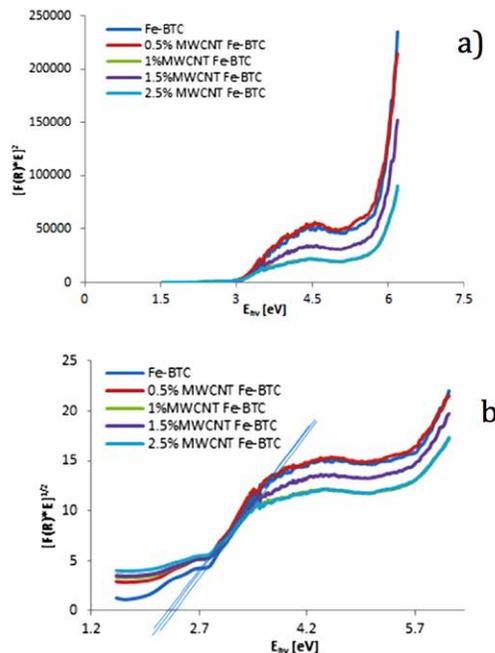


Figura 4. Gráficas para la determinación de la transición energética, a) directa y b) indirecta para el Fe-BTC con y sin nanotubos de carbono múltiple

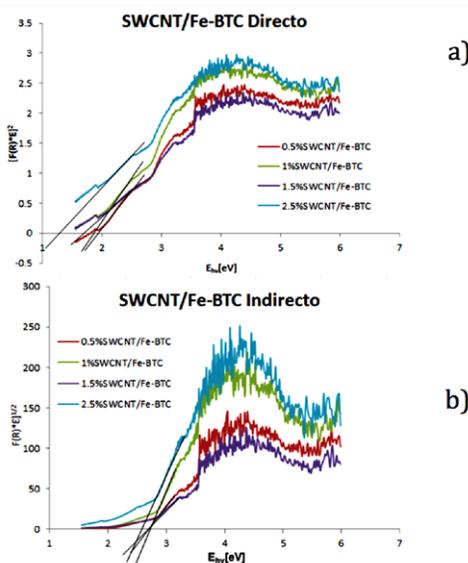


Figura 5. Gráficas para la determinación de la transición energética, a) directa y b) indirecta para el Fe-BTC con y sin nanotubos de carbono de pared simple.

En la Tabla 1 es posible observar como al incrementar el porcentaje de NTCs, disminuye el band gap, lo cual es un buen indicador de que la reacción se verá favorecida usando una lámpara en la región visible. Por lo tanto, esto hace que la reacción de fotorreducción de CO₂ se vea más cercana a la fotosíntesis natural que es lo que se pretende lograr.

Además, algo que resalta es que en los materiales compósitos que tienen incorporados nanotubos de pared simple el valor del band-gap es aún más bajo, lo cual podría ser buen indicador de mejores resultados en la fotorreducción de CO₂.

Tabla 1. Valor calculado de banda prohibida para la serie de materiales compósitos de la serie Fe-BTC.

Material	Brecha energética [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

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En la figura 6 (a y b) 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 los materiales analizados muestran las bandas características de las especies C=C entre 1450 y 2000 cm⁻¹, los cuales son atribuidos al ligando orgánico ácido trimésico. Además, la banda en 1390 cm⁻¹ es atribuida a las vibraciones simétricas y asimétricas de los grupos carboxilo. Por otro lado, es posible observar una banda a 538 cm⁻¹ correspondientes a la unión O₂-Fe de los materiales en 538 cm⁻¹.

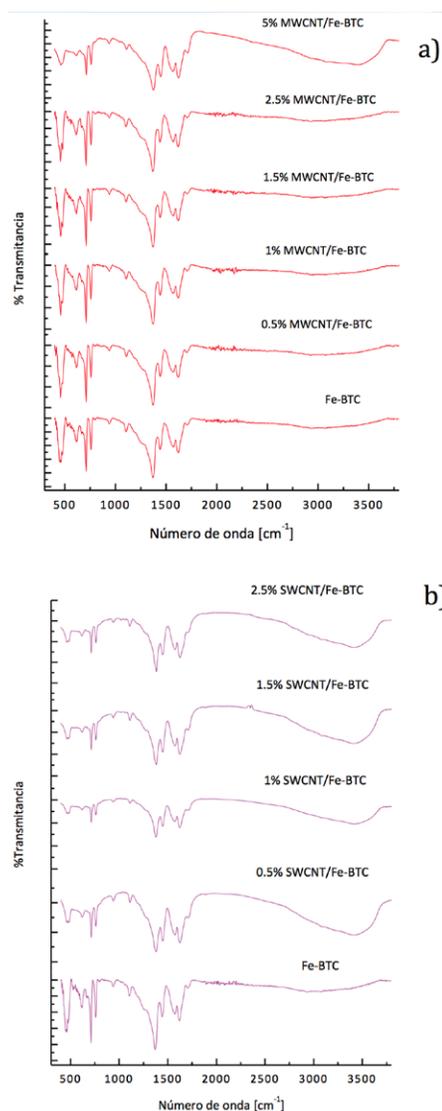


Figura 6. Espectros FTIR para la serie de MOF Fe-BTC con y sin NTCs de pared simple (b) y múltiple (a).

Adsorción de CO₂

En las figuras 7 y 8 se presentan los análisis de adsorción de CO₂ de la serie de materiales de Fe-BTC con y sin nanotubos de carbono de una sola pared y multipared, respectivamente, lo cual nos da una idea de cuan eficiente puede ser el material en la evaluación del CO₂.

La figura 7 muestra la capacidad de adsorción del CO₂ para la serie de materiales compósitos de Fe-BTC con nanotubos de pared múltiple, dando como resultado que los materiales compósitos excepto el que contiene 5% de MWCNT muestra mayor capacidad de adsorción que el MOF FeBTC puro, lo cual nos da indicios de una buena actividad catalítica en estos materiales compósitos.

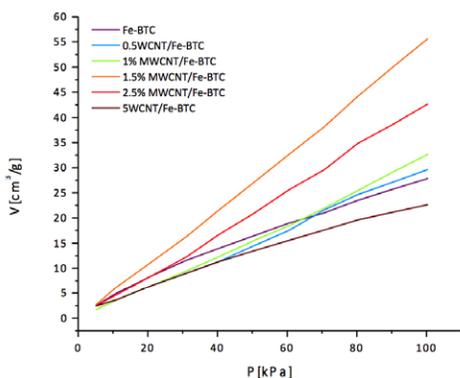


Figura 7. Adsorción de CO₂ a 298 K de la serie de materiales de Fe-BTC con y sin nanotubos de carbono de pared múltiple.

Por otro lado, la figura 8 muestra la capacidad de adsorción de CO₂ en los materiales compósitos de Fe-BTC con y sin nanotubos de carbono de pared simple, es posible observar como en el caso de los nanotubos de pared simple, la capacidad de adsorción es menor en comparación al valor más alto adsorbido en los materiales con nanotubos de pared múltiple.

Por lo que, en ambas series de materiales un incremento en la capacidad de adsorción es observado en los materiales compósitos comparados con el FeBTC puro.

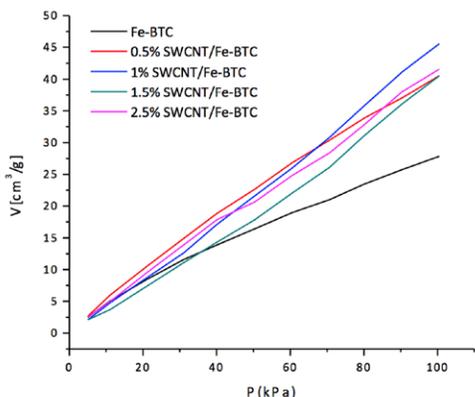


Figura 8. Adsorción de CO₂ a 298 K de la serie de materiales de Fe-BTC con y sin nanotubos de carbono de pared simple.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las figuras 9 a y b muestran las micrografías pertenecientes al Fe-BTC con 1% MWCNT por el método hidrotérmal/solvotérmal a diferentes magnificaciones, en las cuales es posible observar que el material presenta una morfología escamosa que se unen para formar conglomerados del MOF, además es posible visualizar como es que los nanotubos de carbono interactúan con el material, y como el MOF al parecer crece alrededor del

nanotubo, lo cual le brinda ventajas en cuanto a actividad fotocatalítica al material compuesto.

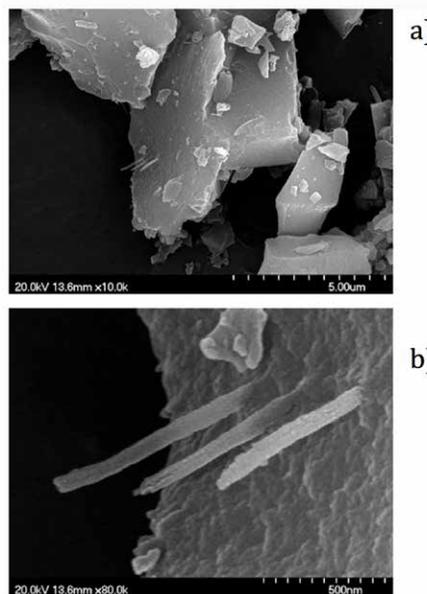


Figura 9. Micrografías del Fe-BTC 1% MWCNT

En la figuras 10 a y b se muestran las micrografías del Fe-BTC con 1.5% MWCNT en las cuales es posible apreciar que presentan el mismo tipo de morfología escamosa, en este caso al aumentar la concentración de NTCs resulta más fácil la localización de éstos así como el poder visualizar el comportamiento de éstos en el MOF. Es así como en la figura 10b se puede ver como el MOF envuelve a un nanotubo, lo cual hace que ambos estén unidos.

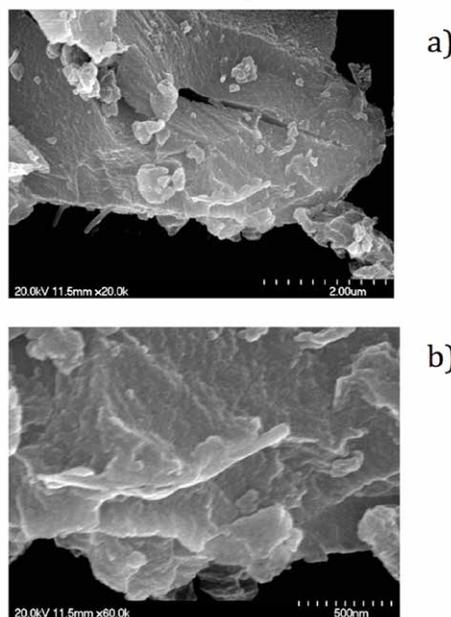


Figura 10. Micrografías del Fe-BTC 1.5% MWCNT

Reacción de la reducción fotocatalítica de CO₂

La figura 11 muestra la actividad de los materiales MOF Fe-BTC con y sin nanotubos de carbono de pared múltiple. En esta figura es posible observar que 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 y estabilidad durante la reacción, ya que el que contiene 5% de MWCNT solo fue activo los primeros 10 minutos a diferencia de los materiales antes mencionados.

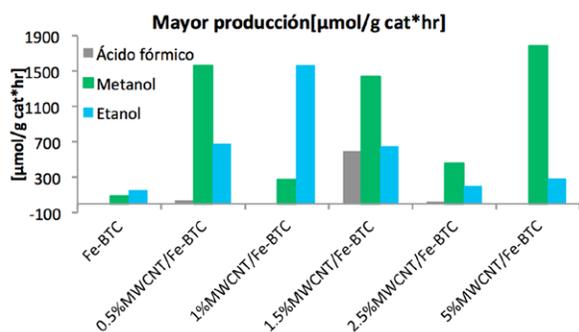


Figura 11. Resultados de evaluación fotocatalítica de los materiales con nanotubos de pared múltiple en la reacción de reducción de CO₂

La figura 12 muestra los resultados de la evaluación catalítica de la serie de materiales compósitos de SWCNT/Fe-BTC, en la cual se observa al igual que en el caso de la serie de nanotubos de pared múltiple, el material con mayor producción hacia metanol es el de 1.5% de nanotubos de pared simple. Por lo que posiblemente la cantidad óptima de nanotubos de carbono en donde la producción es máxima respecto al material sin nanotubos de carbono es el de 1.5% para ambos nanotubos. Además, la producción y estabilidad es mayor en el caso del material con nanotubos de pared múltiple lo cual atribuimos a la estabilidad del material y a la mayor dispersión de los NTCs

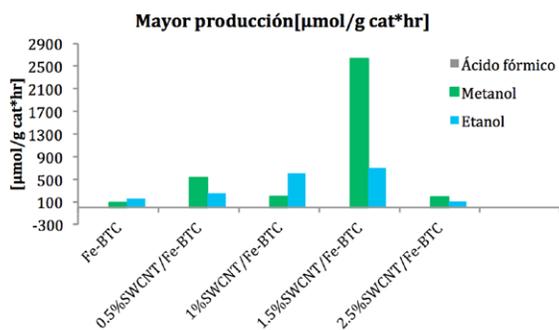


Figura 12. Resultados de evaluación fotocatalítica de los materiales con nanotubos de pared múltiple en la reacción de reducción de CO₂

Conclusiones

Los resultados de la caracterización de ambas series mostraron las características obtenidas para ambas series. Los estudios de DRX mostraron los picos característicos del MOF Fe-BTC y de la presencia de los NTCs.

Las morfologías que se encontraron por medio de MEB demostraron como los nanotubos de carbono están muy dispersos en el MOF y como los NTCs son incorporados en los poros de la MOF indicativo de una buena interacción entre ambos materiales.

Ambas series de materiales mostraron que pueden ser activados en la región del visible, siendo los materiales de la serie SWCNT los que mostraron un menor band gap.

Los datos de actividad fotocatalítica mostraron que el tipo de NTCs define la selectividad hacia los diferentes productos de la reacción. La serie de MWCNT son selectivos hacia la formación del metanol y etanol. Mientras en la serie SWCNT es selectivo hacia la formación de etanol.

En ambas series la cantidad óptima de NTCs fue de 1.5% en peso, en los cuales se observó la mayor capacidad de adsorción de CO₂ y dispersión de los NTCs.

Agradecimientos

Dra. Ana Marisela Maubert Franco, Dra. Elizabeth Rojas García, Dr. Ricardo López Medina, Dr. Fernando Rubio Marcos, Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) Madrid, España, Al Laboratorio de Química de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco (UAM-A), Al Instituto Politécnico Nacional (IPN) y al CONACyT.

Referencias

- Antúnez J. N. (2016). 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, Ciudad de México, México.
- Autie-Castro G., Autie M. A., Rodríguez-Castellón E., Aguirre C., Reguera E. (2015). 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*. 481:351-357.

- Balasubramanian K., Burghard M. (2005). Chemically Functionalized Carbon Nanotubes. *Small*. 1:180-192.
- Black S. A. (2011). 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 Departamento de Química Universidad Autónoma de Barcelona, Barcelona, España.
- Castañeda Ramírez A. A., Rojas-García E., Maubert-Franco A.M (2016)., Efecto del método de síntesis y activación de la MOF HKUST-1 en el almacenamiento de hidrógeno, *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*, Núm. 2, pag. 413, ISSN: 2448-6663.
- Collado B. L. (2015). Fotosíntesis artificial: Influencia de la química superficial y los procesos optoelectrónicos de la reducción de CO₂. Tesis doctorado, Universidad Rey Juan Carlos, Madrid, España.
- García Martínez D.C., Degradación fotocatalítica de colorantes usando nanopartículas de titania soportadas en materiales metal-orgánicos basados en hierro, Tesis de Maestría, UAM-Azcapotzalco, 2018.
- Gust D., Moore T., Moore A. (2009). Solar Fuels via Artificial Photosynthesis. *American Chemical Society*.42:1890-1898.
- Harris P. J. F. (2003). Carbon Nanotubes and Related. *Cambridge University Press*.
- Kim S., Kim J., Kim H, Cho H., Ahn W. (2013). Adsorption/ catalytic properties of MIL-125 and NH₂-MIL-125. *Catalysis Today*.204:85-93
- Kumar M., Ando Y. (2010). Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 10:180-192
- Oveisi A.R., Khorramabadi-zad A., Daliran S. (2016). 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. *Royal Society of Chemistry*. 6:1136-1142.
- Rojas-García E., López-Medina R., May-Lozano M., Valero M., Maubert A.M (2014). Adsorption of Azo-Dye Orange II from Aqueous Solutions Using a Metal-Organic Framework Material: Iron-Benzenetricarboxylate. *Materials (Basel)*.7:8037-8057.
- Rojas-García E., Lujano-Torres A., López-Medina R., Castañeda-Ramírez A.A., Maubert-Franco A.M. (2016). Síntesis de MWCNTs a partir de materiales híbridos metal- orgánicos y su aplicación al almacenamiento de hidrógeno, *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*, Núm. 2, pag. 422, ISSN: 2448-6663.
- Shen L., Liang R., Wu L., (2015). Strategies for engineering metal-organic frameworks as efficient photocatalysts. *Chinese Journal of Catalysis*. 36:2071-2088.
- Saifuddin N., Raziah A Z., Junizah A. R.(2013). Carbon nanotubes: A review on structure and their interaction with proteins. *Journal of Chemistry*. 2013:1-18
- Wang C., Zhang Y., Li J., Wang P. (2015). Photocatalytic CO₂ reduction in metal-organic frameworks: A mini review. *Journal of Molecular Structure* . 1083:127-136.
- Youn H., Kim J., Ahn W. (2011). MWCNT synthesis over Fe-BTC as a catalyst/carbon source via CVD. *Materials Letters*.65:3055-3057.
- Zhu B., Yu X., Jia Y., Peng F., Sun B., Zhang M., Luo T, Liu J., Huang X. (2012). 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*. 116:8601-8607
- Zucal A., Opanasenko M., Rubes M., Nachtigal P, Jagiello J. (2015). Adsorption of pentane isomers on metal-organic frameworks Cu-BTC and Fe-BTC. *Catalysis Today*. 243:69-75.