



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales

“ZIF’s como soporte catalítico y fuente primaria de carbono en la síntesis de materiales nanoestructurados de carbono y su aplicación en el almacenamiento de hidrógeno”

TESIS

Ing. en N. María José Martín Martínez

Para obtener el grado de
Maestra en Ciencias e Ingeniería de Materiales

Asesores:

Dr. Marcos May Lozano

Dra. Elizabeth Rojas García

17 de septiembre de 2020

Agradecimientos

A mis padres y hermana por el apoyo incondicional en todas mis decisiones y metas, por animarme a siempre seguir adelante.

A la Dra. Elizabeth Rojas García y al Dr. Marcos May Lozano, por su dedicación en la supervisión, dirección y compromiso durante todo mi proyecto.

A la Dra. Deyanira Ángeles Beltrán por su incansable entusiasmo y su constante apoyo, asesoría dentro y fuera del aula, por su compromiso en ayudar a todo el que la necesite.

Al Dr. Fernando Rubio Marcos y al Dr. Alberto Moure por su apoyo y paciencia durante la estancia de investigación en el Instituto de Cerámica y Vidrio en Madrid, España.

A mis viejos amigos por la confianza y su apoyo incondicional durante años, y a los nuevos que me han ayudado a crecer y siguen creyendo en mí.

A la Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco por acogerme y convertirse en mi casa de estudios.

A CONACYT por el apoyo económico brindado durante toda mi preparación en los estudios de posgrado.

"Muchos de los fracasos en la vida suceden porque la gente no se da cuenta lo cerca que están de tener éxito cuando se rinden."

Thomas A. Edison

Contenido

Índice de figuras.....	9
Índice de tablas.....	10
Resumen.....	12
1. Introducción.....	15
2. Antecedentes y estado del arte	18
2.1 Materiales Imidazol Zeolíticos (ZIFs).....	18
2.2 Nanotubos de Carbono	23
2.3 Hidrógeno	29
2.4 Métodos de almacenamiento de hidrógeno	31
3. Estado del arte	35
4. Justificación	38
5. Hipótesis	40
6. Objetivos	42
6.1 Objetivo general	42
6.2 Objetivos específicos	42
7. Desarrollo Experimental	44
7.1 Síntesis de los materiales ZIFs	44
7.1.1 Síntesis hidrotermal del ZIF-67 con diferentes metales de transición (Co, Ni).....	44
7.1.2 Síntesis ionotermal del ZIF-67 con diferentes metales de transición (Co, Ni).....	45
7.1.3 Síntesis mecanoquímica del ZIF-67 con diferentes metales de transición (Co, Ni).....	46
7.2 Síntesis de los Nanotubos de Carbono a partir de los ZIFs	48
7.2.1 Crecimiento de nanotubos de carbono por CVD	48
7.2.2 Purificación de los NTCs	49
7.2.3 Caracterización de los materiales.	50
7.2.4 Almacenamiento de hidrógeno.	51
8. Análisis de resultados.....	53
8.1 ZIFs como adsorbentes para el almacenamiento de hidrógeno.....	53
8.1.1. Difracción de rayos-X	53
8.1.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier	56
8.1.3 Microscopía electrónica de barrido	58
8.1.5 Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X.....	60
8.1.6 Isotermas de adsorción de nitrógeno y área BET.	62
8.1.7 Isotermas de adsorción de H ₂ de los ZIFs obtenidos.	64
8.2 ZIFs como precursores para la síntesis de los NTCs.....	67

8.2.1 Difracción de rayos-X	67
8.2.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier	74
8.2.3 Espectroscopia Raman	76
8.2.4 Microscopía electrónica de barrido	81
9. Conclusiones	85
10. Referencias bibliográficas	88
Apéndices	98
Fundamentos.....	99
11.1 Fundamentos de las técnicas de caracterización	100
11.1.1 Difracción de rayos-X.....	100
11.1.2 Espectroscopia FT-IR.....	101
11.1.3 Espectroscopia Raman.....	102
11.1.4 Microscopia electrónica de barrido	103
11.1.4 Fisorción nitrógeno e hidrógeno.....	104
Análisis	106
12.1 Análisis de los materiales ZIFs.....	107
12.1.1 Difracción de rayos-X.....	107
12.1.2 Espectroscopia FT-IR.....	107
12.1.3 Espectroscopia Raman.....	108
12.2 Análisis de los materiales sintetizados por los ZIFs	110
12.2.1 Difracción de rayos-X.....	110
12.2.3 Espectroscopia Raman.....	111
12.2.4 Microscopia electrónica de barrido	112
12.2.5 Isotermas de nitrógeno y área específica BET.	113

Índice de figuras

Figura 1. Ángulo de enlace M-Im-M(A) y Si-O-Si(B).....	18
Figura 2. Diagrama de métodos de síntesis de ZIFs.....	19
Figura 3. Formas principales de almacenamiento.....	32
Figura 4. Proceso de síntesis hidrotérmal de los ZIFs, con diferentes metales a)Ni y b)Co.	45
Figura 5. Proceso de síntesis ionotérmal de los ZIFs, con diferentes metales a)Ni y b)Co.	46
Figura 6. Proceso de mecano-síntesis de los ZIFs, con diferentes metales a) Co y b) Ni.....	47
Figura 7. Procedimiento para la síntesis de NTCs (izquierda) y sistema de reacción del método CVD (derecha) ..	48
Figura 8. Patrones de DRX de los materiales H1 y I1.....	53
Figura 9. Patrón de DRX del material M1.	54
Figura 10. Patrones de DRX de los materiales H2 y I2.....	55
Figura 11. Patrón de DRX de la muestra M2.	55
Figura 12. Espectros FTIR de ZIF-67 H1, I1 y M1.	57
Figura 13. Espectros de FTIR de H2, I2 y M2.	58
Figura 14. Micrografías de los materiales ZIF-67 (H1, H2, I1 y I2).....	59
Figura 15. EDS de materiales H1, I1, H2 y I2.....	62
Figura 16. Isotherma de adsorción/desorción de N ₂ a -196°C de a)H1 y I1, b)H2 y I2.....	63
Figura 17. Isotherma de adsorción/desorción de H ₂ a -196°C de H1 y I1 (izquierda),H2 y I2(derecha).	65
Figura 18. Isothermas de adsorción/desorción H ₂ a 25°C de H1 y I1 (izquierda),H2 y I2(derecha).	66
Figura 19. Patrón de DRX de los NTC (SE1, SE1A y SE1B).....	68
Figura 20. Patrón de DRX de los NTC (SE2, SE2A y SE2B).	69
Figura 21. Patrón de DRX de los NTC (SE3, SE3A y SE3B).	70
Figura 22. Patrón de DRX de los NTC (SE4, SE4A y SE4B).	71
Figura 23. Patrón de DRX de los NTC (SE5, SE5A y SE5B).	72
Figura 24. Patrón de DRX de los NTC (SE6, SE6A y SE6B).	73
Figura 25. Espectros FTIR NTC sintetizados por los métodos ionotérmal e hidrotérmal con Co tratados con ácidos.	75
Figura 26. Espectros FTIR NTC sintetizados por los métodos ionotérmal e hidrotérmal con Ni tratados con ácidos.	76
Figura 27. Espectros Raman de diferentes nanoestructuras de carbón (Saito et al., 2011)	77

Figura 28. Espectros Raman de Nanotubos de carbono de pared simple, doble pared y multipared, a)RBM, B) bandas D y G (Costa et al., 2008)	77
Figura 29. Espectros Raman de las nanoestructuras de carbono, funcionalizados con ácido y con base a) SE1,SE1A y SE1B, b) SE2, SE2A y SE2B, c) SE3, SE3A y SE3B, d) SE4, SE4A y SE4B, e) SE5, SE5A y SE5B y f) SE6, SE6A y SE6B. 80	80
Figura 30. Micrografías de las diferentes nanoestructuras de carbono sintetizadas sin purificar.	83
Figura 31. Patrón de DRX del ZIF-67 Fe por el método mecanoquímico.	107
Figura 32. Espectroscopia FT-IR de ZIF-67 Fe por el método hidrotermal e ionotermal.	107
Figura 33. Espectros Raman de los materiales sintetizados con Co (H1, I1 y M1).	108
Figura 34. Espectros Raman de los materiales sintetizados con Ni.....	109
Figura 35. Espectro FT-IR ZIF-67 Fe método hidrotermal.....	109
Figura 36. Patrón de DRX de los NTC ZIF-67 Fe I A y NTC ZIF-67 Fe I B.	110
Figura 37. Patrón de DRX NTC ZIF 67 Fe H y NTC ZIF 67 Fe H B.....	110
Figura 38. Espectro Raman NTC ZIF Fe I con tratamientos.	111
Figura 39. Espectro Raman NTC ZIF Fe H y NTC ZIF Fe H B.....	111
Figura 40. Espectro Raman NTC ZIF Co H 800°, NTC ZIF Co H 800° B.	112
Figura 41. Micrografías NTC ZIF Fe H (izquierda) y NTC ZIF Fe I (derecha).....	112

Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades de diferentes tipos de ZIFs.....	21
Tabla 2. Aplicaciones y métodos de síntesis de diferentes ZIFs (Shahmirzaee et al., 2019)	22
Tabla 3. Comparativo de las 3 técnicas de síntesis (Fajardo et al., 2016)	25
Tabla 4. Equivalencias hidrógeno-Energía Asociación española del hidrógeno.	29
Tabla 5. Equivalencia (en valor energético) entre hidrógeno y otros combustibles. Asociación española del hidrógeno.....	30
Tabla 6. Eficiencias volumétricas y másicas de diferentes tecnologías de almacenamiento. Asociación española del hidrógeno.....	33
Tabla 7. Comparación de catalizador y sus condiciones de crecimiento para obtener nanotubos de carbono	35
Tabla 8.Comparación de catalizador y sus condiciones de crecimiento para obtener nanotubos de carbono.	36
Tabla 9. Reactivos utilizados en la síntesis.	44
Tabla 10. Materiales ZIF-67 sintetizados por los diferentes métodos.....	47

Tabla 11. Nanoestructuras de carbón sintetizados con diferentes catalizadores y sus condiciones.	49
Tabla 12. Nanoestructuras de carbón con los diferentes catalizadores.....	49
Tabla 13. Determinación del área específica (BET), diámetro promedio de poro y volumen de poro de las muestras H1, I1, M1, H2, I2 y M2.	64
Tabla 14. %wt H ₂ a diferentes temperaturas.	67
Tabla 15. Relación intensidad de banda D y G de los materiales sintetizados.....	81
Tabla 16. Área específica BET, tamaño de poro y volumen de poro.....	113

Resumen

En la actualidad, el uso desmedido de los combustibles fósiles, debido al crecimiento de la población, ha provocado problemas ambientales severos, como lo es el calentamiento global. Por ello, la búsqueda de nuevos combustibles limpios como el metanol e hidrógeno ha tenido un gran crecimiento, principalmente en el almacenamiento de este último. En el presente trabajo se planteó la síntesis verde de diferentes materiales ZIFs (ZIF-67, basados en Co y Ni); estos materiales, debido a sus propiedades, son competentes para el almacenamiento de hidrógeno y además, como catalizadores en la síntesis de nanotubos de carbono.

Se estudiaron tres tipos de síntesis verdes, con la finalidad de disminuir los contaminantes que se pueden generar en el proceso; el método hidrotermal, método ionotermal (usando un solvente eutéctico profundo) y el método mecanoquímico (solamente el método hidrotermal está reportado en la literatura para la síntesis de este material). Posteriormente, a estos materiales sintetizados se les realizaron pruebas para evaluar su eficiencia en el almacenamiento de hidrógeno. Por último, los ZIFs sintetizados se emplearon en el crecimiento de nanotubos de carbono por el método CVD, donde estos ZIFs se usaron como una fuente primaria de carbono.

Finalmente, todos los materiales sintetizados (ZIFs y NTCs) fueron caracterizados por diferentes técnicas analíticas tales como: Difracción de rayos-X, espectroscopia FT-IR, espectroscopia Raman, microscopia electrónica de barrido, espectroscopia de rayos-X dispersivos y por fisisorción de nitrógeno.

Para el caso del almacenamiento de hidrógeno los ZIF-67(Co) sintetizados por los métodos hidrotermal e ionotermal obtuvieron los mejores resultados (4.74% y 3.04%, respectivamente).

Capítulo 1

Introducción

1. Introducción

En los últimos años, se ha agudizado la disminución de las reservas mundiales de combustibles fósiles y el aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) provocando severos daños al medio ambiente. Por ello es necesario la búsqueda de combustibles limpios como el hidrógeno. El hidrógeno es una alternativa ideal de combustible, es abundante, renovable y de combustión limpia. El producto primario de la combustión del hidrógeno es vapor de agua, por ello evita por completo la emisión de dióxido de carbono responsable del calentamiento global. Es considerado un gas viable para sustituir a los combustibles convencionales. El hidrógeno es considerado como un medio para almacenar energía químicamente. Puede utilizarse como una alternativa factible en una sociedad que depende cada vez más de energías renovables o como un vector de energía para un transporte sostenible. También es atractivo por su potencial para impulsar vehículos con emisiones de tubo de escape (casi cero). El uso del hidrógeno como portador de energía para aplicaciones de transporte se asocia principalmente con las celdas de combustible. Sin embargo, el hidrógeno también se puede utilizar en un motor de combustión interna (Sainz Casas, 2014).

Una de las propiedades más importantes del hidrógeno, es la energía específica de su combustión, su valor es de 120 MJ/Kg en comparación con 50 MJ/kg del gas natural o con 44.6 MJ/kg del petróleo, sin embargo, a temperatura ambiente resulta en una baja densidad energética por unidad de volumen, por lo tanto, es necesario el desarrollo de métodos avanzados para el almacenamiento de hidrógeno con un potencial de mayor densidad energética, más compactos, seguros y eficientes que los convencionales (Gutiérrez Jodra, 1968).

Una alternativa a los sistemas convencionales de almacenamiento de hidrógeno es el método de adsorción en materiales sólidos porosos, tales como los MOFs (metal-organic frameworks, por sus siglas en inglés). Los ZIFs (zeolitic imidazolate frameworks, por sus siglas en inglés) son una subfamilia de los MOFs compuestos de clústers metálicos con ligando orgánicos tipo imidazol. Los ZIFs son capaces de almacenar grandes cantidades de hidrógeno en fase gaseosa debido a las excelentes propiedades fisicoquímicas y texturales que poseen tales como alta porosidad, elevada área específica, etcétera. Estos materiales son utilizados en una gran variedad de aplicaciones en adsorción de contaminantes, catálisis, muy recientemente, se están utilizando a los MOFs como soportes catalíticos y fuente primaria de carbono, y se ha demostrado que estos materiales permiten una producción elevada de NTCs (nanotubos de carbono) (Youn et al., 2011) (Meng et al., 2017)(Chaikittisilp et al., 2013).

El uso de nanotubos de carbono en aplicaciones tecnológicas depende, en gran medida, del desarrollo de métodos de síntesis a gran escala, económicos y de alta calidad. En los últimos años ha quedado demostrado que el método más adecuado para conseguir este objetivo es la deposición química en fase vapor. Sin embargo, hay una gran cantidad de variables implicadas en el proceso que se deben dominar para conseguir la máxima eficiencia, tales como, la variedad del gas precursor del carbono (acetileno, propano, etano, entre otros.), soportes catalíticos empleados (óxidos de metales de transición (Ni, Co y Fe), materiales mesoporosos y MOFs), temperaturas y tiempos de síntesis, entre otros.

En el presente trabajo se sintetizaron diferentes ZIFs basados en Co y Ni mediante los tres métodos de síntesis (hidrotermal, ionotermal y mecanoquímica). Estos materiales caracterizados por diferentes técnicas analíticas tales como: difracción de rayos-X (XRD), fisisorción de nitrógeno, espectroscopia FT-IR, espectroscopia Raman, y microscopia electrónica de barrido (SEM). Posteriormente, los ZIFs fueron utilizados en el almacenamiento de hidrógeno a -196°C y 25°C a presión atmosférica y en la síntesis de NTCs por el método de deposición química de vapor (CVD) utilizando a los ZIFs como soporte catalítico y fuente primaria de carbono, por otro lado, se usó el acetileno como fuente secundaria de carbono.

Capítulo 2

Antecedentes

2. Antecedentes y estado del arte

2.1 Materiales Imidazol Zeolíticos (ZIFs)

Los ZIFs son polímeros de coordinación basados en iones metálicos enlazados el uno con el otro por medio del ligando Imidazolato, son llamados ZIFs por sus siglas en inglés “Zeolitic Imidazolate Frameworks” y son una nueva clase de compuestos nanoporosos parecidos a las zeolitas que consisten en grupos tetraédricos de MN_4 ($M=Co, Cu, Zn, etc.$), donde los metales de transición forman una coordinación tetraédrica con el ligando imidazolato (Wu et al., 2007) (B. Wang et al., 2008).

La estructura de estos compuestos ha sido formulada como $M(Im)_2$ (Im = Imidazolato y sus derivados y M = enlace tetraédrico del ion metálico). Los ZIFs son química y térmicamente estables y poseen la rica diversidad estructural de las zeolitas, por lo cual son compuestos muy prometedores para el almacenamiento de hidrógeno y como adsorbedores del dióxido de carbono presente en la atmósfera (Banerjee et al., 2008). Los ZIFs han atraído la atención de científicos sobre todo por su porosidad, de modo que se han dedicado muchos esfuerzos al diseño y síntesis de estos nuevos materiales (Tian et al., 2004).

En los ZIFs, el ángulo de enlace $M-Im-M$ es cercano a los 145° , el cual coincide con el ángulo del enlace $Si-O-Si$, que es encontrado en la mayoría de las zeolitas como se muestra en la Figura 2 (Park et al., 2006).

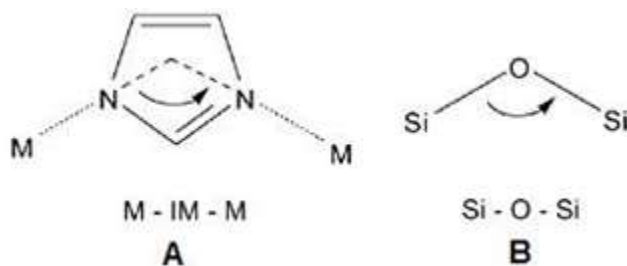


Figura 1. Ángulo de enlace $M-Im-M$ (A) y $Si-O-Si$ (B).

Los ZIFs son materiales cristalinos porosos que consisten en poros bien ordenados (Pan et al., 2011). Tienen una gran área superficial específica, y a menudo, exhiben una alta estabilidad térmica, química e hidrotérmica (Bhattacharjee et al., 2015) (Uribe-romo et al., 2010). Estas propiedades los convierten en materiales atractivos para muchas aplicaciones, como almacenamiento de gas, separación, catálisis, liberación de fármacos y sensores químicos (Pan et al., 2011) (Bhattacharjee et al., 2015) (Uribe-romo et al., 2010).

Las propiedades, tipos y estructuras de los ZIFs dependen principalmente de diferentes combinaciones de diferentes ligandos de imidazol e iones metálicos (Park et al., 2006) (Kida et al., 2013).

Existen diferentes métodos para la síntesis de estos materiales, como se muestra en la Figura 3.

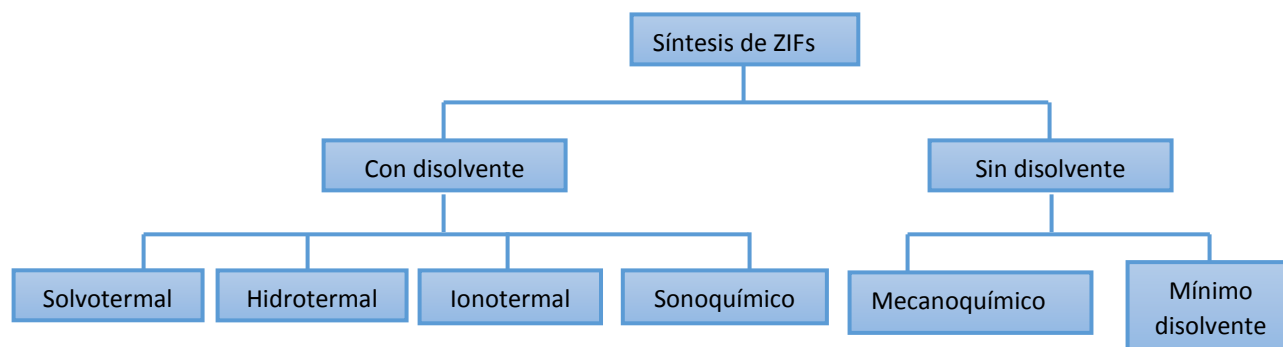


Figura 2. Diagrama de métodos de síntesis de ZIFs.

- a) Síntesis Ionotermal: Los líquidos iónicos están formados exclusivamente por iones y son líquidos a temperaturas moderadas (límite superior de 100°C). La presión de vapor de los líquidos iónicos a temperaturas y presiones moderadas es tan pequeña que pueden considerarse compuestos no volátiles. Es imprescindible reciclar el líquido iónico debido al elevado costo de estos productos frente al costo de los disolventes convencionales. A diferencia de los disolventes moleculares, los líquidos iónicos proporcionan medios capaces de disolver una amplia gama de moléculas inorgánicas a concentraciones muy altas y temperaturas bajas (temperatura ambiente).
- b) Síntesis sonoquímica: El principio de esta síntesis es el rompimiento de los enlaces químicos al aplicar ondas ultrasónicas de alta energía, usualmente entre 20 kHz y 10 MHz. El fenómeno físico es la cavitación acústica. Las etapas principales durante la síntesis son la creación, el crecimiento y el colapso de las burbujas en el líquido. Durante el colapso se genera temperaturas extremas lo que es suficiente para que se rompan los enlaces químicos, el colapso se da en menos de un nanosegundo, seguido de un enfriamiento muy rápido. Los productos pueden ser amorfos o cristalinos dependiendo de la temperatura alrededor de la burbuja.

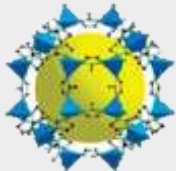
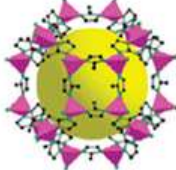
- c) Método mínimo disolvente: El uso excesivo de ligante y disolvente hace que el método acuoso sea ineficiente, por lo que se desarrolló un método en el que se usa el mínimo de disolvente. En esta síntesis se coloca la sal metálica y un exceso del ligante en un vaso de teflón con un ambiente de vapor de agua (o un disolvente orgánico como el DMF) a 120°C durante 24 h, donde la pequeña cantidad de agua actúa como agente de la estructura.
- d) Síntesis mecanoquímica: La síntesis de ZIFs utilizando este método fue a través de la molienda con bolas, debido a que hubo ciertas limitaciones se hicieron algunas modificaciones agregando a la molienda líquido, ya que se concluyó que una pequeña cantidad de fase líquida puede mejorar la movilidad, además de sales como aditivos para facilitar la formación de ZIFs. Asimismo se controla la topología mediante la selección del disolvente y los aditivos en la molienda.
- e) Síntesis solvotermal: Este método es usado para preparar una gran variedad de materiales como metales, semiconductores, cerámicos y polímeros, en el cual se usa un disolvente bajo altas condiciones de presión (entre 1 atm y 10,000 atm) y de temperatura (entre 100°C y 1000°C) lo cual facilita la interacción de los precursores durante la síntesis. Para la síntesis de ZIFs los disolventes orgánicos más empleados han sido DMF (dimetilformamida), metanol, etanol y alcohol isopropílico. También se ha reportado el uso de NaOH o formiato de sodio para catalizar la reacción y tener un alto rendimiento en la cristalización incluso si la reacción es a temperatura ambiente.
- f) Síntesis hidrotermal: A pesar de que el método solvotermal es el más usado en la síntesis de los ZIFs, los disolventes orgánicos son caros y no son amigables con el medio ambiente, por lo cual se han ido desarrollando métodos verdes donde el uso de disolventes es mínimo. Esta síntesis se lleva a cabo en medio acuoso, a temperatura ambiente y con un procedimiento simple de agitación. También se adicionan desprotonadores como hidróxido de amonio para facilitar la formación de los cristales.

Los ZIFs sintetizados mediante síntesis solvotermal o hidrotermal, emplean temperaturas entre 25–150°C generalmente utilizan una cantidad excesiva de imidazol (Bhattacharjee et al., 2015) (Banerjee et al., 2008) . El zinc y el cobalto se han utilizado con frecuencia como centros metálicos de ZIF-8 y ZIF-67, respectivamente. El ZIF-8 es un precursor ideal para el carbono amorfo de alta área de superficie debido a la volatilidad del zinc durante la carbonización y la fácil eliminación mediante la digestión ácida.

Aijaz y sus colaboradores sintetizaron con éxito carbonos nanoporosos dopados con nitrógeno con una alta área superficial específica y poros jerárquicamente de ZIF-8, los cuales mostraron excelentes propiedades en la adsorción de CO₂, buena actividad en la reacción de reducción de oxígeno y de almacenamiento de energía (Aijaz et al., 2014) (Amali et al., 2014).

El ZIF-67 se ha empleado como plantilla en la síntesis de carbono grafitico con alta cristalinidad y conductividad (Guo et al., 2017). La similitud en la estructura y en los ligandos orgánicos hace que ZIF-67 tenga un mecanismo de formación cercana con ZIF-8. El tamaño de partícula se puede controlar desde 228 nm hasta 5.2 μm. Los cristales de ZIF-67 también tienen una aplicación potencial en la separación de gases, especialmente en la separación de olefinas/parafinas (K. Li et al., 2009). La Tabla 1, muestra algunas de las propiedades de diferentes ZIFs.

Tabla 1. Propiedades de diferentes tipos de ZIFs.

Tipo de ZIF	Estructura molecular	Topología	Tamaño de poro (nm)	Propiedades
ZIF-8	 Zn(mIM) ₂	SOD (sodalita)	0.34	Estabilidad de disolventes
ZIF-67	 Co(mIM) ₂	SOD (sodalita)	0.34	Isoestructural a ZIF-8

En los últimos años, debido a sus propiedades se ha demostrado que estos materiales tienen un gran potencial para aplicaciones como nanopartículas metálicas en diferentes campos, especialmente en catálisis (Gu et al., 2020). Sus propiedades fisicoquímicas junto con la posibilidad de ajustar la red cristalina han dado a los investigadores un nuevo material de soporte atractivo que puede proporcionar un entorno beneficioso para la encapsulación de nanopartículas metálicas. Además, este material exhibe una notable estabilidad química y térmica, lo que, junto con una gran área de superficie, un alto volumen de poros, bajo costo de producción lo han hecho interesante. Tiene una gran variedad de aplicaciones, tales como

la adsorción (Tuncel & Ökte, 2020) y separación de gases (Xiao Li et al., 2020), suministro de fármacos (Prabhu et al., 2019), sensores y dispositivos electrónicos (Lu et al., 2020), catálisis purificación de aguas, baterías, conductor de protones, eliminación de metales pesados y biotecnología.

En la tabla 2, se resumen algunas de las aplicaciones, así como el desarrollo en la síntesis y composición de algunos ZIFs (Shahmirzaee et al., 2019).

Tabla 2. Aplicaciones y métodos de síntesis de diferentes ZIFs (Shahmirzaee et al., 2019) .

Tipo de ZIF	Aplicación	Método de síntesis
<i>Azul de metileno@ZIF-8</i> <i>Óxido de grafeno reducido</i>	Sensor electroquímico de rutina	Deposición
<i>ZIF-67/ Hidróxido de doble capa LDH</i>	Eliminación adsorbente de compuestos orgánicos del agua	Solvotermal
<i>ZIF-8</i>	Inmovilización de Burkholderia cepacia lipasa para aplicación en preparación de biodiesel	Precipitación
<i>ZIF-8</i>	Eliminación adsorbente de sulfametoxazol del agua	Pirólisis
<i>ZIF-8</i>	Encapsulación para la producción de biodiesel inmovilizante Rhizomucor miehei lipasa (RML)	Hidrotermal
<i>2D ZIF-L (en forma de hoja)</i>	Adsorbente de arsénico	Precipitación- solución acuosa
<i>Core-shell ZIF-L(Zn)@ZIF-67</i>	Supercapacitador	Método químico
<i>ZIF-8</i>	Para monitorear el rastro de arsénico en agua limpia	Sistema de micromezcla
<i>Microestructuras Co-ZIF sobre espuma de Ni</i>	Detección de glucosa y supercapacitor	Recubrimiento por inmersión
<i>ZIF-300</i>	Membrana para la eliminación de iones de metales pesados del agua residual con una permeabilidad al agua de 39.2 L / m ² h bar y una tasa de rechazo del 99.21% para CuSO ₄	Hidrotermal, recubrimiento por inmersión
<i>ZIF-67 (NH-ZIF-67)</i>	Rendimiento de adsorción para capturar verde de malaquita (MG) y mayor capacidad de adsorción de tolueno	Precipitación
<i>PVA/PG/ZIF-8</i>	Separación de CO ₂	Recubrimiento
<i>ZnO@ZIF-8 core-shell</i>	Detección de gas etanol	Método Self-template

<i>ZIF-8/GO nanosheets</i>	Detección colorimétrica aumentada de Ag ⁺	Precipitación y recubrimiento
<i>ZIF-67 nanopartículas en nanoesferas de carbono huecas</i>	Adsorción de CO ₂	Síntesis confinada nanoespacial
<i>Fe₃O₄NPs@ZIF-8</i>	Biosensores sensibles de pesticidas organofosforados	Precipitación, encapsulación
<i>Au@Ag nanorod@ZIF-8</i>	Imágenes de dispersión Raman mejoradas en superficie y administración de fármacos	Método de crecimiento mediado por semillas.
<i>ZIF-90</i>	Resultados terapéuticos del cáncer de mama triple negativo in vivo	Auto ensamble
<i>Fe₃O₄@PAA@ZIF-8</i>	Liberación de fármacos de ciprofloxacina e investigación de actividad antibacteriana	Deposición
<i>Nafion/Hb/Au/ZIF-8/CILE</i>	Comportamiento electroquímico del sensor para la determinación de bromato y nitrito.	Deposición

2.2 Nanotubos de Carbono

Los materiales de carbono son bien conocidos como uno de los mejores adsorbentes de gases. Esta propiedad se debe a la capacidad de estos materiales para exhibir diferentes morfologías (nanotubos de carbono, fullerenos, nanotubos de carbono de pared simple o multipared, etc.) y con una estructura altamente porosa y la existencia de materiales de carbono para el almacenamiento de hidrógeno, como una tecnología de almacenamiento eficiente y duradera, puede lograrse almacenando este lo más cerca posible, es decir, logrando la mayor densidad volumétrica utilizando el menor material adicional posible. El segundo criterio importante para un sistema de almacenamiento eficiente es la reversibilidad, adsorción y liberación. Además, los materiales de carbono tienen la ventaja de ser más ligeros que los compuestos inorgánicos (Zubizarreta et al., 2009).

Los nanotubos de carbono (NTC, por sus siglas en español), desde su descubrimiento en 1991 por Iijima (Iijima, 1991) (Van Noorden, 2011), han atraído un interés creciente como materiales de almacenamiento de gas (Ben-Ishai & Patolsky, 2011) (Qin et al., 2000) y de fármacos (Lee et al., 2010) (Ghadamgahi & Ajloo, 2015) (Belmiloud et al., 2012) (Agarwal et al., 2009) (Heister et al., 2012) (Kumari et al., 2014) (Mejri et al., 2015). Este gran interés se debe a su capacidad para atrapar moléculas dentro de su cavidad, lo que les otorga características excepcionales.

En 1997, Dillon et al. (Dillon et al., 1997) mostraron la adsorción de hidrógeno en nanotubos de carbono por el método de Desorción a Temperatura Programada (TPD, por sus siglas en inglés). Ellos, concluyeron que los NTCs son materiales muy prometedores para el almacenamiento de hidrógeno. Darkrim y Levesque (Darkrim & Levesque, 1998) (Darkrim & Levesque, 2000) fueron los primeros en estudiar la adsorción de hidrógeno en nanotubos de carbono con poros abiertos en un amplio rango de presión y temperatura. Ellos optimizaron las estructuras de los adsorbentes, que permitieron una elevada adsorción de hidrógeno al modificar los diámetros de los tubos y el espaciado entre tubos para diferentes condiciones termodinámicas.

Los NTCs son bien conocidos como adsorbentes para gases por las excelentes propiedades que presentan, por la capacidad de formarse como un polvo muy fino con una estructura altamente porosa y la existencia de interacciones entre los átomos de carbono y las correspondientes moléculas de gas (Lamari Darkrim et al., 2002).

Los NTCs tienen una geometría cilíndrica con diámetros de escala nanométrica (0,5–20 nm) y sus longitudes puede ser de hasta algunos centímetros. Estos se pueden dividir esencialmente en tres tipos: nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT, por sus siglas en inglés) que se observaron por primera vez, los nanotubos de pared simple (SWNT, por sus siglas en inglés) y los nanotubos de doble pared (DWCNT) (Jorio, Ado, Dresselhaus, Gene, Dresselhaus, 2008) (Dupuis, 2005) (Danafar et al., 2009).

SWCNT, consiste en una lámina de grafeno enrollada en un cilindro de unos pocos nanómetros de diámetro y varios micrones de longitud. La mayoría de ellos están alineados y empaquetados para formar cuerdas de 10 a 100 tubos paralelos. Su síntesis en cantidades significativas es todavía un desafío que se debe afrontar, especialmente para obtener un material puro. La forma más reciente de obtener SWCNT es el método de descarga por arco eléctrico en presencia de un catalizador (mezcla de Ni-Y), pero los nanotubos así obtenidos coexisten con varias formas de carbono y partículas metálicas. Para eliminar estas impurezas, se han propuesto varias técnicas: tratamiento con ácido nítrico, dispersión por sonicación en un surfactante, filtración y calentamiento a alta temperatura en condiciones neutrales o ligeramente oxidantes (Rinzler et al., 1998) (Vaccarini et al., 1999).

Los SWCNT están hechos de una lámina de grafeno, es decir, una capa monoatómica poliaromática hecha de una molécula hexagonal de átomos de carbono hibridados sp^2 . Mientras los MWCNT constan de dos a varias decenas de cilindros de grafeno apilados concéntricamente con un espacio de capa adyacente de ~ 0.34 nm (Jorio, Ado, Dresselhaus, Gene, Dresselhaus, 2008) (Dupuis, 2005) (Danafar et al., 2009).

Mientras los MWCNT es una disposición de tubos coaxiales de láminas de grafito que varían en número desde dos hasta aproximadamente cincuenta. En cada tubo, los átomos de carbono están dispuestos de forma helicoidal a lo largo del eje del tubo. Los diámetros de estos MWCNT varían desde unas pocas hasta

unas decenas de nanómetros y su longitud es del orden de $1\mu\text{m}$ (Dillon et al., 1997) (Darkrim & Levesque, 1998) (Darkrim & Levesque, 2000).

Existen 3 métodos principales para la producción de nanotubos de carbono tales como: descarga de arco eléctrico, pulsos con láser y deposición química en fase vapor (CVD).

Tabla 3. Comparativo de las 3 técnicas de síntesis (Fajardo et al., 2016)

Método de síntesis	Arco eléctrico	Ablación láser	Deposición química de vapor
Principio	Se conectan dos barras de grafito a una fuente de alimentación, a unos pocos milímetros de distancia. A 100 amperios, el carbono se vaporiza y forma plasma caliente.	Explosión de grafito con pulsos láser intensos; se usan los pulsos de láser en lugar de electricidad para generar gas de carbono a partir de los cuales se forman los CNT, se varían las condiciones hasta que alcance uno que produzca grandes cantidades de SWNT.	Se coloca el sustrato en el horno, a una alta temperatura y se agrega lentamente un gas que contenga carbono, como el metano. A medida que el gas se descompone, libera átomos de carbono, que se recombinan en forma de CNT.
Condición	Argón o gas nitrógeno a 500 Torr	Temperaturas altas dentro de $500\text{--}1000^\circ\text{C}$ a presión atmosférica	Gas inerte de baja presión (argón)
Rendimiento	Bajo	Bajo	Alto
Temperatura $^\circ\text{C}$	$\sim 4000^\circ\text{C}$	Temperatura ambiente hasta 1000°C	$500\text{--}1200^\circ\text{C}$
Producto	SWCNT: tubos cortos con diámetros de 0.6 a 1.4 nm. MWCNT: tubos cortos con un diámetro interior de 1 a 3 nm y un diámetro exterior de aproximadamente 10 nm.	SWCNT: haces largos de tubos ($5\text{--}20\mu\text{m}$), con diámetro individual de 1 a 2 nm. MWCNT: no hay mucho interés en esta técnica, ya que es demasiado costosa, pero es posible la síntesis MWNT	SWCNT: tubos largos con diámetros que oscilan entre 0.6 y 4 nm. MWCNT: tubos largos con un diámetro comprendido entre 10 y 240 nm.
Fuente de carbono	Grafito puro	Grafito	Hidrocarburos a base de fósiles e hidrocarburos botánicos.
Pureza	Medio	Bajo	Medio a alto
Costo	Alto	Alto	Bajo
Ventaja	Puede producir fácilmente SWCNT, MWNTs. Los SWNT	Buena calidad, mayor rendimiento y distribución más	Es más fácil de escalar hasta la producción industrial,

tienen pocos defectos estructurales, MWNT sin catalizador, no es demasiado caro, es posible la síntesis al aire libre	estrecha de SWNT que la descarga de arco	larga duración, proceso simple, diámetro SWNT controlable y bastante puro
---	--	---

Como puede observarse en la Tabla 3, el método CVD es una opción viable para la producción a gran escala, ya que permite el control sobre el diámetro de la NTC, un control más eficaz de las condiciones de reacción y altas tasas de crecimiento de la NTC con una estructura de alta calidad. Esta síntesis se puede llevar a cabo a temperaturas suaves (500–1000°C) en comparación con las temperaturas requeridas por los otros métodos (> 3000°C) (P. X. Hou et al., 2008) (Fajardo et al., 2016) (Journet et al., 2012) (C. Liu & Cheng, 2013) (Mubarak et al., 2014) (W. W. Liu et al., 2014). El principio de la CVD es la descomposición catalítica de hidrocarburos sobre catalizadores soportados en metales de transición. Las características de los NTCs producidos por el método CVD dependen de las condiciones experimentales como la temperatura, presión, volumen, concentración y naturaleza del hidrocarburo, tiempo de reacción, catalizador y pretratamiento del catalizador (Fajardo et al., 2016) (Szabó et al., 2010) (Nashrom et al., 2019). El método de preparación del catalizador es un paso importante porque influye en el tamaño de partícula del metal activo y la dispersión (Mubarak et al., 2014).

La temperatura también juega un papel clave en la producción de la NTCs. A bajas temperaturas, se ha observado una disminución en el rendimiento de carbono y la no formación de NTC, como filamentos de mayor diámetro y/o carbono amorfo (Mubarak et al., 2014) (MacKenzie et al., 2010). Mientras tanto, a bajas temperaturas, no se pudo obtener la alineación debido a la disociación incompleta de las especies de hidrocarburos y los catalizadores precursores. Por otro lado, si la temperatura es demasiado alta, los catalizadores pueden perder su actividad debido a la acumulación de carbono en sus superficies (Seah et al., 2011).

Los metales de transición comúnmente empleados como catalizadores para la síntesis de nanotubos de carbono incluyen Fe, Co, Ni, y sus combinaciones, depositado sobre diferentes materiales de soporte tales como SiO₂, MgO y Al₂O₃ (Kumar & Ando, 2010) (Tsoufis et al., 2007).

Estudios recientes han demostrado que el catalizador bimetálico de FeCo soportado en CaCO₃ es más eficiente que otros tipos de formulaciones de soporte metálico (Cheng et al., 2006) (Couteau et al., 2003) (Kathyayini et al., 2004) (Mhlanga & Coville, 2008). El carbonato de calcio proporciona una selectividad cercana al 100%, y puede eliminarse fácilmente del producto final de los NTC mediante la simple purificación con ácido (Mhlanga & Coville, 2008).

En los últimos años, el Fe-BTC ha sido utilizado como catalizador y fuente de carbono para la síntesis de nanotubos de carbono de pared múltiple, ya que presenta altas concentraciones de clústers de hierro

finamente dispersos interconectados por moléculas orgánicas o ligandos, los cuales han mostrado ser eficientes en la síntesis de nanotubos bajo condiciones suaves de reacción (Youn et al., 2011).

El rendimiento de los NTCs es proporcional al tiempo de reacción. Los tiempos de reacción típicos encontrados en la literatura son entre 30 y 60 min (Mubarak et al., 2014), Shajahan et al. (Shajahan et al., 2004) sugieren que los tiempos superiores a 30 min desfavorecen la calidad de la NTCs, mientras que en otros trabajos (Fazle Kibria et al., 2004) los autores observaron los mismos niveles de grafitización en las muestras de NTCs obtenidas entre 30 y 180 min.

En el crecimiento de los NTCs, los catalizadores necesitan un material de soporte apropiado. El crecimiento se puede describir de la siguiente forma: el vapor de hidrocarburos entra en contacto con la partícula metálica caliente, primero se descompone el hidrocarburo en hidrógeno y carbono, el hidrógeno se evapora y el carbono se impregna al metal formando cilindros de carbono.

El mecanismo general de crecimiento de los NTCs involucra la disociación de moléculas de hidrocarburos catalizadas por un metal de transición y la disolución y saturación de átomos de carbono en la nanopartícula metálica. La precipitación de carbono desde la partícula metálica saturada permite la formación de estructuras de carbono con hibridación sp^2 . La formación tubular es favorecida por encima de otras formas de carbono tales como hojas de grafito con los bordes abiertos. Esto se debe a que un tubo no contiene enlaces libres y por lo tanto es una forma de baja energía (Mubarak et al., 2014) (Shah & Tali, 2016) (Seah et al., 2011).

Hay sugerencias plausibles para la explicación del crecimiento catalítico, pero hasta el momento, este fenómeno no ha sido claramente comprendido. El mecanismo más probable del crecimiento es el de punta asistida por catálisis. Los átomos se “deslizan” alrededor del borde abierto del grupo previniendo la formación de pentágonos de carbono y el cierre del domo. Los cálculos ab initio estáticos han demostrado que los átomos de Co o Ni se enlazan fuertemente al borde abierto del nanotubo, pero aún tienen gran movilidad dentro de él. El átomo metálico inhibe localmente la formación de pentágonos que deben cerrar el domo. Adicionalmente, el metal catalizador atrae a los átomos de carbono formando hexágonos y, por ende el alargamiento del tubo. Con el tiempo, los átomos de metal en el extremo del tubo tenderán a agregarse.

Las propiedades superficiales, cristalinas y de textura afectan fuertemente el rendimiento, la calidad y la orientación del carbono en los NTCs. La cristalinidad del soporte también afecta la capacidad de crecimiento y nucleación de los NTCs. Dependiendo de la interacción de los catalizadores con el soporte, el mecanismo de crecimiento de los NTCs se puede categorizar en el modo de crecimiento de raíz y en el modo de crecimiento de punta (Mubarak et al., 2014) (Shah & Tali, 2016).

Durante la etapa de purificación, los ácidos fuertes pueden dañar la estructura del nanotubo de carbono. La purificación de los NTCs sintetizados por el método CVD es un paso importante para eliminar el soporte

catalítico y el carbono amorfo. El uso de catalizadores en la producción de NTCs fácilmente solubles en ácidos permite la aplicación de procesos de purificación eficientes y menos destructivos (P. X. Hou et al., 2008) (Peigney et al., 2001) (Flahaut et al., 2004).

Algunas de las nuevas aplicaciones en las cuales se ha estado enfocado la investigación de los nanotubos de carbono, abarca diferentes campos, entre ellos se encuentra la ciencia de los materiales, medicina, electrónica, almacenamiento de energía. Las aplicaciones más atractivas de estos materiales, requiere que estos tengan conductividad y una alta capacidad de absorción para la creación de composites de alta resistencia, celdas de combustible, dispositivos de conversión de energía, dispositivos de emisión de campo, almacenamiento de hidrógeno y dispositivos semiconductores (Ibrahim, 2013).

Los NTCs que comprenden nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT), los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT), carbonos activados, zeolitas, estructuras orgánicas covalentes (COF) y estructuras metálicas orgánicas (MOF) almacenan hidrógeno a través de la fisisorción. Sin embargo, los NTCs son con mucho, una de las mejores opciones para almacenar el máximo de hidrógeno a través de la fisisorción (Rather, 2020).

Los NTCs tienen propiedades únicas que incluyen estructura de tipo nano, área de superficie alta, características ajustables y baja densidad de masa, favorables para medios de almacenamiento de hidrógeno reversibles (Ströbel et al., 2006). El hidrógeno se almacena en las paredes exteriores, dentro del tubo mesoporoso como canales y en el espacio que existe entre nanotubos individuales o un bulto de nanotubos. Además, el hidrógeno también puede existir en los espacios intersticiales dentro de redes triangulares bidimensionales que se forman por asociación de NTC individuales de gran diámetro. Otra posibilidad, surge si tenemos en cuenta la intercalación de hidrógeno entre los tubos concéntricos de NTC. La distancia entre las paredes de los tubos adyacentes de los NTC es 0.34 nm mayor que el diámetro cinético del hidrógeno molecular (0.289 nm) (Xin Li & Wang, 2020; Rather et al., 2008). Debido a su alto calor de adsorción, la ocupación de hidrógeno en estos microporos compensa significativamente la capacidad de absorción en comparación con la adsorción en las paredes externas, particularmente a una presión relativamente más baja. Para mejorar la capacidad general de almacenamiento de hidrógeno, se adoptan diferentes tipos de medidas, incluida la activación con NaOH y KOH. La activación química con NaOH y KOH aumenta el área de superficie y el volumen de poros. La capacidad de adsorción de hidrógeno en estos materiales mejora linealmente a medida que aumenta el área de superficie y el volumen de poros (Raymundo-Piñero et al., 2005). Otra modificación importante para mejorar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno es decorar o mezclar nanopartículas de metal u óxido metálico en CNT. La decoración o incrustación facilita la disociación de la molécula de hidrógeno, que a su vez se separa como un átomo en la superficie para facilitar el mecanismo de derrame. La hibridación spd no clásica y el fenómeno de derrame aumentan la capacidad de absorción de hidrógeno en los compuestos de NTCs (Rather, 2017).

2.3 Hidrógeno

La molécula de hidrógeno es la más ligera, pequeña y está entre las moléculas más simples, además, es relativamente estable. Otra característica de interés en la utilización del hidrógeno es su equivalencia en términos de energía. En la Tabla 4, se muestran algunos valores de referencia, calculados con base al poder calorífico inferior (PCI, cuando en la combustión se produce vapor de agua).

Tabla 4. Equivalencias hidrógeno-Energía (Asociación española del hidrógeno).

Masa H ₂ [Kg]	H ₂ gas [Nm ³]	H ₂ líquido [litros]	Energía [MJ]	Energía [kWh]
1	11.12	14.12	120	33.33
0.0899	1	1.27	10.8	3
0.0708	0.788	1	8.495	2.359
0.00833	0.0926	0.1177	1	0.278
0.03	0.333	0.424	3.6	1

Como se puede observar en la Tabla 4, el hidrógeno tiene más alto contenido de energía por unidad de peso que cualquier otro combustible y, en caso de accidente, se dispersaría rápidamente. Además, para una mejor interpretación del contenido energético es pertinente comparar el hidrógeno con otros tipos de combustibles. El hidrógeno gaseoso es el combustible con el mayor contenido de energía por unidad de masa, la cantidad de energía liberada durante la reacción de hidrógeno, en base másica, es aproximadamente 2.5 veces el calor de combustión de los hidrocarburos y 10 veces la del metanol. Por tanto, para una determinada carga, la masa necesaria de hidrógeno es aproximadamente un tercio de la masa de un hidrocarburo. Esta es la razón por la que el hidrógeno se ha utilizado ampliamente como combustible en los programas espaciales donde el peso es crucial.

Por otro lado, la densidad de energía expresa la cantidad de energía para un determinado volumen de combustible, mientras que, el contenido de energía indica la cantidad de energía para un peso determinado de combustible. La densidad se estima como el producto del contenido de energía y la densidad del combustible. Es realmente una medida de cómo los átomos de hidrógeno se empaquetan en un combustible. Por consiguiente, cuanto más compleja sea la estructura molecular de un combustible mayor será su densidad energética. Adicionalmente, los hidrocarburos tienen un mayor número de átomos de carbono en cada molécula que incrementan su densidad. Tomando como base la unidad de volumen, la densidad energética del hidrógeno es muy baja ya que; aunque su contenido energético por unidad de masa es el mayor, se trata del compuesto más ligero que existe.

En la Tabla 5 se muestran las equivalencias en cuanto a valor energético, también se ha realizado con base al PCI (Carrera, 2015).

Tabla 5. Equivalencia (en valor energético) entre hidrógeno y otros combustibles. Asociación española del hidrógeno.

	H ₂	Gasolina (líquido)	Gasóleo (líquido)	Metano (gas)	Gas Natural (gas)	Propano (gas)	Butano (gas)	Metanol (líquido)
<i>En peso [Kg]</i>	1	2.78	2.80	2.40	Entre 2.54 y 3.14	2.59	2.62	6.09
<i>En volumen [l] respecto H₂ líquido</i>	1	0.268	0.236	-	-	-	-	0.431
<i>En volumen [l] respecto H₂ gas (350 bar)</i>	1	0.0965	0.0850	0.240 (a 350 bar)	Entre 0.3 y 0.35 (a 350 bar)	0.117 (a 350 bar)	0.127 (a 350 bar)	0.191

A diferencia del carbón, del petróleo y el gas, el hidrógeno no es un recurso natural, no se puede obtener de la naturaleza por tareas de minería o extracción como es el caso de los recursos fósiles en general. El hidrógeno es un portador de energía (como la electricidad), es necesario producirlo a partir de otras materias primas (agua, biomasa, recursos fósiles).

Actualmente, varias investigaciones indican que la era de los combustibles derivados del petróleo llegará a su fin en un período no mayor de cincuenta años. Se estima que en el futuro el hidrógeno sustituirá los combustibles fósiles en el automóvil, lo que se traducirá en una reducción importante de emisiones contaminantes a la atmósfera.

El hidrógeno es de gran interés porque es el vector de energía más limpio, por ejemplo, es capaz de resolver el problema de la contaminación urbana con vehículos de cero emisiones propulsados por motores eléctricos alimentados por celdas de combustible de hidrógeno. Por lo tanto, el almacenamiento de este gas para automóviles, un problema que no se ha resuelto hasta la fecha, es el objetivo de muchas investigaciones aplicadas, pero también fundamentales. Como bien se sabe, una de las grandes ventajas del uso de las energías renovables con hidrógeno sobre la producción basada en combustibles fósiles es la reducción de gases contaminantes.

Uno de los temas que más preocupan al hablar de la economía del hidrógeno es su almacenamiento. Este es un problema aún sin resolver. Las tecnologías de almacenamiento del hidrógeno tienen que mejorar significativamente para que el establecimiento de un sistema basado en este gas sea posible.

Los materiales utilizados no deben presentar una interacción fuerte con el hidrógeno o cualquier reacción. Además, uno de los criterios más importantes para el almacenamiento de hidrógeno es la reversibilidad de la absorción y liberación. Por lo tanto, el criterio de reversibilidad excluye la formación de enlaces covalentes y compuestos relacionados con el hidrógeno (Züttel, 2003).

2.4 Métodos de almacenamiento de hidrógeno

Los automóviles con celdas de combustible a base de hidrógeno, es una idea que aún no logra concretarse, debido a las demandas del sistema de almacenamiento de este gas están lejos de lograr aplicarse; por lo tanto, una de las exigencias más ambiciosas para el almacenamiento de hidrógeno como recurso energético se encuentra en estos sistemas de transporte, ya que, al lograr contenerlo de forma compacta, ligera, segura y asequible, garantiza un mejor desempeño en aplicaciones menos demandantes. Por ejemplo, para que un automóvil moderno realice un recorrido de 400 km necesita 24 kg de gasolina u 8 kg de hidrógeno en un motor de combustión de hidrógeno o 4 kg en un automóvil eléctrico con una pila de combustible, esta última versión ocuparía un volumen de 45 m³ contra los 1.51 m³ que ocupa la gasolina, por lo que es necesario optimizar los sistemas de almacenamiento de hidrógeno para su aplicación (Schlapbach et al., 2001).

La baja densidad del hidrógeno, tanto si se encuentra en estado líquido como en gaseoso, da lugar a una densidad de energía reducida. Dicho de otra manera, un volumen dado de hidrógeno contiene menos energía que el mismo volumen de otros combustibles. Esto aumentará también el tamaño relativo del tanque de almacenaje, pues se requerirá mayor cantidad de hidrógeno para resolver los requisitos para los que tenga fin.

A pesar de su baja densidad de energía volumétrica, el hidrógeno dispone de la relación energía-peso más elevada que cualquier otro combustible. Desafortunadamente, esta ventaja del peso es eclipsada en la mayoría de los casos por el elevado peso de los tanques de almacenaje en los que se contiene el hidrógeno. De este modo, la mayoría de sistemas de almacenaje de hidrógeno son considerablemente más aparatosos y/o más pesados que los usados en el caso de la gasolina o combustibles diésel. Los materiales y los enfoques de almacenamiento de hidrógeno eficiente y novedoso serán las armas poderosas para enfrentar estos desafíos. La figura 3, muestra las principales formas de almacenamiento.

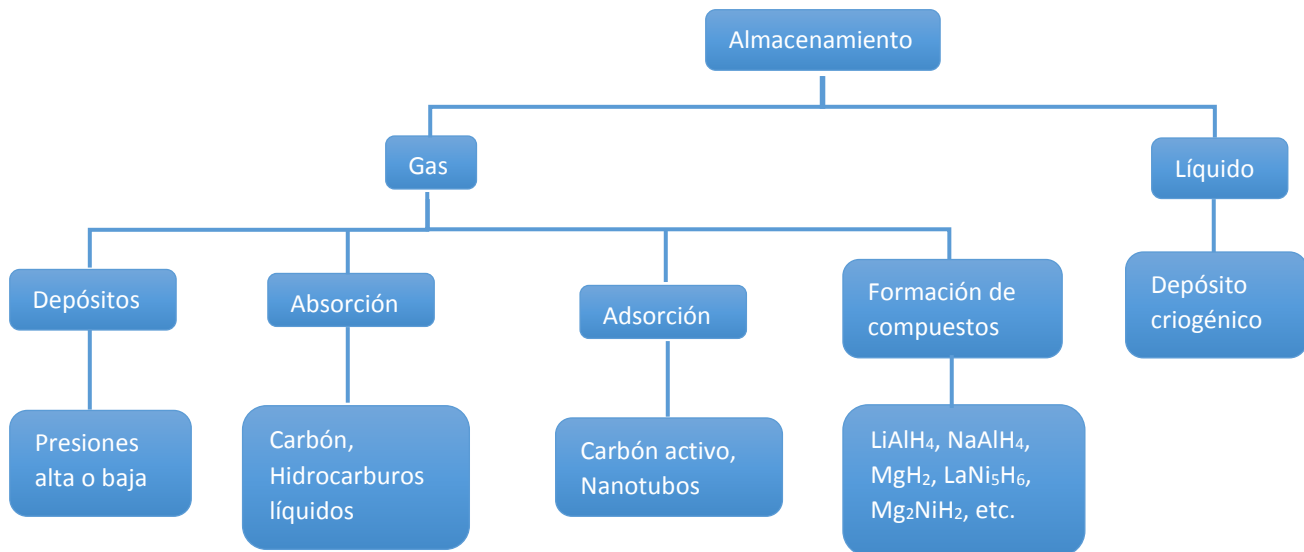


Figura 3. Formas principales de almacenamiento.

En la actualidad, existen tres métodos para el almacenamiento de hidrógeno:

- En tanques simple a temperaturas muy bajas (licuefacción) y/o altas presiones (presurizado) (Morris & Wheatley, 2008). Almacenar el hidrógeno a bajas temperaturas provoca pérdidas por evaporación siendo este un método poco rentable. Mientras a altas presiones el uso de grandes volúmenes hace difícil el manejo de los sistemas.
- En metales o hidruro no metálico. Sin embargo, a pesar de que son materiales que pueden almacenar cantidades considerables de hidrógeno tienen el inconveniente de que para la desorción necesitan de calentamiento para romper el enlace covalente que une al H_2 y el metal, además de que el proceso no es totalmente reversible ya que no se desorbe el 100% de H_2 contenido en el hidruro (Schlapbach et al., 2001).
- Adsorción en materiales porosos, como zeolitas (Mandal & Gregory, 2010), estructuras metal-orgánicas (MOF) (Collins & Zhou, 2007) (Suh et al., 2012) y materiales de carbono (Panella et al., 2005). La adsorción de H_2 en materiales porosos puede ser una forma sencilla y segura de almacenamiento, ya que la ventaja que se tiene con esta técnica es que las presiones de almacenamiento son drásticamente menores, alta densidad de almacenamiento y fácil de manejar cuando se necesitan cantidades muy pequeñas de hidrógeno en la práctica real. No hay duda de que una gran superficie es una de las propiedades más notables de los materiales porosos para el almacenamiento de hidrógeno. En general, una capacidad de adsorción suficiente de hidrógeno depende directamente de la gran área de superficie de los materiales porosos.

En la tabla 6, se muestran las eficiencias volumétricas y másicas de diferentes tecnologías de almacenamiento de hidrógeno, según la Unión Europea. Los sistemas de mejores beneficios desde el punto de vista del hidrógeno almacenado por unidad de peso son el hidrógeno líquido y comprimido. Los hidruros resultan ser sistemas de elevada densidad energética por unidad de volumen, pero de poca masa de hidrógeno almacenada por unidad de peso, a excepción de los hidruros químicos, que resultan competitivos en cuanto a beneficios con el hidrógeno líquido y comprimido.

Tabla 6. Eficiencias volumétricas y másicas de diferentes tecnologías de almacenamiento. Asociación española del hidrógeno.

	Densidad energética volumétrica teórica [kWh/l]	Densidad energética volumétrica del contenedor [kWh/l]	Fracción másica útil del hidrógeno [%]	Proyección de la fracción másica útil del hidrógeno [%]
<i>H₂ líquido (1 bar, 20 K)</i>	2.4	1.2	6	12
<i>H₂ comprimido (700 bar, 300 K)</i>	1.3	1.1	4	9
<i>Carbón activado (100 bar, 300 K)</i>	0.6	0.2	1	2
<i>Carbón activado (100 bar, 77 K)</i>	1.9	0.5	4	6
<i>Hidrocarburos metálicos intersticiales (AB₂, AB₅)</i>	4.2	1.8	1.5	2
<i>Hidrocarburos metálicos complejos</i>	4.2	0.7	5	7
<i>Hidruros químicos (NaBH₄)</i>	3.7	1.4	6	9

Capítulo 3

Estado del arte

3. Estado del arte

En la Tabla 7 se muestran diferentes ZIFs, junto con sus modificaciones ya sea en el material o en el tipo de síntesis, los cuales se han utilizado como catalizadores para la obtención de hidrógeno así como para el almacenamiento del mismo. En la tabla se pueden observar las modificaciones que se han realizado en los materiales ZIFs, buscando mejorar sus propiedades de adsorción de hidrógeno. La síntesis del material $MgH_2-Co@NTC$ usando el ZIF-67 ha dado resultados prometedores al reportar un porcentaje de 6.89% en peso a 325°C. Mientras que otros autores han reportado un 3.7% en peso dopándolos con Mg. Es importante mencionar otro factor que se ha estado analizando, los tiempos de adsorción. Algunos estudios han reportado un tiempo de adsorción de 7 min con un almacenamiento del 3% en peso de H_2 ; el cual es un avance significativo. Sin embargo, aún se busca aumentar este porcentaje y disminuir estos tiempos.

Tabla 7. Comparación de catalizador y sus condiciones de crecimiento para obtener nanotubos de carbono

Material	Síntesis	Propiedades	Aplicaciones	Referencias
<i>Pd/ZIF-8</i>	Impregnación líquida y reducción química	%wt H_2 Pd/ZIF-8 30% más alta que el ZIF-8 prístino	Almacenamiento de hidrógeno a temperatura ambiente	(Villajos et al., 2016)
<i>CoRh/ZIF-67</i>	Dispersión con reducción in situ	TOF (Frecuencia de rotación) 100.21mol $H_2 \cdot mol^{-1} \cdot catalizador \cdot min^{-1}$	Catálisis y almacenamiento químico de hidrógeno	(Xiaopeng et al., 2017)
<i>ZIF-8@ZIF-67</i> <i>ZIF-67@ZIF-8</i>	Solvotermal	%wt H_2 ZIF-8@ZIF-67 = 2.03% ZIF-67@ZIF-8 = 1.69%	Almacenamiento de hidrógeno y CO_2 .	(Panchariya et al., 2018)
<i>ZIF-67 Co@NTC</i>	Síntesis In situ, usando ZIF-67	%wt H_2 325°C en 10 min 6.89%	Almacenamiento de hidrógeno en ciclos del sistema $MgH_2-Co@NTC$	(M. Liu et al., 2019)
<i>Mg/MOF</i> (<i>MOF=ZIF-8, ZIF-67, MOF-74</i>)	Reducción - deposición	%wt H_2 Mg/ZIF-8 = 2.7% Mg/ZIF-67 = 3.7% Mg/MOF-74 = 1.2%	Catálisis y almacenamiento de hidrógeno	(Y. Wang et al., 2019)
<i>MgTM/ZIF-67</i> (<i>TM=Ni, Cu, Pd, Nb</i>)	Reducción - deposición	3% wt H_2 MgNi/ZIF-67 = 7 min MgNb/ZIF-67 = 25 min MgCu/ZIF-67 = 64 min MgPd/ZIF-67 = 150 min	Catálisis y almacenamiento de hidrógeno	(Y. Wang et al., 2020)
<i>ZIF-67</i>	Hidrotermal Ionotermal	-196°C %wt H_2 4.74% 3.04%	Almacenamiento de hidrógeno	Este trabajo

En la Tabla 8 se muestran diferentes catalizadores para el crecimiento de nanotubos de carbono, al igual que sus condiciones de crecimiento, los diámetros y tipos de nanotubos que se obtienen. En esta se puede observar que los metales de Fe, Co, Ni y Au son los que se han utilizado con mayor frecuencia en la síntesis de NTCs. Muy recientemente, se están utilizando los MOFs y ZIFs como soporte catalítico y fuente primaria de carbono.

Tabla 8. Comparación de catalizador y sus condiciones de crecimiento para obtener nanotubos de carbono.

<i>Soporte Catalítico</i>	Condiciones de crecimiento	Tipos de NTCs formados	Aplicaciones	Referencias
<i>Co-Mo, Co-Ni</i>	CVD 1200°C, 100 Torr	SWNTC: diámetro 1-5 nm	-	(Dai et al., 1996)
<i>Fe</i>	CVD Aerosol	MWNTC: diámetro 0.84-1.27 nm	Detección de gases	(Nasibulin et al., 2005)
<i>Au</i>	CVD 850°C, Ar y H ₂ Arco eléctrico	SWNTC: diámetro 1-5 nm y longitud de 10nm	-	(Daisuke Takagi et al., 2007)
<i>Diamante</i>	CVD 850°C	SWNTC: diámetro 1-2 nm	-	(Dalsuke Takagi et al., 2009)
<i>Ni</i>	CVD	SWNTC: diámetro 0.7 nm	-	(Grazhulene et al., 2010)
<i>Fe (BTC)</i>	CVD 700-900°C	MWNTC: diámetro 20-50 nm	-	(Youn et al., 2011)
<i>ZIF-67</i>	Carbonización, flujo de N ₂ a 700°C por 2h, velocidad de calentamiento 5°C/min	Longitud de 100 nm y diámetro de 8 nm	Baterías litio-azufre	(Zhao et al., 2018)
<i>Ni-MOF</i>	800°C por 8 h, atmósfera de N ₂	Longitud de 300-500 nm y diámetro 5 nm	Supercapacitor	(Yang et al., 2019)

Capítulo 4

Justificación

4. Justificación

Debido a los problemas actuales de contaminación ambiental ocasionados por el uso desmedido de los combustibles fósiles y la creciente población que demanda una gran cantidad de energía para llevar a cabo sus actividades diarias, es imprescindible la búsqueda de energías alternativas limpias como el hidrógeno, donde su combustión únicamente produce vapor de agua como subproducto.

Sin embargo, el hidrógeno como combustible (para vehículos) es muy difícil usarlo debido a los problemas que se generan al transportarlo, ya que para almacenar grandes cantidades de este gas es necesario tanques de gran volumen que hacen sea muy complicado, por ello una alternativa viable es compactar el sistema mediante la adsorción del hidrógeno en materiales sólidos porosos como los ZIFs, los nanotubos de carbono y sólidos carbonosos porosos.

Los ZIFs, como adsorbentes, son materiales muy prometedores debido a que presentan excelentes propiedades fisicoquímicas, y muestran una elevada capacidad de almacenar hidrógeno. Actualmente, el reto en el uso de los ZIFs para la adsorción de hidrógeno es su síntesis. Existen varios métodos sin embargo el método hidrotermal y solvotermal son los más utilizados debido a las ventajas que presentan con respecto a otros métodos, como el bajo costo, alta eficiencia, proceso simple, tamaño de poro controlable y bastante puros. En el método solvotermal frecuentemente es usado el DMF (N,N-dimetilformamida) el cual es un disolvente peligroso debido a su toxicidad. Por ello, se han buscado métodos más limpios para la producción de estos materiales para sus diversas aplicaciones. De acuerdo a la literatura, los ZIFs son capaces de acumular grandes cantidades de hidrógeno, dependiendo de la estructura cristalina, área superficial específica y tamaño de poro. Por ello, el control de estas propiedades en la síntesis de estas estructuras es de vital importancia.

Actualmente, se ha estudiado su aplicación como soporte catalítico, debido a que los ZIFs son una subfamilia de los MOFs, los cuales están compuestos de clústers metálicos y ligandos orgánicos tipo imidazol, comportándose el primero como soporte catalítico y el segundo como fuente primaria de carbono para el crecimiento de NTCs. Los materiales ZIFs, debidos a sus propiedades, son plantillas prometedoras para poder controlar este crecimiento.

Capítulo 5

Hipótesis

5. Hipótesis

Los ZIFs se comportarán como soporte catalítico y como fuente primaria de carbono, lo cual promoverá el incremento de la interacción de los átomos de carbono provenientes de la fuente secundaria de carbono (acetileno).

Capítulo 6

Objetivos

6. Objetivos

6.1 Objetivo general

Obtener materiales ZIFs mediante métodos de síntesis verdes y su uso como adsorbente para el almacenamiento de hidrógeno y como soporte catalítico, siendo la fuente primaria de carbono para la síntesis de NTCs.

6.2 Objetivos específicos

- Obtener materiales ZIFs de Co y Ni mediante el método hidrotermal, ionotermal (usando solventes eutécticos profundos) y mecanoquímico.
- Obtener NTCs mediante el método CVD usando a los ZIFs como soporte catalítico y fuente primaria de carbono y nitrógeno, y seleccionar un método viable para la eliminación del soporte catalítico y el carbono amorfo.
- Determinar sus propiedades estructurales y morfológicas de los ZIFs y de los materiales nanoestructurados carbonosos sintetizados mediante diferentes técnicas analíticas.
- Obtener la capacidad máxima de adsorción de hidrógeno en los materiales ZIFs sintetizados a diferentes temperaturas (-196°C y 25°C) y baja presión (1 atm).

Capítulo 7

Desarrollo experimental

7. Desarrollo Experimental

7.1 Síntesis de los materiales ZIFs

Reactivos utilizados para la síntesis de los ZIFs (Co, Ni) por los tres métodos diferentes: hidrotermal, ionotermal y mecanoquímico.

Tabla 9. Reactivos utilizados en la síntesis.

Nombre	Fórmula	Pureza	Marca
Nitrato de Cobalto Hexahidratado	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99%	Sigma Aldrich
Nitrato de Níquel Hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99%	Sigma Aldrich
Bromuro de tetra-n-butilamonio (TBAB)	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BrN}$	99%	Sigma Aldrich
Carbonato de Cobalto hidróxido hidratado	$\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$		Danreac
Hidroxicarbonato de Níquel	$\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	99%	Riedel-de Haën
2-Metilimidazol (2MIm)	$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$	99%	Sigma Aldrich
Metanol	CH_3OH		
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		
Agua desionizada	H_2O		

7.1.1 Síntesis hidrotermal del ZIF-67 con diferentes metales de transición (Co, Ni).

La síntesis se llevó a cabo de acuerdo a la literatura (Qian et al., 2012), donde se usaron las proporciones de $\text{M}^{2+}:\text{2MIm}:\text{H}_2\text{O}=1:58:1100$.

Para la síntesis del ZIF-67 Co se disolvió 0.45 g de nitrato de cobalto hexahidratado en 3 ml de agua desionizada (solución A) y 5.5 g de 2 Metil-imidazol (2MIm) en 20 ml de agua desionizada (solución B). Ambas soluciones se mantuvieron en agitación a temperatura ambiente hasta que se disolvieron por completo. Posteriormente, se mezcló A en B, se dejaron en agitación a temperatura ambiente por 6 horas, todo esto con el propósito de dejar que terminarán de reaccionar los reactivos. Pasado este periodo, el precipitado generado se recuperó por centrifugación, se realizaron 3 lavados con agua desionizada y 3 con metanol. Esto último se realizó para eliminar los reactivos que no reaccionaron. Al final, se secó el material a 80°C por 12 horas para eliminar el alcohol que haya quedado en el material.

En el caso de la síntesis del ZIF-67-Ni usando el precursor de níquel se siguió el mismo procedimiento mostrado anteriormente, sin embargo la cantidad de los reactivos fue la siguiente: 0.4515 g de nitrato de níquel hexahidratado en 3 ml de agua desionizada (solución A), y 5.5 g de 2 Metil-imidazol en 20 ml de agua desionizada (solución B).

La figura 4, muestra los ZIF-67 de Ni y Co, antes del lavado, los colores que presentan son lo que se obtuvieron al finalizar el secado.

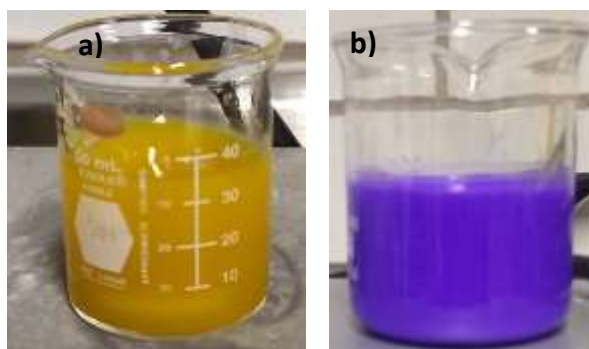


Figura 4. Proceso de síntesis hidrotermal de los ZIFs, con diferentes metales: a)Ni y b)Co.

7.1.2 Síntesis ionotermal del ZIF-67 con diferentes metales de transición (Co, Ni).

Para la síntesis ionotermal, es decir, usando un disolvente eutéctico profundo (DES), la metodología que se siguió corresponde a la literatura (Hu et al., 2018). Para este caso, de acuerdo al artículo, los autores sintetizan un ZIF-8, el cual tiene como metal el Zn^{2+} ; sin embargo, se modificó el método para adaptarlo a los metales de Ni y Co.

Las proporciones utilizadas para la síntesis de los materiales por este método fueron las siguientes: 1:10 (M^{2+} :2MIm) y 2:3 (2MIm: TBAB). Se inició disolviendo el 2MIm, TBAB y la sal metálica a 80°C, la cual se mantuvo en agitación por 1 hora. Al observarse una mezcla homogénea, se adicionó agua desionizada. Posteriormente, el precipitado se recuperó por centrifugación, para ello se lavó 3 veces con agua desionizada y 3 con etanol. Para finalizar, se secó el material a 120°C por 12 horas. Durante la síntesis se pudieron observar cambios de color como se puede observar en la figura 5, hasta obtener el color característico de los ZIFs con cada metal, es decir, morado para el Co y amarillo para el Ni.

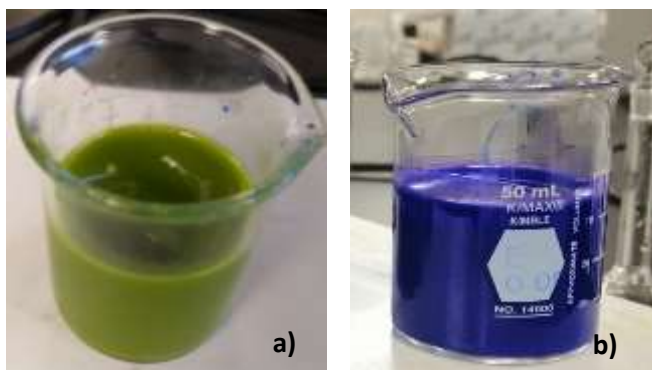


Figura 5. Proceso de síntesis ionotermal de los ZIFs, con diferentes metales: a)Ni y b)Co.

La ventaja de este método comparado con el hidrotermal, se basa en el DES, de acuerdo con los autores la adición de este ayuda a acelerar la síntesis, ya que el TBAB, aporta al deprotonar al 2MIm para que el metal pueda reaccionar con el nitrógeno del 2MIm. Por ello el tiempo de agitación es más corto, sin embargo, la recuperación del precipitado es similar. Durante la centrifugación, se observó que algunas partículas no precipitaban, lo que sugiere que el tamaño de partícula de algunas de ellas es muy pequeño.

7.1.3 Síntesis mecanoquímica del ZIF-67 con diferentes metales de transición (Co, Ni)

De acuerdo con la literatura (Brekalo et al., 2020), se usaron las proporciones 1:2 del metal (Co, Ni) y del ligando orgánico. Para este proceso, de acuerdo con el artículo sintetizan ZIF-8, el cual tienen como metal Zn^{2+} , se modificó el método para adaptarlo con los metales.

Se realizó la síntesis en un molino planetario de bolas marca pulverisette, vasijas de 80 ml de volumen, 5 bolas a 350 rpm.

Para la síntesis del ZIF-67-Co, se realizó en una vasija de carburo de tungsteno, en el cual se adicionó el 2 MIm, el Carbonato de Cobalto y se agregó Etanol. Se realizó la molienda durante 24 horas. Una vez obtenido el ZIF, la muestra se lavó y centrifugó con agua desionizada y etanol, 3 veces cada uno. Por último, se secó a $80^{\circ}C$ por 24 horas, eliminando así los residuos de agua o etanol que pudieran quedar.

Para la síntesis del ZIF-67 Ni, la síntesis se llevó a cabo en vasijas de acero inoxidable. Para este caso se adicionaron hidroxicarbonato de níquel, 2MIm y etanol, siguiendo las mismas proporciones que la literatura. Se realizó la molienda durante 1440 minutos, hasta obtener el material deseado. Posteriormente se lavó y centrifugó la muestra con agua desionizada y etanol. Finalmente se secó a $80^{\circ}C$ por 24 horas. Todos los materiales obtenidos se analizaron por XRD para comprobar que los materiales presentarán una estructura cristalina similar al patrón característico de un ZIF-67 y que además no tenga

residuos de algún material no deseado. En la figura 6 se muestra los materiales obtenidos por el método antes mencionado.

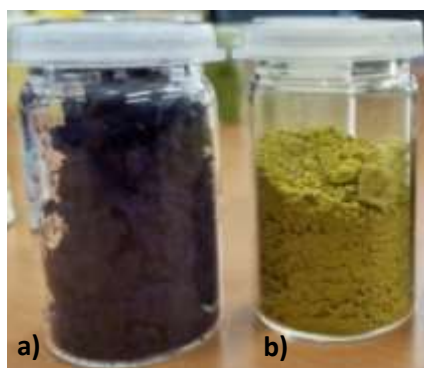


Figura 6. Proceso de mecano-síntesis de los ZIFs, con diferentes metales: a) Co y b) Ni.

En la tabla 9 se muestra la nomenclatura que se utilizó para identificar los materiales ZIFs que se han sintetizado. En la primera columna se muestra el nombre con el que se han identificado los materiales, en la segunda se observa el método por el cual fueron sintetizados, la tercera columna muestra el nombre que le corresponde de acuerdo al metal que se está empleando y por el último se menciona en qué fueron utilizados estos materiales, es decir si se usaron para medir su capacidad de adsorción o como catalizador para la síntesis de los NTC.

Tabla 10. Materiales ZIF-67 sintetizados por los diferentes métodos

Nomenclatura	Método	Nombre	Uso
H1	Hidrotermal	ZIF-67 Co	Catalizador NTCs/Adsorción H ₂
H2	Hidrotermal	ZIF-67 Ni	Catalizador NTCs/Adsorción H ₂
I1	Ionotermal (DES)	ZIF-67 Co	Catalizador NTCs/Adsorción H ₂
I2	Ionotermal (DES)	ZIF-67 Ni	Catalizador NTCs/Adsorción H ₂
M1	Mecanoquímico	ZIF-67 Co	Catalizador NTCs
M2	Mecanoquímico	ZIF-67 Ni	Catalizador NTCs

7.2 Síntesis de los Nanotubos de Carbono a partir de los ZIFs

7.2.1 Crecimiento de nanotubos de carbono por CVD

Los nanotubos de carbono se sintetizaron mediante el método CVD usando el sistema mostrado en la Figura 7 y el siguiente procedimiento (Jurado Flores, J.M.; Rojas-García, 2018) :

1. Se colocó una cantidad aproximada de 300 mg del ZIFs sintetizado, el cual actúa como catalizador (ZIF-67), sobre una nave de cuarzo.
2. Esta nave se insertó dentro de un reactor tubular de cuarzo que se colocó en un horno tubular. Como pretratamiento el horno se calentó a 200°C con un flujo de N_2 de 110 ml/min.
3. Posteriormente se realizó la reducción, se incrementó la temperatura a 600°C con un flujo de alimentación de H_2/N_2 pasando a través del reactor.
4. Por último, se llevó a cabo el crecimiento, el cual consistió en incrementar la temperatura a 700°C y se hizo pasar lentamente una mezcla de C_2H_2/N_2 , el acetileno se utilizó como fuente de carbono.

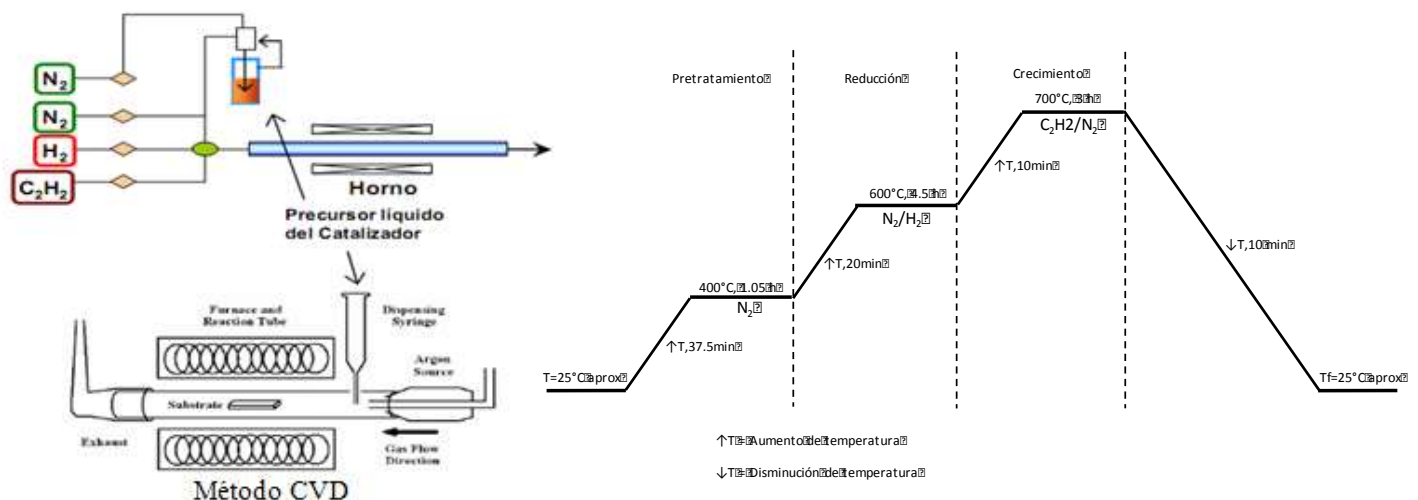


Figura 7. Procedimiento para la síntesis de NTCs (izquierda) y sistema de reacción del método CVD (derecha)

En la tabla 10 se muestra la nomenclatura que se utilizó para identificar los materiales que se han sintetizado. En la primera columna se muestra el nombre con el que se han a identificado los materiales, en la segunda, se observa el catalizador que se empleó para el crecimiento.

Tabla 11. Nanoestructuras de carbón sintetizados con diferentes catalizadores y sus condiciones.

Muestra	Catalizador
SE1	H1
SE2	H2
SE3	I1
SE4	I2
SE5	M1
SE6	M2

7.2.2 Purificación de los NTCs

Una vez sintetizados los NTCs, estos fueron purificados usando los siguientes dos métodos:

- Mezcla de ácidos concentrados: $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (3:1), el procedimiento consistió en pesar 30 mg de NTCs impuros con 20 mL de la mezcla de ácidos, después la disolución se colocó en una parrilla de agitación magnética durante un lapso de 24 h a 80°C . Posteriormente, la mezcla anterior se adicionó en dos litros de agua desionizada. Por último, el sólido obtenido se filtró y se secó en una estufa a 80°C por 24 horas.
- Solución de NaOH 5M; se pesó 0.15 g de NTCs y se colocaron en un recipiente de teflón, en el cual previamente se vertieron 10 mL de NaOH (5M), posteriormente, se dejó sonificar por 20 min y luego se dejó en agitación durante 35 min a 130 rpm. Por último, se lavó y se filtró a vacío, y se secó en una estufa a 80°C por 24 horas.

Los productos obtenidos se purificaron por los dos métodos, posteriormente se realizaron sus respectivas caracterizaciones. En la tabla 11, se indica el nombre con el que se identificó cada material de acuerdo al catalizador que se usó así como las condiciones y el método de purificación que se empleó en cada uno.

Tabla 12. Nanoestructuras de carbón con los diferentes catalizadores.

Muestra	Catalizador	Purificación
SE1A	H1	Ácido
SE2A	H2	Ácido

<i>SE3A</i>	I1	Ácido
<i>SE4A</i>	I2	Ácido
<i>SE5A</i>	M1	Ácido
<i>SE6A</i>	M2	Ácido
<i>SE1B</i>	H1	Base
<i>SE2B</i>	H2	Base
<i>SE3B</i>	I1	Base
<i>SE4B</i>	I2	Base
<i>SE5B</i>	M1	Base
<i>SE6B</i>	M2	Base

7.2.3 Caracterización de los materiales.

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 CuK α ($\lambda = 0.154178$ nm) y un tamaño de paso de $0.02^\circ/\text{min}$.

Los espectros de FT-IR 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.

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 $100\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

La caracterización microestructural de las diferentes muestras se realizó 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 \AA para conseguir una superficie conductora (Equipo EMSCOPE a vacío).

Por otro lado, se realizaron algunos análisis en el Zeiss SUPRA 55-VP el cual es un microscopio electrónico de barrido (SEM). Tiene una resolución de 1-4nm y modos de imágenes de electrones secundarios, retrodispersados e imágenes en el lente (InLens). Puede trabajar para acelerar los voltajes de 100 V a 30 kV. El sistema tiene un espectrómetro de dispersión de energía y de rayos-X (EDS) marca Oxford

Instruments, que permite el análisis de la composición elemental. El voltaje empleado fue de 2kV, se usó el detector de electrones secundarios y de InLens.

7.2.4 Almacenamiento de hidrógeno.

Las isothermas de adsorción/desorción de hidrógeno se midieron en un analizador de área superficial y porosidad modelo Belsorp-max. Las medidas se realizaron a la temperatura del nitrógeno líquido (-196°C), temperatura ambiente (aprox. 25 °C) y baja presión (1 bar). Previo al análisis, las muestras fueron desgasificadas a vacío a 150°C por 16 horas en atmósfera inerte. La muestra desgasificada y el portamuestras se pesaron y posteriormente se regresaron al analizador.

Capítulo 8

Análisis y discusión de resultados

8. Análisis de resultados

8.1 ZIFs como adsorbentes para el almacenamiento de hidrógeno

8.1.1. Difracción de rayos-X

En las siguientes figuras se analizaron los patrones de difracción de rayos-X de los materiales sintetizados por los 3 métodos antes mencionados (hidrotermal, ionotermal y mecanoquímico).

En las figuras 8 y 9 se muestra el patrón de difracción de rayos-X del ZIF-67 de Co sintetizado por el método hidrotermal, ionotermal y mecanoquímico (H1, I1 y M1), respectivamente. En esta se pueden observar los picos característicos del ZIF-67 (Archana et al., 2019) los cuales se encuentran en 2θ en aproximadamente 7.3° , 10.4° , 12.7° , 14.7° , 16.4° , 18° , 22.1° , 24.5° y 26.7° , los cuales indican la formación de una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo, estructura tipo sodalita (SOD) la cual corresponde al ZIF-67. La intensidad relativa y las posiciones de los picos en el patrón de difracción son similares con las simulaciones reportadas en la literatura, los picos en el rango de 5° a 40° son los picos característicos de la cristalinidad del ZIF-67 (Su et al., 2018). Vale la pena señalar el patrón obtenido por el método mecanoquímico muestra los picos característicos del material deseado, sin embargo, se observan picos que no corresponde a la estructura en $2\theta=9.6^\circ$, 19.5° , 36.3° y 39.2° , esto se puede deber a que existen impurezas o restos de los reactivos, en concreto al carbonato de cobalto hidróxido hidratado.

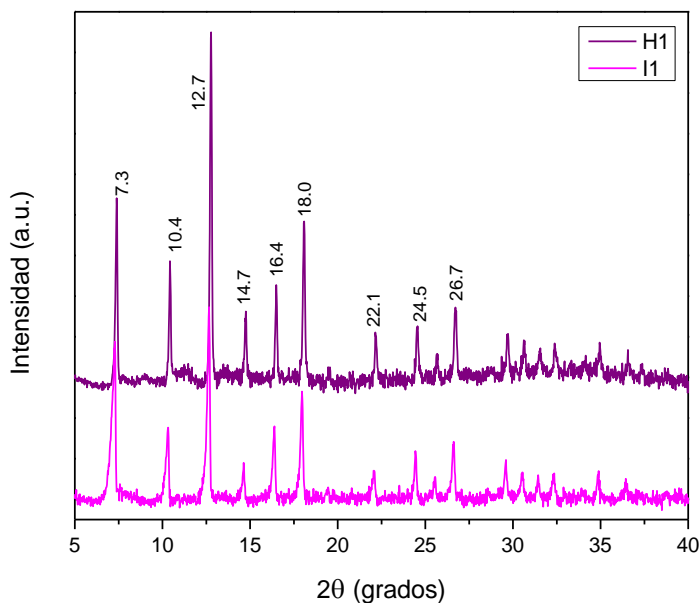


Figura 8. Patrones de DRX de los materiales H1 y I1.

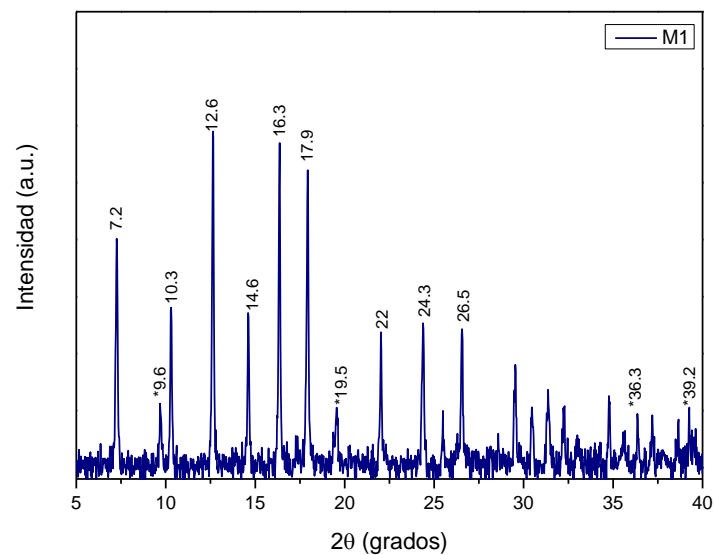


Figura 9. Patrón de DRX del material M1.

Las figuras 10 y 11 muestran los patrones de difracción de rayos-X de ZIF-67 de Ni por el método hidrotérmal, ionotérmal y mecanoquímico (H2, I2 y M2 respectivamente). Al igual que el anterior, en el ZIF sintetizado por el método ionotérmal se muestran picos característicos del ZIF-67, mientras que en los materiales sintetizado por el método hidrotérmal y mecanoquímico, estos picos no están presentes; en el caso del I1, se muestran un patrón donde los picos presentes corresponden principalmente al ligando orgánico en $2\theta = 17.6^\circ, 21.7^\circ, 26^\circ$; los picos observados en $2\theta = 16^\circ, 21.2^\circ, 25.6^\circ$ y 33.5° corresponden al reactivo de nitrato de níquel hexahidratado. Lo cual sugiere que el material deseado no se formó, solo es una mezcla de los reactivos usados para sintetizarlo.

Para el caso de M2, se pueden observar picos característicos del ligando orgánico en $2\theta = 17.6^\circ, 21.7^\circ$ y 26° , así como en $2\theta = 12^\circ, 20^\circ, 23^\circ$ y 36.1° del precursor metálico (hidroxicarbonato de níquel), aunque estos últimos tienen una intensidad menor comparada con los primeros, de igual manera se observa un pico que de acuerdo a la literatura, podría deberse a la formación de una posible nueva estructura en $2\theta = 10.5^\circ$ (Y. Hou et al., 2017). Es importante mencionar que es posible que el material es una mezcla de los reactivos usados, junto con la posible formación de una estructura Ni-MOF, diferente a la sintetizada por el método ionotérmal donde esta es una estructura ZIF-67 Ni (I2).

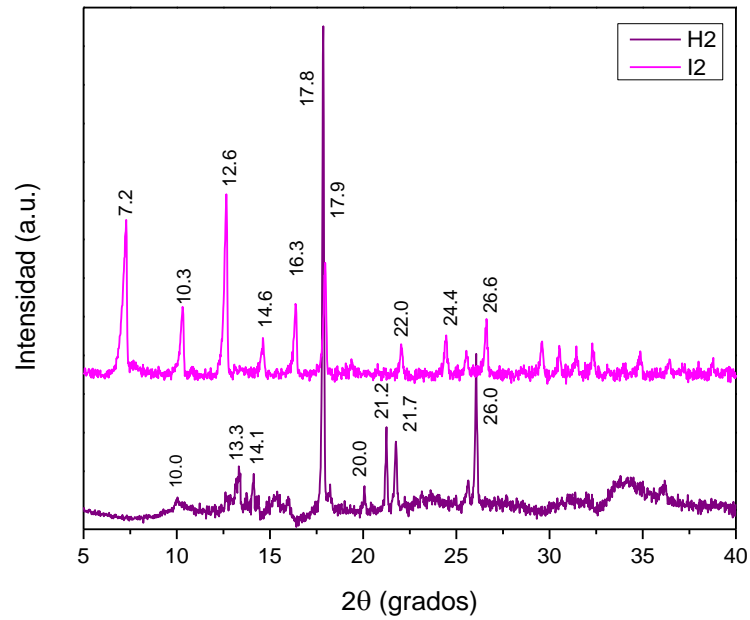


Figura 10. Patrones de DRX de los materiales H2 y I2.

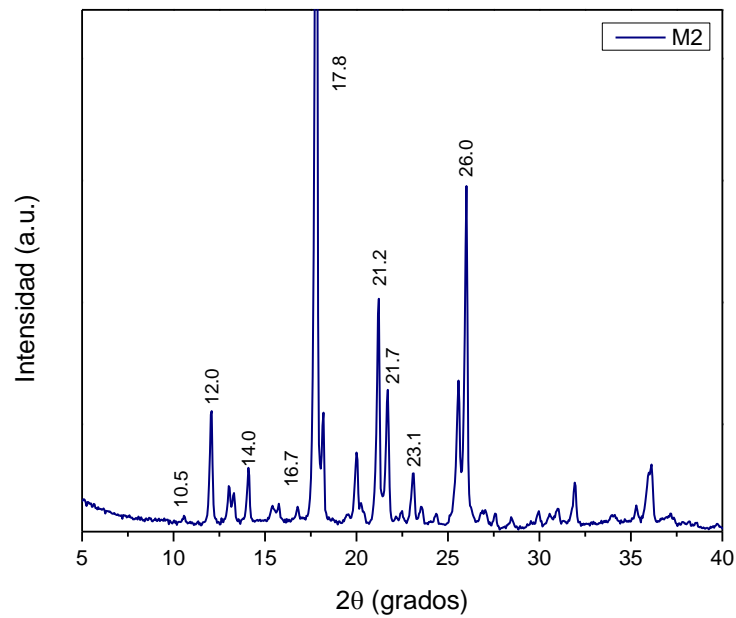


Figura 11. Patrón de DRX de la muestra M2.

Usando la ecuación de Scherrer, se calculó el tamaño de partícula para cada uno de los materiales sintetizados: para el caso de los materiales cuyo metal es el Co, se obtuvo un tamaño de partícula para H1 de 80.8 nm, mientras que para el material I1 se observa un tamaño de 83.4 nm, por último, para el M1, se muestra un tamaño de partícula de 70 nm. Teniendo un mayor tamaño el ZIF-67 sintetizado por el método ionotermal y el de menor tamaño el sintetizado por el método mecanoquímico.

Calculando el tamaño para el material cuyo metal es el Ni, se observa que el material sintetizado por el método ionotermal (I2), presenta un tamaño de partícula de 70.2 nm. Es importante mencionar que no se calculó el tamaño de partícula para los demás materiales (H2 y M2), ya que no cuentan con los picos característicos del material deseado ZIF-67, lo cual sugiere que no se formó la estructura.

8.1.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

La figura 12 muestra los espectros FTIR de los ZIF-67 de Co por los métodos hidrotermal, ionotermal y mecanoquímico. Las bandas que se encuentran entre 600 y 1500 cm^{-1} corresponden a los grupos vibracionales del ligando orgánico 2MIm, el cual compone al ZIF-67; las bandas que se encuentran en 1566, 1419 y 1305 cm^{-1} son atribuidas al enlace C=N, mientras que las que se encuentran en 690, 754, 993 y 1142 cm^{-1} son atribuidas al enlace C-H del grupo metil alifático y del anillo aromático de 2-MIm, respectivamente (Khan et al., 2018). La banda que se encuentra en 424 cm^{-1} se atribuye al enlace Co-N. Se ha reportado en la literatura que la banda que se encuentra en aproximadamente 430 cm^{-1} corresponde a un enlace M-N. Las cuales se esperaban encontrar en los espectros, es importante mencionar que para saber si el material fue sintetizado exitosamente, se debe presentar una banda que corresponde a la vibración del M-N, la mencionada anteriormente, la cual sustituye a la vibración de N-H la cual se presenta en 3200-3500 cm^{-1} , ya que el objetivo es que el metal ocupe el lugar del hidrógeno (Öztürk et al., 2017).

Al compararse los materiales por los diferentes métodos de síntesis, se observan pocas variaciones en el espectro; la intensidad y los picos se encuentran bien definidos, lo que nos sugiere que el material fue sintetizado exitosamente. Para el caso del material sintetizado por el método mecanoquímico se muestran bandas que no pertenecen al ZIF-67, esto es debido a la presencia de restos de los reactivos o de algún otro material, resultados muy similares a los observados en los análisis de XRD.

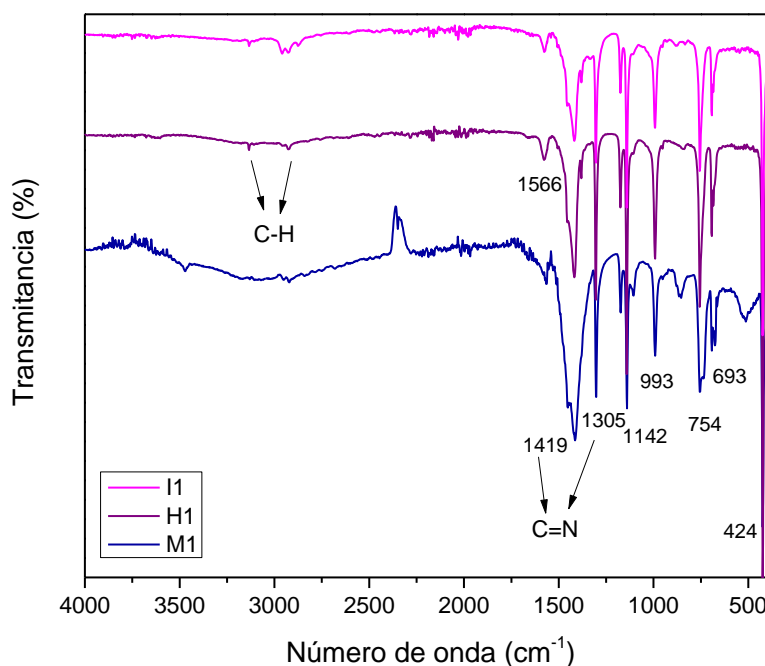


Figura 12. Espectros FTIR de ZIF-67 H1, I1 y M1.

La figura 13 muestra los espectros FTIR de ZIF-67 de Ni por los métodos hidrotermal, ionotermal y mecanoquímico (H2, I2 y M2, respectivamente). En los tres espectros se muestran las bandas características del ligando orgánico. Además, dos bandas son mostradas en 405 y 468 cm^{-1} correspondientes al enlace N-Ni. En el caso del espectro FT-IR del material sintetizado por el método ionotermal (I2), se observa que no presenta la banda de N-H y se observa una banda en 405 cm^{-1} la cual corresponde a la vibración de N-Ni. De acuerdo a las bandas presentes en el espectro se puede asumir que se logró la síntesis exitosa del ZIF-67 Ni.

Sin embargo, para el caso del H2 y M2, es importante mencionar que se observan dos bandas, la banda en aproximadamente 2500 cm^{-1} , que corresponde al enlace N-H, el cual es característico del 2MIm; por otro lado también se presenta una banda en 405 cm^{-1} la cual corresponde a la formación del ZIF-67 Ni (Ríos-Escudero, A., Costamagna, J., & Villagrán, 2000). Como ya se mencionó, para obtener un ZIF-67 el enlace N-H debe ser sustituido por N-M, al observarse las dos bandas se sugiere que la síntesis no se completó y hay una mezcla de estos dos materiales.

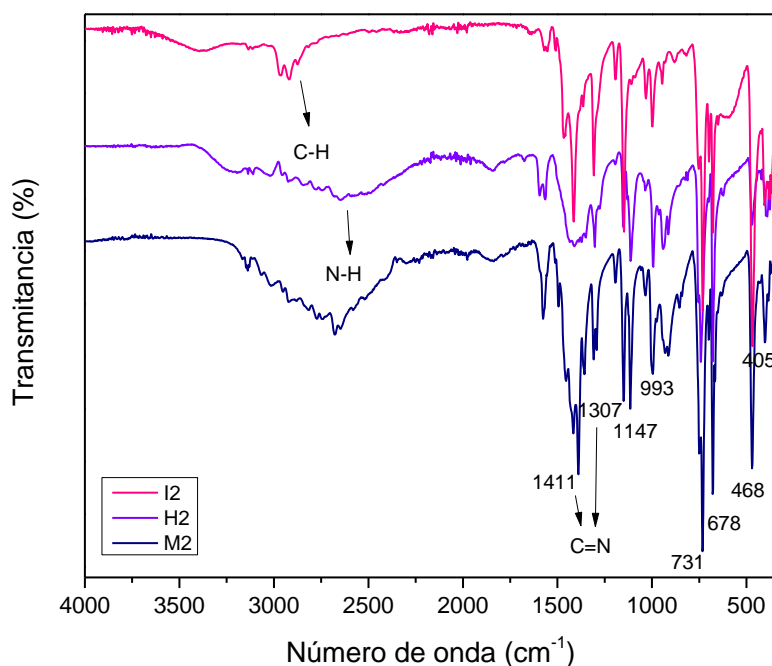


Figura 13. Espectros de FTIR de H2, I2 y M2.

8.1.3 Microscopía electrónica de barrido

Los análisis morfológicos de los materiales ZIF-67 se realizaron con el detector de electrones secundarios, con un voltaje de 2kV, en la figura 14 se pueden observar las micrográficas de estos materiales. En el caso de los materiales H1 y I1 se puede observar claramente una morfología poliédrica por los dos métodos. En los dos casos se usó la misma magnificación, lo que sugiere que por el método hidrotérmal los materiales que se obtienen tienen el tamaño de partícula menor en comparación con el método ionotérmal, lo cual aporta gran información con respecto a los métodos de síntesis y su influencia en el tamaño de partícula.

Para el ZIF-67 con Ni por los dos métodos (I2 y H2) se puede observar una morfología diferente a la esperada, es decir, no se observa la morfología poliédrica. Mientras que para el material H2 se observa un tipo de red, sin una morfología bien definida, para el I2 se presenta una mezcla de la red y aglomeración de partículas que no están completamente formadas. Lo cual sugiere que el método influye en el tipo de morfología de los cristales obtenidos. También es importante recalcar que al cambiar el metal, es decir usar Ni en lugar de Co, el tipo de morfología que se obtiene es diferente.

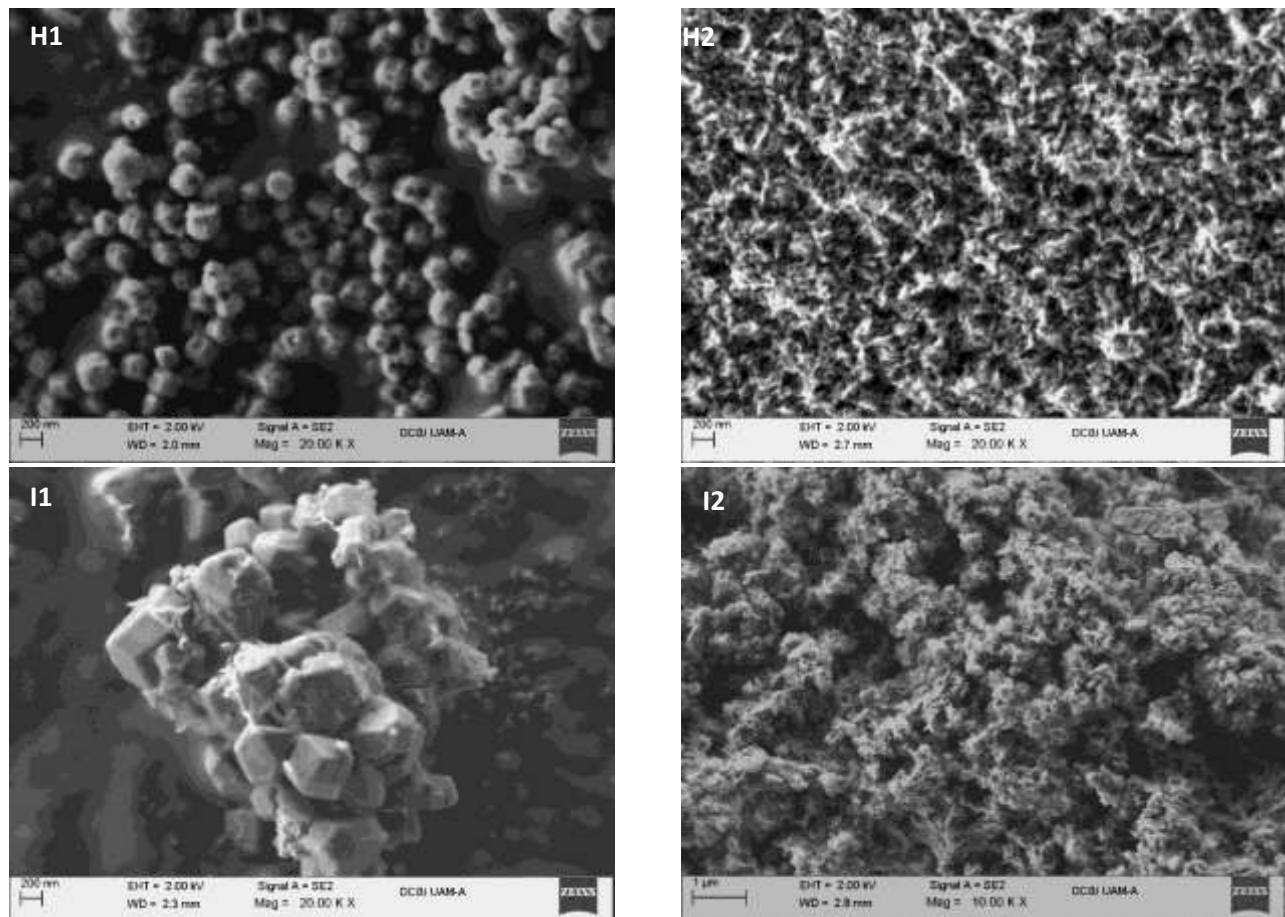


Figura 14. Micrografías de los materiales ZIF-67 (H1, H2, I1 y I2)

Se realizó un análisis a las micrografías para poder obtener un tamaño de partícula promedio, usando ImageJ, cabe mencionar que este proceso solo se llevó a cabo para las muestras que tienen como metal el cobalto, las cuales son la H1 e I1. Para el caso del material H1, es decir, sintetizado por el método hidrotermal, se observa un tamaño de partícula promedio de 274 nm, mientras que, para el I1 el tamaño es casi el doble, al tener un promedio de 483 nm. Como se puede observar en las micrografías, en el primer caso, es decir para la muestra H1, se presenta un tamaño promedio homogéneo, mientras para el material sintetizado por el método ionotermal (I1), se observan partículas de diferentes tamaños, teniendo predominantemente partículas de mayor tamaño comparado con las partículas observadas en la muestra H1.

8.1.5 Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X

Se analizaron los materiales sintetizados por espectroscopia de dispersión de energía (EDS) acoplado al SEM, con el objetivo de observar si los elementos que conforman la estructura de ZIF-67 se encuentran presentes en todos los materiales y sus respectivas composiciones. En la figura 15 se muestran los espectros de dispersión de rayos X de los ZIFs de Co y Ni sintetizados con el método hidrotermal y ionotermal.

En este análisis se puede observar si los elementos que conforman la estructura de ZIF-67, los cuales son carbón, nitrógeno y el metal, es decir, son los elementos esperados en la espectroscopia, con excepción del hidrógeno, el cual no es detectable por SEM/EDS.

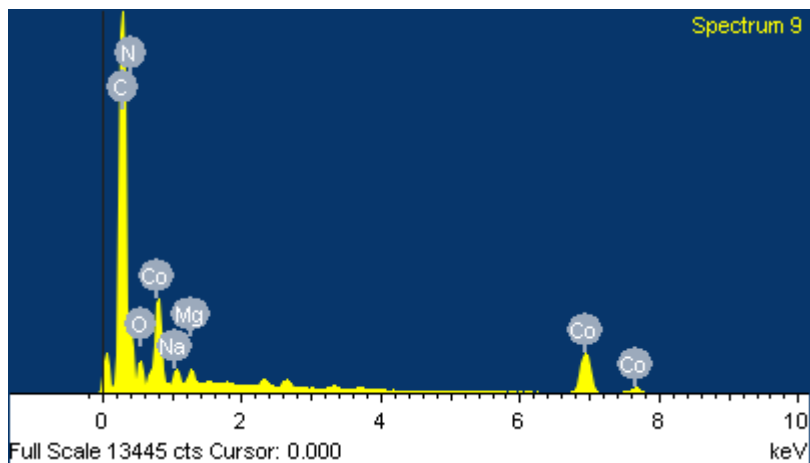
En las muestras H1 e I1, se puede observar como el porcentaje de los elementos es muy similar entre ellos. Además, en la muestra I1 se observa la presencia de bromo proveniente del TBAB residual que no fue removido después de los lavados.

Al compararse con la muestra I2, se puede notar una variación en los porcentajes de cada elemento, el porcentaje de oxígeno es mayor y ha disminuido el metal, pero mantiene la relación de carbón y nitrógeno, al igual que la muestra I1, hay presencia de Br, el cual pertenece al reactivo TBAB aún presente en la muestra. Lo que sugiere que al aumentar la cantidad de oxígeno morfológicamente el material ha cambiado pero mantiene la morfología, también puede deberse a los restos de reactivos que no se alcanzaron a eliminar.

En el caso de la muestra H2, existe una gran variación en porcentaje de todos los elementos, principalmente se puede observar como el carbón disminuye, mientras el oxígeno ha aumentado, esto sugiere que la presencia de los residuos de los precursores es predominante o que la composición se ha modificado, alterando la estructural cristalina como se ha podido observar en el patrón de difracción de rayos X.

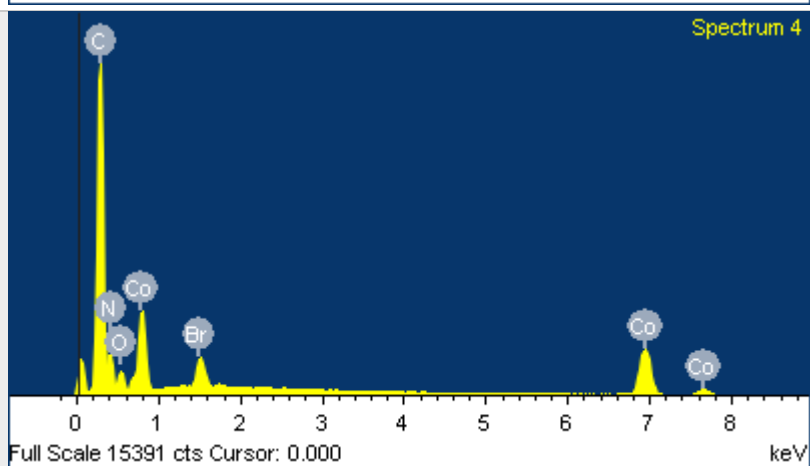
Elemento	Peso%	Atómico%
C	45.71	56.79
N	30.14	32.12
O	6.52	6.08
Co	16.19	4.10
Total	100.00	

H1



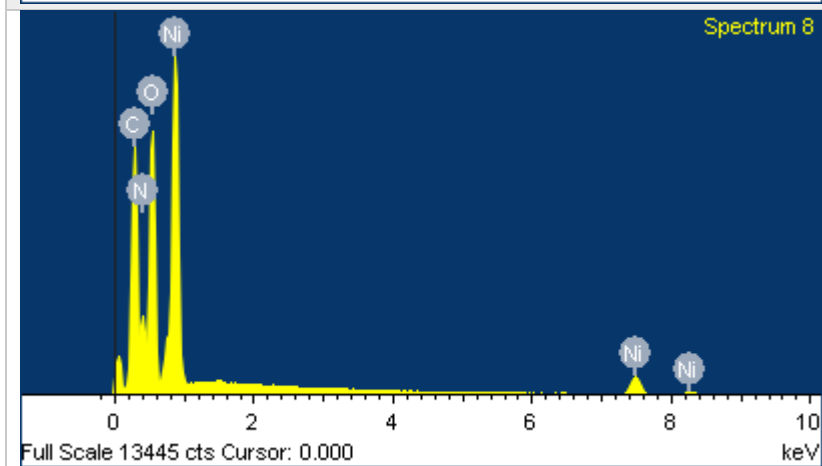
Elemento	Peso%	Atómico%
C	47.50	62.59
N	23.03	26.02
O	5.09	5.03
Co	21.66	5.82
Br	2.73	0.54
Total	100.00	

I1



Elemento	Peso%	Atómico%
C	27.03	34.07
N	23.07	24.93
O	40.86	38.67
Ni	9.04	2.33
Total	100.00	

H2



Elemento	Peso%	Atómico%
C	41.62	50.03
N	34.91	35.98
O	13.03	11.76
Ni	5.20	1.28
Br	5.24	0.95
Total	100.00	

I2

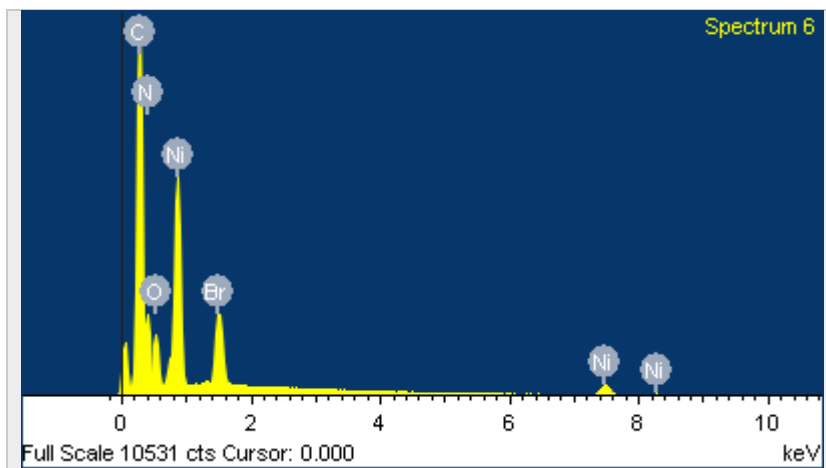


Figura 15. EDS de materiales H1, I1, H2 y I2.

8.1.6 Isotermas de adsorción de nitrógeno y área BET.

El área específica BET, volumen de poro y tamaño de poro de los materiales sintetizados fueron obtenidos de las isotermas de adsorción/desorción de N_2 a -196°C . En la figura 16 en el inciso a), se observan las isotermas de adsorción/desorción de las muestras ZIF-67 de Co, sintetizadas por el método hidrotérmico (H1) e ionotérmico (I1). De acuerdo a la IUPAC, en ambas muestras se puede observar una isoterma de adsorción del tipo I. La isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), aumenta rápidamente a baja presión ($p/p_0 < 1 \times 10^{-3}$) y posteriormente alcanza un plateau de saturación horizontal. Esta clase de isotermas es característica de materiales microporosos. La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones, lo que produce el citado plateau. Para la adsorción de nitrógeno a 77 K, las isotermas de tipo I (a) (H1) vienen dadas por materiales microporosos que tienen principalmente microporos estrechos (de ancho $< \sim 1$ nm). Las isotermas del tipo I (b) (I1) se encuentran con materiales que tienen distribuciones de tamaño de poro en un rango más amplio que incluye microporos más anchos y posiblemente mesoporos estrechos ($< \sim 2.5$ nm).

La figura 16 en el inciso b), también se observan la isoterma de adsorción/desorción de N_2 a -196°C del ZIF-67 de Ni, sintetizado por el método hidrotérmico (H2) e ionotérmico (I2). De acuerdo a la IUPAC, se puede observar una isoterma de adsorción del tipo II o III en el cual se puede observar un lazo de histéresis. De acuerdo a la literatura, para las isotermas del tipo II, al observarse una curvatura gradual es un indicativo de una cantidad significativa de superposición de cobertura de la monocapa y el inicio de la

adsorción de la multicapa. El espesor de la multicapa adsorbida generalmente parece aumentar sin límite cuando $p/p_0=1$. Por otro lado, en el caso de las isotermas tipo III, donde la presencia de la curvatura no se encuentra nos sugiere que las interacciones adsorbente-absorbato son ahora relativamente débiles y las moléculas adsorbidas se agrupan alrededor de los sitios más favorables en la superficie de un sólido no poroso o macroporoso. En contraste con las isotermas de tipo II, la cantidad adsorbida permanece finita a la presión de saturación $p/p_0=1$. A pesar de que en la figura se observan isotermas parecidas, cabe mencionar que el material H2 se inclina por una isoterma de tipo III, mientras el material I2 tiende a la tipo II.

La aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado es característico de los materiales mesoporosos, el cual está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido. De acuerdo a su geometría, se puede observar que se trata de un ciclo de histéresis tipo H_1 (de acuerdo a la IUPAC), ya que es un ciclo estrecho con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí. Este tipo de lazos se da debido a que el material tiene distribuciones de poros muy angostas o aglomerados de partículas esféricas de tamaño y distribuciones aproximadamente uniformes.

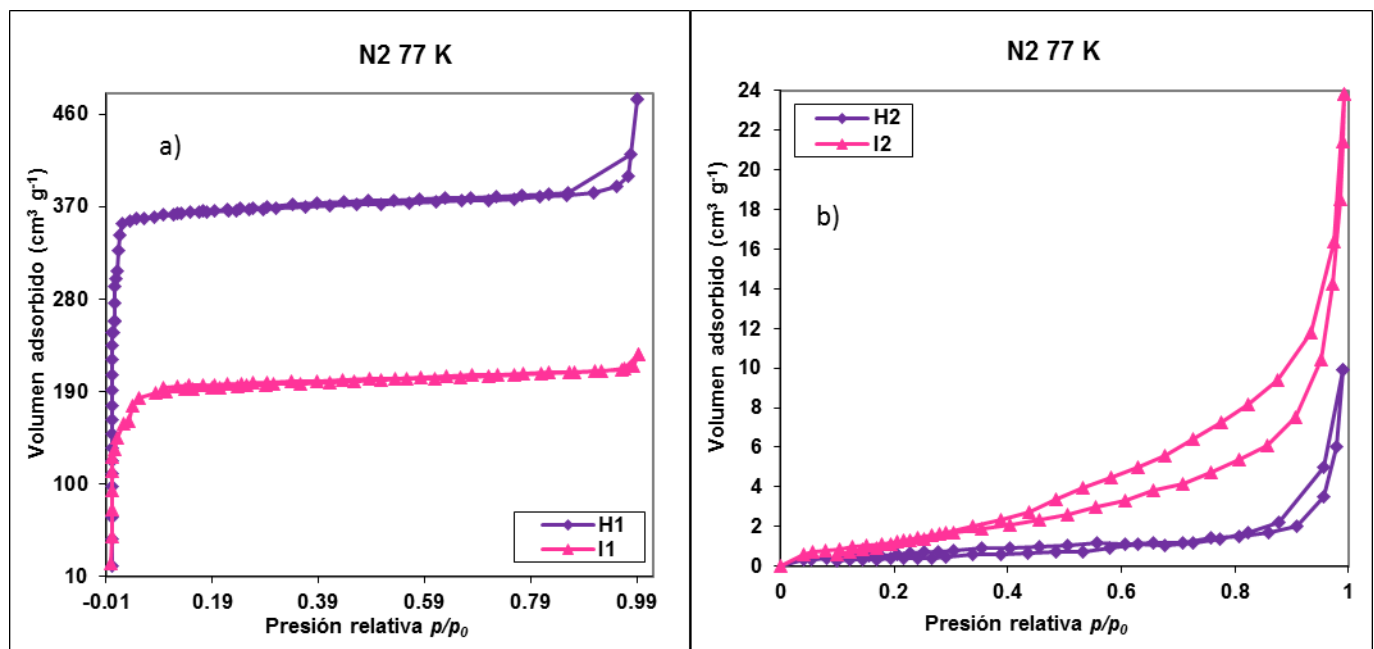


Figura 16. Isotherma de adsorción/desorción de N_2 a -196°C de a)H1 y I1, b)H2 y I2.

En la tabla 13, se muestran las propiedades texturales de los materiales sintetizados. Se puede observar que el área específica BET y el volumen de poro son mayores en los materiales que tienen como metal el

Co, en comparación con los que tienen Ni; también es importante mencionar que el diámetro de poro es mucho mayor en estos últimos. Lo que sugiere que el metal que está presente en la estructura influye en sus propiedades. Las muestras que tienen cobalto presentan una mayor área específica en comparación con el níquel, sin embargo, el material H1 tiene el doble de área en comparación con el I1, es decir, el método de síntesis también influye en las propiedades texturales de los materiales. Para el caso de las muestras con níquel, ambos materiales tienen diámetro de poro similar, sin embargo, el área específica de la muestra I2 es mayor a H2.

Tabla 13. Determinación del área específica (BET), diámetro promedio de poro y volumen de poro de las muestras H1, I1, M1, H2, I2 y M2.

Muestra	Área BET (m ² /g)	Volumen total de poro (cm ³ g ⁻¹)	Diámetro promedio de poro (nm)
H1	1122.2	0.73	2.6
I1	532.6	0.34	2.6
H2	2.7	0.015	21.5
I2	6.3	0.034	21.6

8.1.7 Isotermas de adsorción de H₂ de los ZIFs obtenidos.

La figura 17 muestra las isotermas de adsorción/desorción de H₂ a -196 °C y 1 atm de los materiales, H1, H2, I2 y I1. La muestra H1 tiene una mayor adsorción de H₂ que la I1, esto en el caso del Co; para los materiales de Ni, se presenta el mismo comportamiento, los materiales sintetizados por el método hidrotermal tienen una mayor adsorción. La mayor adsorción de H₂ que se observa en el material H1 se debe a la mayor área BET y volumen de poro que presenta.

Es importante mencionar, que para el caso de los materiales que tienen como metal el Co, se observa que se está llevando a cabo un proceso de fisisorción, es decir mediante fuerzas de Van der Waals que los átomos ejercen sobre las moléculas de hidrógeno, y que se encuentra relacionado con la superficie específica y el tamaño de poro. Para el caso de los materiales con Ni, se observa un lazo de histéresis lo que implica que además del proceso de fisisorción también posiblemente está presente un proceso de quimisorción, donde el hidrógeno está formando enlaces químicos con la superficie del adsorbente (ZIF-67 Ni). En la adsorción física las interacciones predominantes son de tipo van der Waals, mientras que en la adsorción química las interacciones semejan enlaces químicos (Tec Sánchez, 2013).

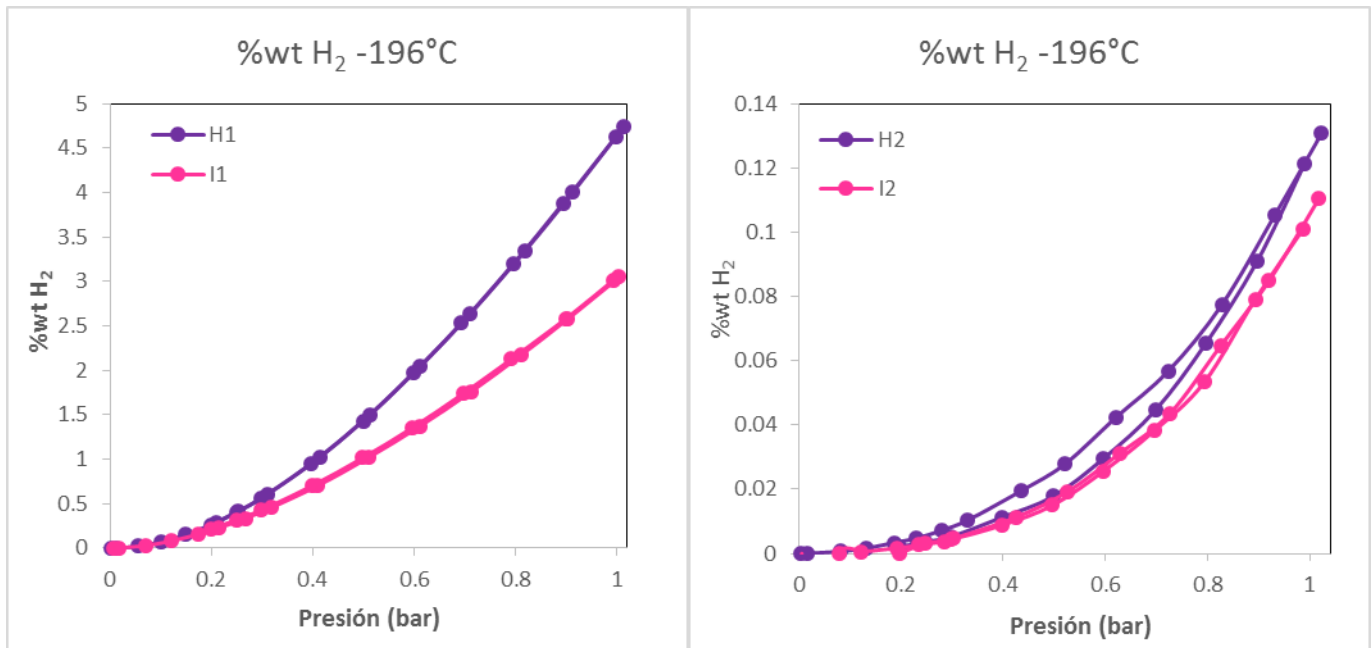


Figura 17. Isotherma de adsorción/desorción de H₂ a -196°C de H1 y I1 (izquierda), H2 y I2 (derecha).

La figura 18 muestra las isothermas de adsorción/desorción de H₂ a 25°C y 1 atm de los materiales, H1, H2, I2 y I1. Para este caso los materiales muestran una adsorción similar a lo observado a -196°C. Sin embargo, se observa que a esta temperatura los materiales presentan una capacidad de adsorción menor comparada con las isothermas reportadas a -196°C. En ambos casos, los materiales sintetizados por el método hidrotérmal presentan casi el doble de adsorción que los sintetizados por el método ionotérmal. Para todos los materiales se observa un lazo de histéresis, lo cual sugiere que en todos los casos se está llevando a cabo un proceso de quimisorción.

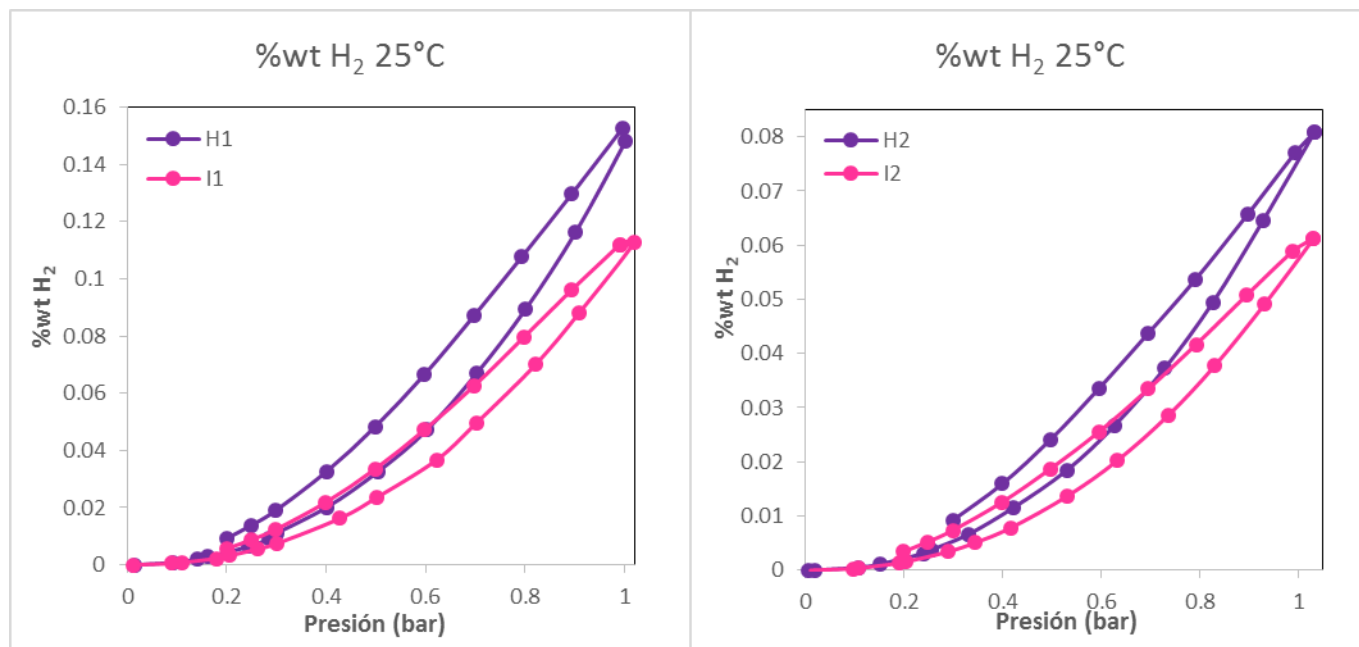


Figura 18. Isothermas de adsorción/desorción H₂ a 25°C de H1 y I1 (izquierda), H2 y I2(derecha).

En la tabla 14, se muestra la capacidad de adsorción de hidrógeno a -196°C y 25°C de los materiales sintetizados. A baja temperatura (-196°C) y alta temperatura (25°C), los materiales con cobalto presentan una capacidad de adsorción a 1 bar, siendo de 4.74 % en peso para el H1 y 3.04 % en peso para el I1. Además, en todos los casos al incrementar la temperatura la capacidad de adsorción disminuye considerablemente, que es lo que se espera dado el movimiento continuo de las moléculas de hidrógeno. Además, se puede observar que la capacidad de adsorción de hidrógeno se ve seriamente influenciada por el método de síntesis dado que en ambos casos (Co y Ni) la capacidad de adsorción es superior para los materiales sintetizados por el método hidrotermal, sin embargo la diferencia entre el material con Co y Ni es significativamente grande. También es importante mencionar que la capacidad de adsorción se ve relacionada con el tamaño de poro y el área específica BET, por ello H1 es superior comparado con los otros materiales.

En la Tabla 7 se muestra un resumen de algunos materiales utilizados en el almacenamiento de hidrógeno, donde comparando los resultados de los materiales obtenidos en el presente trabajo se puede observar que los materiales presentan una muy buena capacidad de adsorción de hidrógeno, lo que indica que estos podrían ser muy buenos candidatos para su aplicación a nivel industrial. El Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE, por sus siglas en inglés) ha planteado que para satisfacer la demanda de combustibles principalmente para automóviles, es necesario que los materiales sólidos presenten una capacidad máxima de 5.5 % en peso.

Por lo tanto, de acuerdo a los resultados obtenidos en el presente trabajo, el material H1 presenta muy buena capacidad de adsorción de hidrógeno, que en un futuro cercano podría ser un material útil para el almacenamiento de hidrógeno y su uso de este en automóviles.

Tabla 14. %wt H₂ a diferentes temperaturas.

Muestra	%wt H ₂	
	-196°C	25°C
H1	4.74	0.14
I1	3.04	0.11
H2	0.13	0.08
I2	0.11	0.06

8.2 ZIFs como precursores para la síntesis de los NTCs

8.2.1 Difracción de rayos-X

Los ZIFs sintetizados de la sección anterior fueron utilizados como soporte catalítico y fuente primaria de carbono en la síntesis de NTCs.

Los nanotubos de carbono tienen múltiples orientaciones en comparación con el haz incidente de rayos-X. También se observan diámetros y distribución de quiralidades, así como varios números de capas para MWNT. Debido a su naturaleza intrínseca, las características principales del patrón de difracción de rayos-X de las NTC son similares a las del grafito, un pico de grafito en el plano (002) está presente en las mediciones del espacio entre capas se pueden obtener desde su posición utilizando la ley de Bragg. En consecuencia, el perfil de difracción de rayos-X no es útil para diferenciar detalles microestructurales entre los NTC y la estructura de grafito, pero puede ayudar a determinar la pureza de la muestra (catalizador, grupos funcionales) (Belin & Epron, 2005). La posición máxima de 26.5° es para grafito y a 26° es para SWNTs.

La asimetría es causada por la presencia de diferentes especies cristalinas. Al menos dos estructuras están generalmente presentes y son difíciles de separar: las partículas de grafito puro que consisten en una pila de láminas de grafeno y el plano grafito envuelto, que constituye un nanotubo de carbono. Por otro lado, la disminución del espacio entre capas con el aumento del diámetro de los depósitos y la distribución

del diámetro interno, modifican también la forma de los picos. La intensidad y el ancho de los picos están relacionados con el número de capas, con las variaciones del espaciado entre capas, con las distorsiones de la red y con la orientación de los nanotubos de carbono en comparación con el haz incidente de rayos-X. En el caso de los nanotubos de carbono con eje del tubo perpendicular a la superficie del sustrato, el haz incidente de rayos-X se dispersa dentro de la muestra y no se recoge. En consecuencia, la intensidad del pico (002) disminuye monótonicamente a medida que los NTC están mejor alineados.

La reflexión prominente en el perfil de difracción a 26.4° corresponde al espaciamiento interplanar (002). Mientras que para el pico correspondiente a $2\theta = 44^\circ$ (110) es la reflexión del grafito de los nanotubos de carbono de pared múltiple (Haider et al., 2014). Los picos característicos de los planos (002) y (100) pertenecen a los nanotubos de carbono de pared múltiple, los cuales corresponden a $2\theta = 26^\circ$ y 43° .

En la Figura 19 se muestran los patrones de difracción de rayos-X de la muestra SE1, sintetizada con el ZIF-67 de Co preparada por el método hidrotérmal, tratada con ácido (SE1A) e hidróxido de sodio (SE1B), en el cual se observa como el tratamiento de los NTCs con la mezcla de ácidos tiene un mayor impacto, ya que desaparecen prácticamente los picos que se encuentran en $2\theta = 36.9^\circ$ y 31.3° , siendo estos característicos del óxido de cobalto (Co_3O_4). Se puede apreciar un aumento en el pico 26.4° el cual es el clásico patrón de difracción reportado en la literatura perteneciente a los nanotubos de carbono.

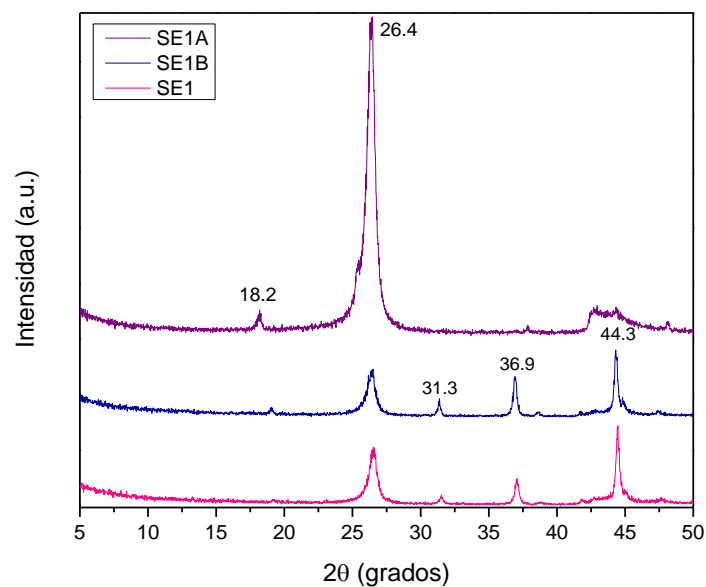


Figura 19. Patrón de DRX de los NTC (SE1, SE1A y SE1B)

De igual manera, en la figura 20 para los NTCs sintetizados con la muestra SE2, sintetizada con el ZIF-67 de Ni preparada por el método hidrotermal, se observa un cambio parecido a la figura 21, donde los patrones solo muestran los dos picos característicos, pero al llevar a cabo la funcionalización la intensidad varía. Los materiales con tratamiento de ácidos muestran un mejor resultado, al disminuir el pico característico de 44° , sobresaliendo el de 26° .

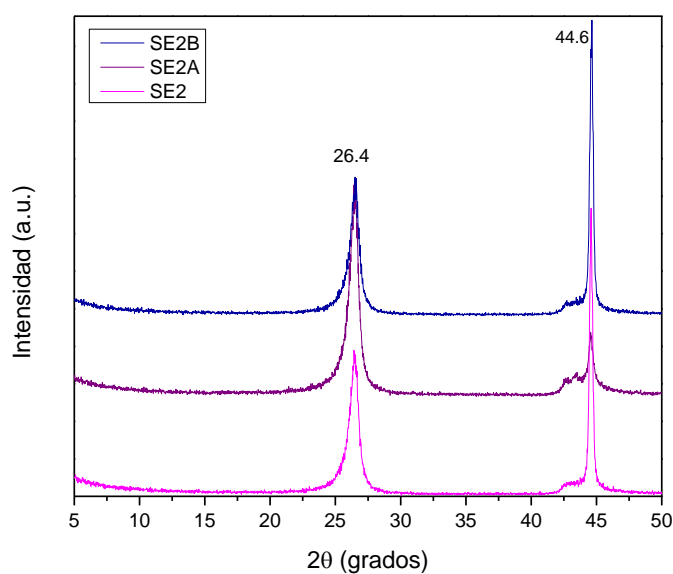


Figura 20. Patrón de DRX de los NTC (SE2, SE2A y SE2B).

En el caso de la figura 21, que muestra los patrones de difracción de la muestra SE3 sintetizada con el ZIF-67 de Co preparada con el método ionotermal y purificada con una mezcla de ácidos (SE3A) e hidróxido de sodio (SE3B), muestra un patrón de difracción similar a la muestra SE1, se observa cómo, al realizar la funcionalización con ácido, hay un incremento en la intensidad del pico que corresponde a $2\theta = 26.4$, mientras va disminuyendo el pico de 44 y desaparece el que se encuentra a 37° y 38.9° , los cuales, como ya se mencionó anteriormente, pertenecen al óxido de cobalto.

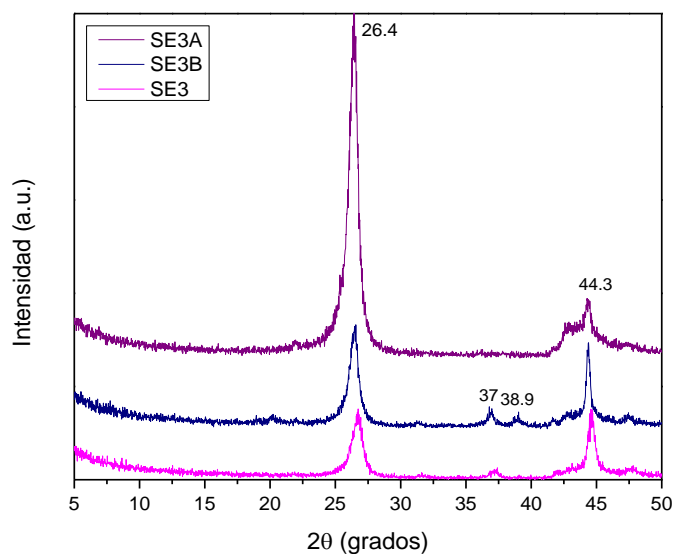


Figura 21. Patrón de DRX de los NTC (SE3, SE3A y SE3B).

En la figura 22, correspondiente a la muestra SE4 sintetizada con el ZIF-67 Ni preparada con el método ionotermal, además se puede observar los materiales sintetizados con los dos tipos de purificación, los tres presentan los picos característicos antes mencionados, lo cual indica que la estructura se ha mantenido después de los tratamientos; la diferencia radica en la intensidad del pico que se encuentra en 44.25° donde el material funcionalizado con la mezcla de ácidos disminuyó considerablemente.

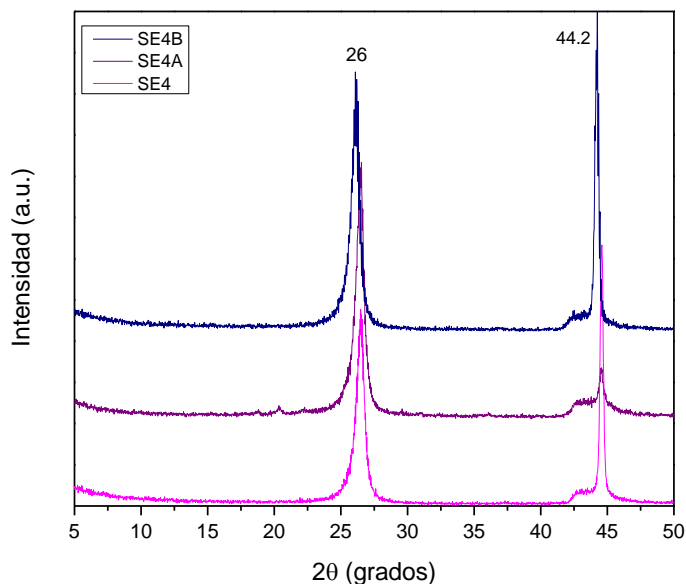


Figura 22. Patrón de DRX de los NTC (SE4, SE4A y SE4B).

Se puede observar en la figura 23, como la funcionalización está afectando a los materiales sintetizados a partir del ZIF-67 de Co preparado por el método mecanoquímico. En este caso al realizarles un tratamiento con NaOH solo disminuye la intensidad de los picos, algunos de ellos desaparecen, sin embargo, siguen presentes aquellos que no pertenecen a la estructura deseada. Los picos que se encuentran en $2\theta = 38.2^\circ$, 37° , 31.5° y 19.3° son los picos característicos del óxido de cobalto (Co_3O_4). Lo cual sugiere que el tratamiento con ácido es eficiente, ya que elimina por completo estos picos, solo se presentan los picos característicos de los nanotubos de carbono de pared múltiple. Siendo predominante el que se encuentra en 26.3° . Mientras que con el tratamiento de base aún se observan estos picos pertenecientes al Co_3O_4 .

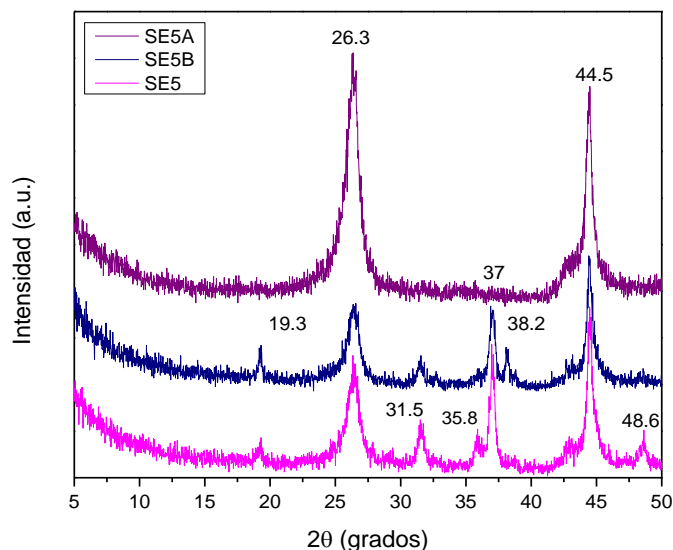


Figura 23. Patrón de DRX de los NTC (SE5, SE5A y SE5B).

En la figura 24, se muestran los patrones de difracción de la muestra SE6 sin funcionalizar y funcionalizada con mezclas de ácidos e NaOH. Además de los picos característicos del grafito, el material sin funcionalizar presenta dos picos adicionales en $2\theta = 37.5^\circ$ y 43.6° los cuales son característicos del óxido de níquel (NiO). Mientras que en el caso del material funcionalizado con NaOH ambos picos disminuyeron, mientras que, para el otro material, es decir, el que está funcionalizado con la mezcla de ácidos, la intensidad en el pico 44° es mayor que 26° , pero desaparecieron los otros dos picos, lo que sugiere que la funcionalización ayudó a eliminar el NiO presente.

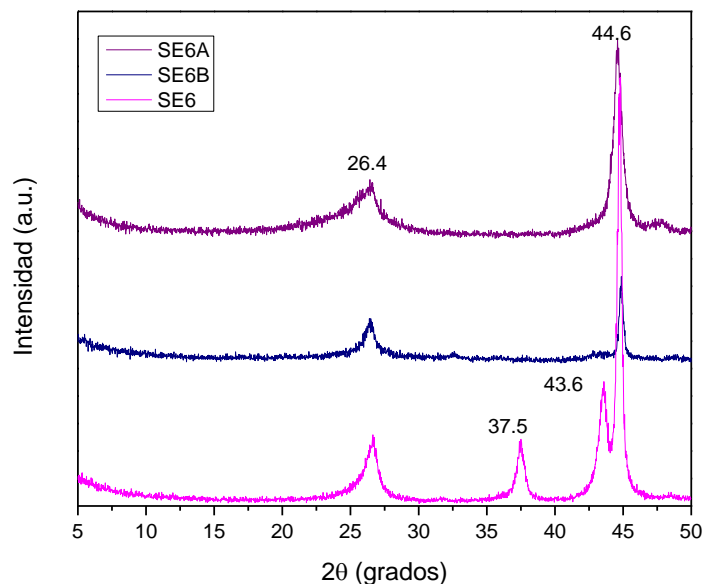


Figura 24. Patrón de DRX de los NTC (SE6, SE6A y SE6B).

Como se puede observar en los patrones de difracción, los materiales sintetizados con catalizadores que contienen Ni, muestran una intensidad mayor en el pico correspondiente a 44° , pero no hay presencia de algún otro pico que corresponda a la formación de alguna otra estructura, solo se observa el cambio de intensidades al realizar la funcionalización con ácido.

Para el caso de los materiales sintetizados con Co, se puede apreciar la presencia de picos que pertenecen al catalizador, el cual fue modificado y ahora aparece en forma de óxido. Sin embargo, cuando se realiza el tratamiento con NaOH no se observa un gran cambio en la estructura, solo una disminución en las intensidades. Conforme se realiza el tratamiento con ácidos la estructura se limpia y desaparecen aquellos picos no deseados y se observa el clásico patrón de difracción reportado en la literatura perteneciente a los nanotubos de carbono (Belin & Epron, 2005).

Algo digno de mencionar, es la relación que existe entre los materiales que fueron sintetizados con Co, presentan una intensidad mayor en el pico de 26° , mientras que en los materiales que se usó Ni, el pico con mayor intensidad es el que se encuentra en 44° . Lo que estructuralmente representa una predominancia en el plano, respectivamente.

8.2.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

En el espectro de FTIR de grafeno no hay picos significativos que sean relevantes para ningún grupo funcional (Dissanayake, Rohini de Silva, Kumarasinghe, & Nalin de Silva, 2014). La estructura de los nanotubos de carbono es influenciada por ángulos y curvaturas en las que una lámina de grafeno se puede enrollar en un tubo (Țucureanu et al., 2016).

Los modos activos de IR para nanotubos de carbono son pocos y dependen de la simetría de estos. El número de onda del espectro está influenciado por el diámetro del nanotubo. El diámetro puede variar entre 0.4 a 2 nm, para nanotubos de carbono de pared simple, y de 5-1000 nm para multipared. La longitud puede variar desde 1 nm hasta μm . Los nanotubos de carbono de pared múltiple comprenden varios diámetros y estos dan como resultado bandas anchas las cuales están formadas por varias bandas de diferentes componentes. Para los nanotubos de carbono de pared simple el ancho de la banda $C = C$ se explica por la dispersión en la geometría de nanotubos de carbono (Țucureanu et al., 2016).

La figura 25 se muestra los espectros de los materiales SE1A y SE3A, los cuales se sintetizaron con los catalizadores H1, I1 y tiene una purificación con ácidos. En estos se pueden observar las bandas características de los nanotubos de carbono, estructura hexagonal, las cuales se encuentran en 1590 cm^{-1} (perteneciente a la hibridación del carbón sp^2) y a 1115 cm^{-1} (procedente de las regiones desordenadas de los nanotubos de carbono, como consecuencia del desorden de los enlaces de carbón sp^3 , los cuales también sirven de sitios de nucleación para el hidrógeno), las cuales se asignan al enlace $C=C$ del modo vibracional de los nanotubos de carbono (Țucureanu et al., 2016). También se presentan bandas en 1740 cm^{-1} , las cuales se atribuyen al modo vibracional stretching del enlace $C=O$, mientras que la banda que se encuentra en 1630 cm^{-1} pertenece al modo vibracional $\delta(\text{O-H})$, por otro lado la banda en 3434 cm^{-1} le corresponde al modo vibracional $\nu(\text{O-H})$, las bandas que se encuentran a 2924 cm^{-1} y 2854 cm^{-1} le pertenecen al modo vibracional $\nu(\text{C-H})$, la banda en 1384 cm^{-1} se refiere a $\delta/\beta(\text{C-H})$, para la banda en 1048 cm^{-1} a $\nu(\text{C-O})$ lo cual se sugiere que está formando NTC-COOH y por último la banda que se encuentra en 670 cm^{-1} sugiere la formación del enlace $\nu(\text{C-S})$, la cual corresponde al modo vibracional del grupo del H_2SO_4 de la purificación.

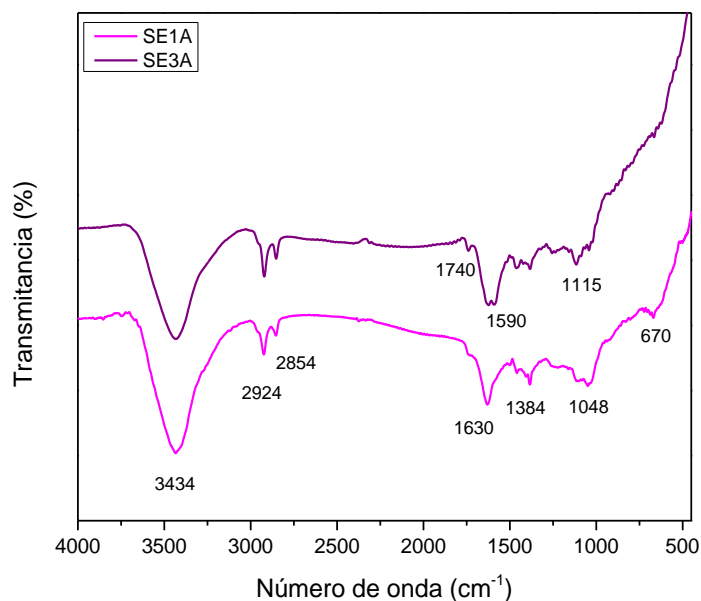


Figura 25. Espectros FTIR NTC sintetizados por los métodos ionotermal e hidrotermal con Co tratados con ácidos.

La figura 26 muestra los espectros FTIR de los materiales SE2A y SE4A, los cuales se sintetizaron con los catalizadores H2 y I2, respectivamente; en ambas muestras les corresponde la purificación con ácidos. En este caso se observan bandas similares a las reportadas en la figura 27, es decir la presencia de estas corresponden a los defectos generados por el tratamiento, en 3433 cm^{-1} pertenece al modo vibracional $\nu(\text{O-H})$, las bandas en 2922 y 2853 cm^{-1} corresponden al enlace $\nu(\text{C-H})$, mientras que la banda en 1740 cm^{-1} se atribuye al modo vibracional stretching del enlace C=O , 1618 cm^{-1} pertenece al modo vibracional $\delta(\text{O-H})$, la banda en 1384 cm^{-1} se refiere a $\delta/\beta(\text{C-H})$ y por último para la banda en 1097 cm^{-1} a $\nu(\text{C-O})$ lo cual se sugiere que está formando NTC-COOH.

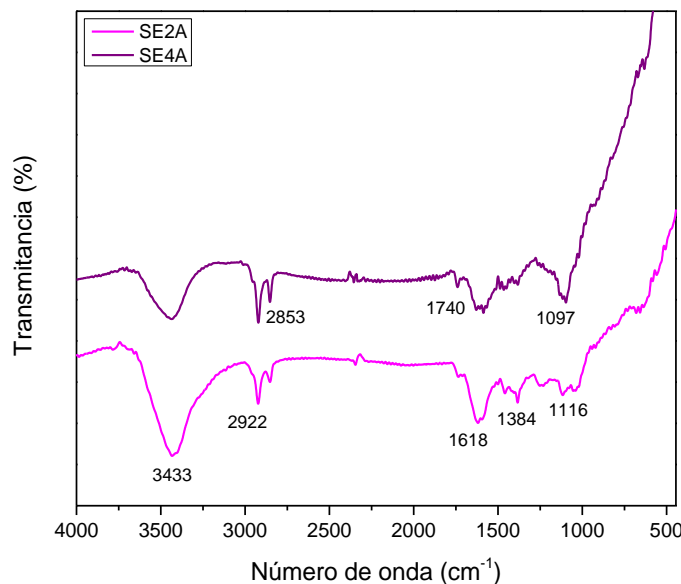


Figura 26. Espectros FTIR NTC sintetizados por los métodos ionotermal e hidrotermal con Ni tratados con ácidos.

Es importante mencionar que en esta caracterización lo que se buscó observar y que se encontró en los espectros, son los defectos que se generaron por la purificación con ácidos, los cuales se presentan claramente en los 4 materiales. Es decir, se muestran restos que le corresponden a los dos ácidos utilizados (H_2SO_4 y HNO_3) y los defectos que estos generaron en la estructura (C=O, C-O, C-H).

8.2.3 Espectroscopia Raman

En la espectroscopia Raman de los materiales obtenidos, en ellas se puede observar el tipo de estructuras que se han obtenido. De acuerdo con la literatura (Saito et al., 2011), los nanotubos de carbono de pared simple presentan una vibración única, denominada RBM (Raman-active-mode radial breathing mode), en la cual átomos alrededor del cilindro están vibrando en un “breathing mode” en la dirección radial, como se muestra en la figura 27.

La figura 27 muestra los diferentes espectros Raman de las principales nanoestructuras de carbono, junto con la figura 28, donde se observan dos bandas características de los nanotubos de carbono; la primera es la banda D, la cual es originada al presentarse defectos en las paredes y al final de los nanotubos de carbono, la cual está definida en aproximadamente 1330 cm^{-1} . La segunda banda, la banda G, se presenta

con la extensión tangencial del enlace C-C, esta se localiza en aproximadamente 1580 cm^{-1} (Thi Mai Hoa, 2018). La relación de intensidad entre estas dos bandas indica el tipo de estructura y el grado de desorden en materiales de carbono sp^2 .

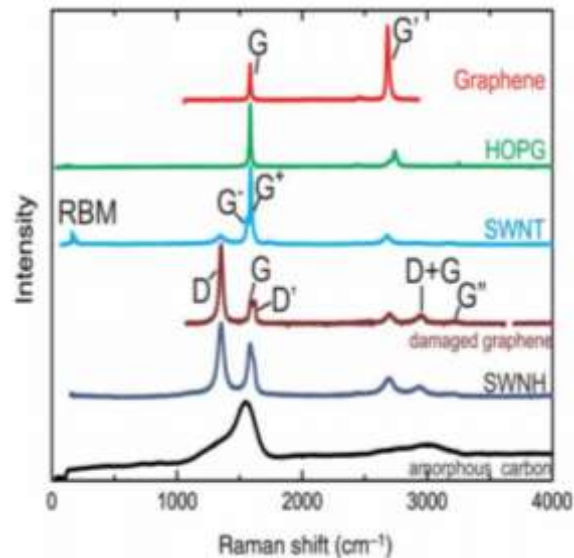


Figura 27. Espectros Raman de diferentes nanoestructuras de carbón (Saito et al., 2011) .

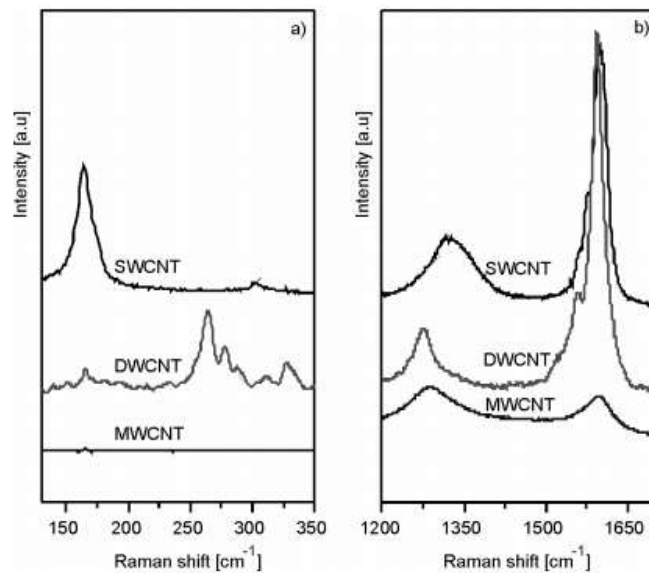


Figura 28. Espectros Raman de Nanotubos de carbono de pared simple, doble pared y multipared, a)RBM, B) bandas D y G (Costa et al., 2008) .

En los espectros Raman, figura 29, de los materiales obtenidos se puede observar además de las bandas mencionadas, también se encuentra presente un pico entre $2667\text{-}2693\text{ cm}^{-1}$, en algunos se observa unas pequeñas bandas en aproximadamente 2440 , 2915 y 3220 cm^{-1} . De acuerdo a la literatura, se le atribuye la banda de 2440 cm^{-1} a un sobretono del fonón LO (esto es, $2LO$, asociada a vibraciones de los átomos de carbono a lo largo del eje del nanotubo). Presumiblemente, proveniente de un proceso de doble resonancia que involucra dos fonones alrededor del punto K en la curva de dispersión de un grafito bidimensional. También se ha mencionado que las otras dos bandas, 2915 y 3220 cm^{-1} corresponden a $2LO$ y $2G$, respectivamente, estos son sobretonos de LO y G (Domingo & Santoro, 2007).

Los primeros dos picos, D y G, corroboran la presencia de nanotubos de carbono, sin embargo, la presencia de los demás picos sugiere que además se ha formado grafeno, el cual tiene defectos, como se puede observar en los pequeños picos adicionales alrededor de 2680 cm^{-1} . También se presenta la banda G' , la cual corresponde a la vibración intensa en 2680 cm^{-1} , esta banda indica la presencia de nanotubos de carbono de pared múltiple.

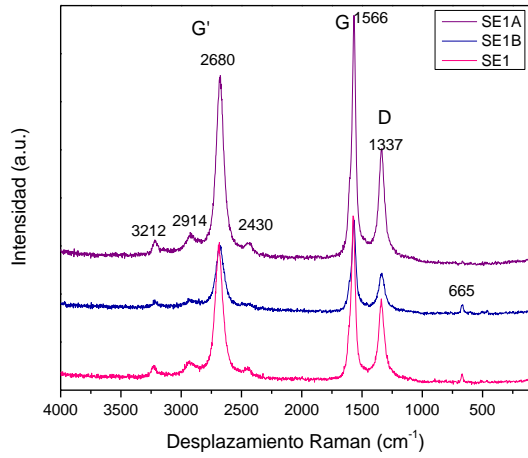
Además, en la Figura 29 b) y d) se muestra una banda ancha en 1041 cm^{-1} , la cual es característica de carbono amorfo, sin embargo, esta banda desaparece en los materiales tratados con la mezcla de ácidos indicando la eliminación del carbono amorfo.

En la figura 29, se muestran los espectros de los materiales y con sus dos tratamientos cada uno. En los espectros b), e), f) y g), los cambios que generan los diferentes tratamientos. Para el caso de los espectros b), f) y g) se observa que al tratar el material con la mezcla de ácidos, aparece el primer pico RBM, sin embargo, para el espectro f) también disminuyen los picos que indican defectos en la estructura; al tratarlos con una base aparte de definirse mejor el primer pico, también se observa que en el espectro b) aparecen dos picos más; los cuales no se presentan en ningún otro material sintetizado. En el espectro e), sucede lo contrario al tratarse con una base se observa como desaparece el primer pico RBM y comienzan a aparecer los picos alrededor de 2680 cm^{-1} , lo que sugiere que hay presencia de defectos en el material. Sin embargo para los espectros a), c) y d) no se observan grandes cambios en los gráficos, solo una pequeña variación en los picos, indicando presencia de defectos.

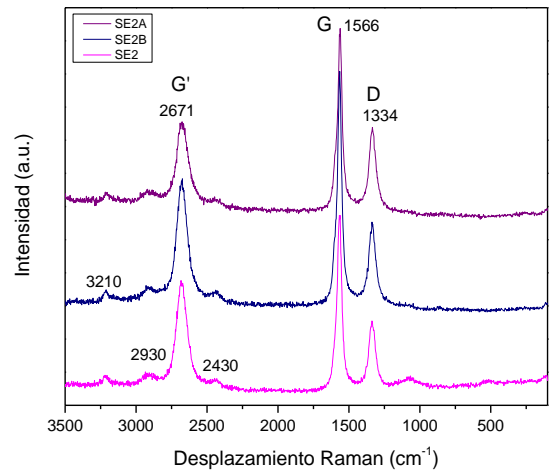
Al observar la banda G sugiere que la muestra contiene redes de carbono sp^2 . Mientras que la banda D, es decir, cercano a 1333 cm^{-1} muestra la presencia de redes de carbón sp^3 . De acuerdo con la literatura, un diámetro de tubo mayor puede presentarse en un incremento de ID/IG (Esteves et al., 2018).

Además, los espectros a), c) y e) correspondientes a los materiales sintetizados con los ZIFs de Co se pueden observar picos adicionales en 665 , 502 , 462 y 180 cm^{-1} los cuales son característicos de óxido de cobalto, y cuando la muestra es tratada con la mezcla de ácidos prácticamente son eliminados en todos los casos, estos mismos resultados fueron obtenidos en los patrones de XRD.

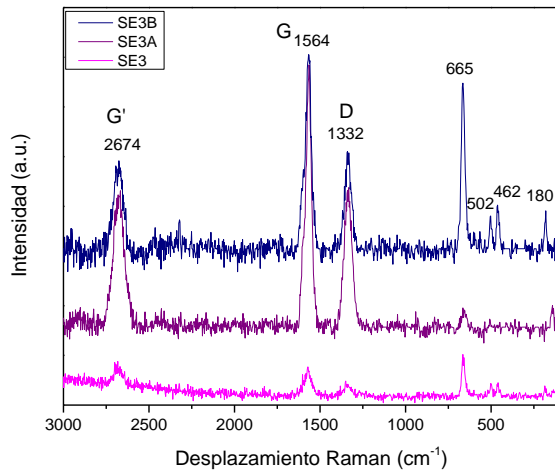
a)



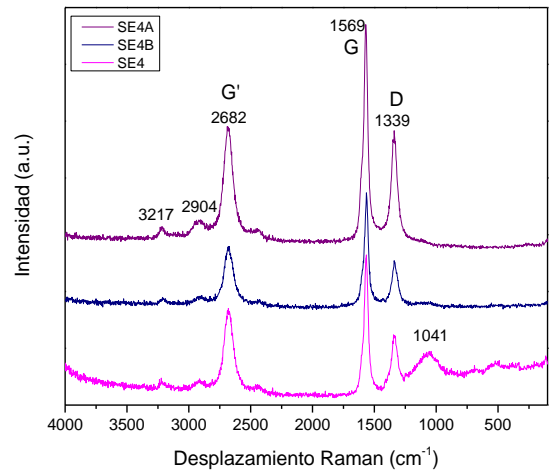
b)



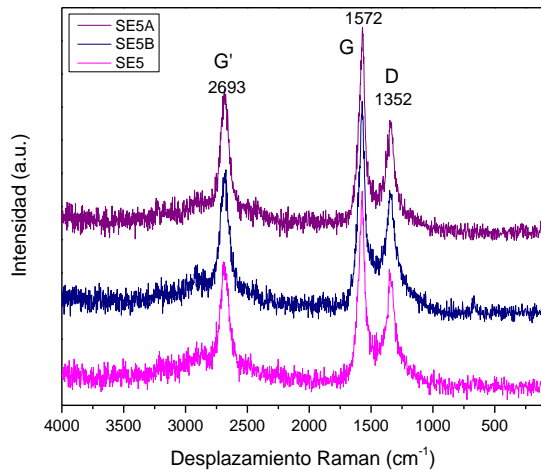
c)



d)



e)



f)

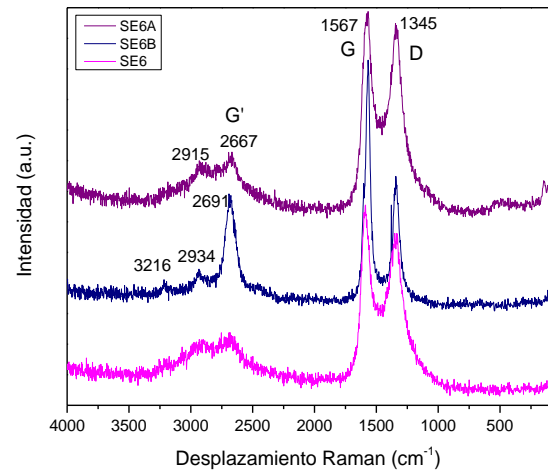


Figura 29. Espectros Raman de las nanoestructuras de carbono, funcionalizados con ácido y con base a) SE1, SE1A y SE1B, b) SE2, SE2A y SE2B, c) SE3, SE3A y SE3B, d) SE4, SE4A y SE4B, e) SE5, SE5A y SE5B y f) SE6, SE6A y SE6B.

Numerosos autores han propuesto el uso de la intensidad de las bandas D y G, denotado como I_D/I_G para la caracterización del grado de desorden estructural de los materiales sintetizados, así como para evaluar la funcionalización de estructuras alotrópicas de carbono. Esta relación permite monitorizar los procesos de funcionalización covalente por medio de la banda D resultante de la transformación de sitios sp^2 a sp^3 . En el caso de la funcionalización no covalente, la relación de intensidades I_D/I_G no es muy notoria y se caracteriza por presentar valores bajos. Por otro lado, los valores de la banda G se utilizan para monitorizar el nivel de distribución de los sitios modificados (Castillo et al., 2018; Ramirez-Balderrama, 2017). Las relaciones de intensidades de estas bandas se muestran en la tabla 14. Como se puede observar los valores de esta relación sugiere que se está llevando a cabo una funcionalización no covalente. De acuerdo a la literatura valores cercanos a la unidad nos indican una alta calidad de material, así como, presencia de un gran número de defectos superficiales. Entre más defectos tenga el material, mayor será la intensidad de la banda D, por lo tanto, mayor será la proporción (Esteves et al., 2018).

En la tabla 15 se puede observar los valores obtenidos de la relación entre las dos características. Aquí es importante recalcar que los tratamientos de purificación con los que se trataron los materiales, su función consiste en eliminar el metal, carbono amorfo y provocar defectos en los tubos sintetizados, todo esto para aumentar su capacidad de adsorción. Se pudo observar los efectos generados, o en el caso del tratamiento con una base (NaOH) no se generaron una gran cantidad de defectos, lo cual se puede

corroborar al observar la relación de I_D/I_G , ya que al compararlo con el valor arrojado cuando no están funcionalizados los materiales es similar o muy cercano; mientras que, en el caso del tratamiento con ácidos, en algunos presenta una mayor variación, lo que sugiere que la cantidad de defectos es mayor.

Tabla 15. Relación intensidad de banda D y G de los materiales sintetizados.

Muestra	Posición del pico (cm^{-1})		Área		I_D/I_G
	Banda D	Banda G	Banda D	Banda G	
SE1	1339.2	1573.4	33.15	54.77	0.56
SE1A	1338	1567.9	28.87	51.03	0.64
SE1B	1337.41	1568.4	29.85	54.93	0.68
SE2	1336.1	1566.7	23.04	50.74	0.45
SE2A	1334	1563.3	31.28	50.23	0.73
SE2B	1335.9	1565.9	23.42	50.5	0.54
SE3	1341.2	1571	11.42	29.08	0.54
SE3A	1336.1	1566.9	30.87	47.22	0.71
SE3B	1336.4	1568.2	19.02	43.22	0.63
SE4	1335.5	1566.3	25.84	46.46	0.46
SE4A	1339.3	1569.7	35.77	54.82	0.71
SE4B	1335.2	1564.5	23.68	48.88	0.67
SE5	1341.8	1574.7	55.59	70.50	0.62
SE5A	1343.8	1572.4	48.98	68.34	0.74
SE5B	1343.8	1574.1	73.48	75.1	0.70
SE6	1349.4	1584.5	168.55	102.9	0.85
SE6A	1343.3	1572.1	161.31	114.04	0.97
SE6B	1341.	1569.2	40.02	63.577	0.66

8.2.4 Microscopía electrónica de barrido

En la figura 30 se muestran las micrografías de las nanoestructuras de carbono usando los diferentes catalizadores sintetizados. Todas las muestras se analizaron con un detector de in lens con un voltaje de 2 kV. La muestra SE2 presenta los mejores resultados, se observa claramente los nanotubos de carbono en mayor cantidad comparado con las demás micrografías, seguido por la SE4; lo cual sugiere que los nanotubos sintetizados con un catalizador de ZIF-67 el cual tiene como metal níquel presenta mejores

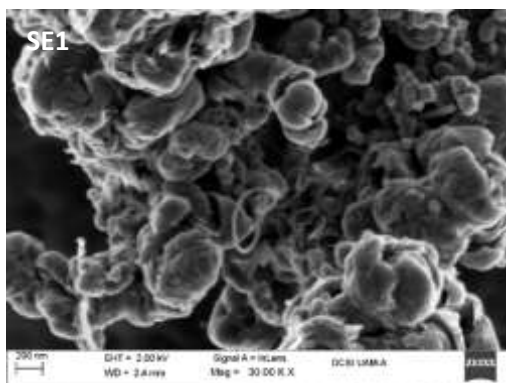
resultados. Por último, las muestras SE1 y SE3, tienen la menor cantidad de nanotubos de carbono, que a simple vista se observa que son de pared simple y con diámetros pequeños. También es importante mencionar que en todos los materiales se observa la presencia de estructuras cilíndricas de diámetros mucho mayores, los cuales se sugiere que pueden ser los nanotubos de carbono de multipared, los cuales tienen defectos en las paredes o también pueden ser láminas de grafeno que se han adherido a las paredes.

Además, en la figura 30 se muestra las micrografías de las nanoestructuras de carbono después de realizarles un tratamiento para purificarlas. De igual manera se adiciona el mapeo del metal.

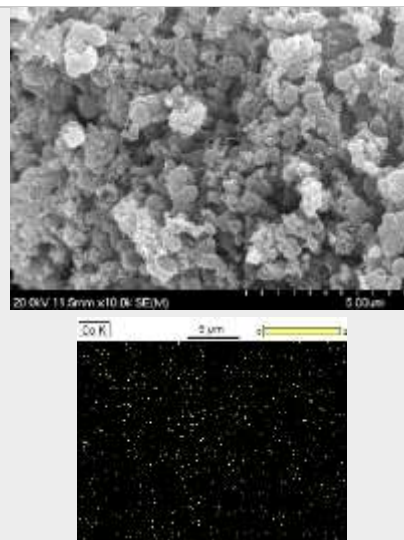
Se observa la influencia de los tratamientos en las nanoestructuras, en el caso de los materiales que han sido tratados con NaOH, el porcentaje de metal es alto lo que sugiere que la purificación por este método no elimina el catalizador. Mientras que los materiales que fueron tratados con la mezcla de ácidos han eliminado casi por completo el metal que se encontraba en la estructura. Comparando las micrografías antes y después de la purificación, se observa como la presencia de nanotubos de carbono de diámetro menor han disminuido considerablemente, las estructuras cilíndricas se observan modificadas o en algunos casos ya no se distinguen del todo.

Adicionalmente, las aglomeraciones se han disminuido y se pueden observar mejor el tipo de estructuras presentes en cada síntesis.

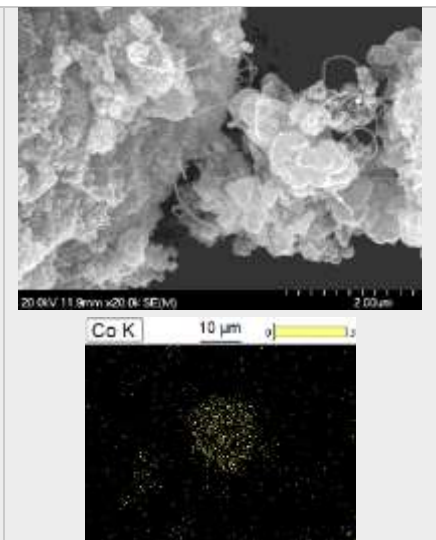
Materiales sin funcionalizar



Tratamiento con ácido



Tratamiento con base



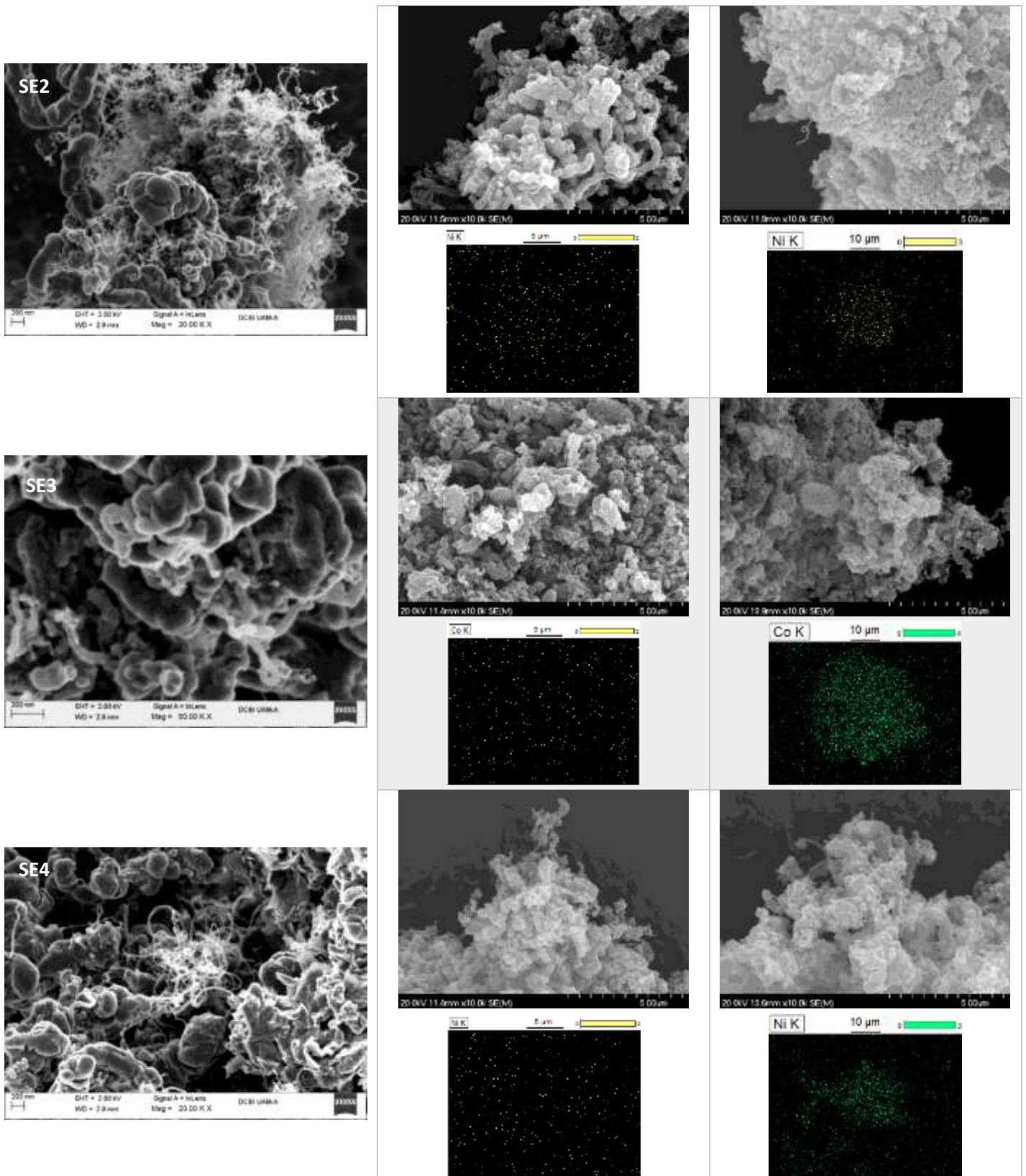


Figura 30. Micrografías de las diferentes nanoestructuras de carbono sintetizadas sin purificar.

Capítulo 9

Conclusiones

9. Conclusiones

Se lograron sintetizar los ZIFs de Co y Ni por los tres diferentes métodos (hidrotermal, ionotermal y mecanoquímico). Es importante mencionar que los materiales sintetizados por el método ionotermal y mecanoquímico no han sido reportados en la literatura, lo cual sugiere un gran avance en el desarrollo y síntesis de nuevos materiales.

Todos los ZIFs fueron caracterizados por XRD, FT-IR y SEM con EDS, los cuales nos dieron información acerca de su estructura, grupos funcionales, morfología y la composición química de estos respectivamente. Se comparó el impacto que tiene el método sobre el material final, tomando en cuenta que por el método ionotermal, es decir, usando disolvente eutéctico profundo, disminuye los tiempos de reacción, teniendo como resultado un material con tamaño de poro similar al sintetizado por el método hidrotermal, sin embargo, se observan partículas de mayor tamaño y menor área BET en los materiales obtenidos por el método ionotermal.

Se determinaron las isothermas de adsorción/desorción de N_2 a $-196^\circ C$ e H_2 a -196 y $25^\circ C$. Obteniendo así sus propiedades texturales: área específica BET, tamaño de poro y capacidad de adsorción, sobresaliendo el material ZIF-67 Co sintetizado por el método hidrotermal, el cual presentó mayor área BET y volumen de poro y una mayor capacidad de adsorción de hidrógeno (4.74 % en peso), siendo un material muy prometedor para el almacenamiento de hidrógeno que podría cumplir con la demanda de combustibles en automóviles.

La síntesis de nanoestructuras de carbono se llevó a cabo por el método CVD, usando como fuente de carbono el acetileno y como catalizador y fuente primaria de carbono, los materiales sintetizados, ya que los metales que se encuentran en el catalizador tienen un comportamiento tipo semilla para el crecimiento de estos.

Se pudo observar como los materiales sintetizados con Co y Ni afectan el crecimiento de las nanoestructuras de carbono, dando como resultado estructuras diferentes. Mientras que el Co ayuda a obtener estructuras con mayor cantidad de capas, así como aglomeraciones, con el Ni se observan estructuras delgadas y largas, donde a simple vista se observa un mayor rendimiento en los materiales sintetizados con catalizadores que contienen Ni.

Por último, los materiales se purificaron por dos métodos diferentes, por un lado una mezcla de ácidos ($H_2SO_4:HNO_3$) y por otro una disolución de NaOH, los cuales fueron caracterizados por XRD, espectroscopia Raman, espectroscopia FT-IR, SEM y EDS para poder observar qué tipo de estructura se formó, así como su morfología, de esta manera poder comparar el efecto que tiene la funcionalización en las estructuras obtenidas. En este caso se pudo observar como la mezcla de ácidos elimina casi por

completo los metales de los catalizadores, los cuales actúan como tapón en la estructura, y provocan una menor adsorción de hidrógeno.

Capítulo 10

Referencias bibliográficas

10. Referencias bibliográficas

- Agarwal, A., Gupta, U., Asthana, A., & Jain, N. K. (2009). Dextran conjugated dendritic nanoconstructs as potential vectors for anti-cancer agent. *Biomaterials*, *30*(21), 3588–3596. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.03.016>
- Aijaz, A., Fujiwara, N., & Xu, Q. (2014). *From Metal – Organic Framework to Nitrogen-Decorated Nanoporous Carbons: High CO₂ Uptake and Efficient Catalytic Oxygen Reduction*.
- Amali, A. J., Sun, J. K., & Xu, Q. (2014). From assembled metal-organic framework nanoparticles to hierarchically porous carbon for electrochemical energy storage. *Chemical Communications*, *50*(13), 1519–1522. <https://doi.org/10.1039/c3cc48112c>
- Archana, K., Pillai, N. G., Rhee, K. Y., & Asif, A. (2019). Super paramagnetic ZIF-67 metal organic framework nanocomposite. *Composites Part B: Engineering*, *158*(September 2018), 384–389. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.10.005>
- Banerjee, R., Phan, A., Wang, B., Knobler, C., Furukawa, H., O’Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2008). High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture. *Science*, *319*(5865), 939–943. <https://doi.org/10.1126/science.1152516>
- Belin, T., & Epron, F. (2005). Characterization methods of carbon nanotubes: A review. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, *119*(2), 105–118. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.02.046>
- Belmiloud, Y., Ouraghi, M., Brahimi, M., Benaboura, A., Charqaoui, D., & Tangour, B. (2012). Theoretical study of the anti-human immuno-deficiency virus TIBO molecule confined into carbon nanotubes. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, *9*(8), 1101–1108. <https://doi.org/10.1166/jctn.2012.2150>
- Ben-Ishai, M., & Patolsky, F. (2011). Wall-selective chemical alteration of silicon nanotube molecular carriers. *Journal of the American Chemical Society*, *133*(5), 1545–1552. <https://doi.org/10.1021/ja109197u>
- Bhattacharjee, S., Lee, Y. R., Puthiaraj, P., Cho, S. M., & Ahn, W. S. (2015). Metal–Organic Frameworks for Catalysis. *Catalysis Surveys from Asia*, *19*(4), 203–222. <https://doi.org/10.1007/s10563-015-9195-1>
- Brekalo, I., Yuan, W., Mottillo, C., Lu, Y., Zhang, Y., Casaban, J., Holman, K. T., James, S. L., Duarte, F., Williams, P. A., Harris, K. D. M., & Frišćić, T. (2020). Manometric real-time studies of the mechanochemical synthesis of zeolitic imidazolate frameworks. *Chemical Science*, *11*(8), 2141–2147. <https://doi.org/10.1039/c9sc05514b>
- Carrera, P. F. De. (2015). *Estudio sobre la aplicación de hidrógeno como combustible alternativo a bordo de buques*.

- Castillo, J. J., Orduz, A. E., & Rozo, C. E. (2018). Caracterización del conjugado no covalente de grafeno y ácido fólico mediante espectroscopia Raman y métodos computacionales. *Revista de La Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 42(162), 96. <https://doi.org/10.18257/raccefyn.524>
- Chaikittisilp, W., Ariga, K., & Yamauchi, Y. (2013). A new family of carbon materials: Synthesis of MOF-derived nanoporous carbons and their promising applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(1), 14–19. <https://doi.org/10.1039/c2ta00278g>
- Cheng, J., Zhang, X., Luo, Z., Liu, F., Ye, Y., Yin, W., Liu, W., & Han, Y. (2006). Carbon nanotube synthesis and parametric study using CaCO₃ nanocrystals as catalyst support by CVD. *Materials Chemistry and Physics*, 95(1), 5–11. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.04.043>
- Collins, D. J., & Zhou, H. C. (2007). Hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Journal of Materials Chemistry*, 17(30), 3154–3160. <https://doi.org/10.1039/b702858j>
- Costa, S., Borowiak-Palen, E., Kruszyńska, M., Bachmatiuk, A., & Kaleńczuk, R. J. (2008). Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy. *Materials Science- Poland*, 26(2), 433–441.
- Couteau, E., Hernadi, K., Seo, J. W., Thiên-Nga, L., Mikó, C., Gaál, R., & Forró, L. (2003). CVD synthesis of high-purity multiwalled carbon nanotubes using CaCO₃ catalyst support for large-scale production. *Chemical Physics Letters*, 378(1–2), 9–17. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)01218-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)01218-1)
- Dai, H., Rinzler, A. G., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., & Smalley, R. E. (1996). Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. *Chemical Physics Letters*, 260(September), 471–475. /Users/erik/Dropbox/scientific_literature/Dai_Chemical_Physics_Letters_1996.pdf
- Danafar, F., Fakhru'l-Razi, A., Salleh, M. A. M., & Biak, D. R. A. (2009). Fluidized bed catalytic chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes-A review. *Chemical Engineering Journal*, 155(1–2), 37–48. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.07.052>
- Darkrim, F., & Levesque, D. (1998). Monte Carlo simulations of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes. *Journal of Chemical Physics*, 109(12), 4981–4984. <https://doi.org/10.1063/1.477109>
- Darkrim, F., & Levesque, D. (2000). High adsorptive property of opened carbon nanotubes at 77 K. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(29), 6773–6776. <https://doi.org/10.1021/jp0006532>
- Dillon, A. C., Jones, K. M., Bekkedahl, T. A., Kiang, C. H., Bethune, D. S., & Heben, M. J. (1997). Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 386(6623), 377–379. <https://doi.org/10.1038/386377a0>
- Domingo, C., & Santoro, G. (2007). Espectroscopía Raman de nanotubos de carbono. *Optica Pura*

y *Aplicada*, 40(2), 175–186.

- Dupuis, A. C. (2005). The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes-a review. *Progress in Materials Science*, 50(8), 929–961. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.04.003>
- Esteves, L. M., Oliveira, H. A., & Passos, F. B. (2018). Carbon nanotubes as catalyst support in chemical vapor deposition reaction: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 65, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.04.012>
- Fajardo, S., García-Galvan, R., F., Barranco, V., Galvan, J. C., & Batlle, S. F. (2016). Synthesis of Carbon Nanotubes by Catalytic Chemical Vapor Deposition. *Intech, i(tourism)*, 13. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5772/57353>
- Fazle Kibria, A. K. M., Shajahan, M., Mo, Y. H., Kim, M. J., & Nahm, K. S. (2004). Long activity of Co-Mo/MgO catalyst for the synthesis of carbon nanotubes in large-scale and application feasibility of the grown tubes. *Diamond and Related Materials*, 13(10), 1865–1872. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2004.05.009>
- Flahaut, E., Peigney, A., Bacsa, W. S., Bacsa, R. R., & Laurent, C. (2004). CCVD synthesis of carbon nanotubes from (Mg, Co, Mo)O catalysts: Influence of the proportions of cobalt and molybdenum. *Journal of Materials Chemistry*, 646–653. <https://doi.org/10.1039/b312367g>
- Ghadamgahi, M., & Ajloo, D. (2015). Correlation of drug and carbon nanotube size in encapsulation and free energy calculation: A molecular insight. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 36(1), 168–179. <https://doi.org/10.1002/bkcs.10039>
- Grazhulene, S. S., Red'Kin, A. N., Telegin, G. F., Bazhenov, A. V., & Fursova, T. N. (2010). Adsorption properties of carbon nanotubes depending on the temperature of their synthesis and subsequent treatment. *Journal of Analytical Chemistry*, 65(7), 682–689. <https://doi.org/10.1134/S106193481007004X>
- Gu, A., Chen, J., Gao, Q., Khan, M. M., Wang, P., Jiao, Y., Zhang, Z., Liu, Y., & Yang, Y. (2020). The preparation of Ag/ZIF-8@ZIF-67 core-shell composites as excellent catalyst for degradation of the nitroaromatic compounds. *Applied Surface Science*, 516(October 2019), 146160. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146160>
- Guo, Y., Tang, J., Salunkhe, R. R., Althman, Z. A., Hossain, M. S. A., Malgras, V., & Yamauchi, Y. (2017). Effect of various carbonization temperatures on ZIF-67 derived nanoporous carbons. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 90(8), 939–942. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20170138>
- Gutiérrez Jodra, L. (1968). El hidrógeno, combustible del futuro. *Hawaii Medical Journal*, 27(5), 468–469.
- Haider, A. J., Mohammed, M. R., & Ahmed, D. S. (2014). Preparation and characterization of multi walled carbon nanotubes/Ag nanoparticles hybrid materials. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 5(3), 255–261.

- Heister, E., Neves, V., Lamprecht, C., Silva, S. R. P., Coley, H. M., & McFadden, J. (2012). Drug loading, dispersion stability, and therapeutic efficacy in targeted drug delivery with carbon nanotubes. *Carbon*, *50*(2), 622–632. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.08.074>
- Hou, P. X., Liu, C., & Cheng, H. M. (2008). Purification of carbon nanotubes. *Carbon*, *46*(15), 2003–2025. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.09.009>
- Hou, Y., Hu, W., Zhou, X., Gui, Z., & Hu, Y. (2017). Vertically Aligned Nickel 2-Methylimidazole Metal-Organic Framework Fabricated from Graphene Oxides for Enhancing Fire Safety of Polystyrene. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *56*(30), 8778–8786. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01906>
- Hu, L., Chen, L., Fang, Y., Wang, A., Chen, C., & Yan, Z. (2018). Facile synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) by forming imidazole-based deep eutectic solvent. *Microporous and Mesoporous Materials*, *268*, 207–215. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.04.039>
- Ibrahim, K. S. (2013). Carbon nanotubes-properties and applications: a review. *Carbon Letters*, *14*(3), 131–144. <https://doi.org/10.5714/cl.2013.14.3.131>
- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, *354*, 56–58.
- Jorio, Ado, Dresselhaus, Gene, Dresselhaus, M. S. (2008). *Carbon Nanotubes Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*.
- Journet, C., Picher, M., & Jourdain, V. (2012). Carbon nanotube synthesis: From large-scale production to atom-by-atom growth. *Nanotechnology*, *23*(14). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/14/142001>
- Jurado Flores, J.M.; Rojas-García, E. (2018). *Polímeros de coordinación como soporte catalítico para la síntesis de nanoestructuras de carbono y su aplicación de la adsorción de hidrógeno*.
- Kathyayini, H., Nagaraju, N., Fonseca, A., & Nagy, J. B. (2004). Catalytic activity of Fe, Co and Fe/Co supported on Ca and Mg oxides, hydroxides and carbonates in the synthesis of carbon nanotubes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *223*(1–2), 129–136. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.02.029>
- Khan, A., Ali, M., Ilyas, A., Naik, P., Vankelecom, I. F. J., Gilani, M. A., Bilad, M. R., Sajjad, Z., & Khan, A. L. (2018). ZIF-67 filled PDMS mixed matrix membranes for recovery of ethanol via pervaporation. *Separation and Purification Technology*, *206*(April), 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.05.055>
- Kida, K., Okita, M., Fujita, K., Tanaka, S., & Miyake, Y. (2013). Formation of high crystalline ZIF-8 in an aqueous solution. *CrystEngComm*, *15*(9), 1794–1801. <https://doi.org/10.1039/c2ce26847g>
- 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(6), 3739–3758. <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2939>

- Kumari, A., Singla, R., Guliani, A., & Yadav, S. K. (2014). Nanoencapsulation for drug delivery. *EXCLI Journal*, 13(December 2015), 265–286. <https://doi.org/10.17877/DE290R-15592>
- Lamari Darkrim, F., Malbrunot, P., & Tartaglia, G. P. (2002). Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(2), 193–202. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00103-3](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00103-3)
- Lee, R. K. F., Cox, B. J., & Hill, J. M. (2010). Silicon nanotubes with distinct bond lengths. *Journal of Mathematical Chemistry*, 47(2), 569–589. <https://doi.org/10.1007/s10910-009-9586-5>
- Li, K., Olson, D. H., Seidel, J., Emge, T. J., Gong, H., Zeng, H., & Li, J. (2009). Zeolitic imidazolate frameworks for kinetic separation of propane and propene. *Journal of the American Chemical Society*, 131(30), 10368–10369. <https://doi.org/10.1021/ja9039983>
- Li, Xiao, Yu, S., Li, K., Ma, C., Zhang, J., Li, H., Chang, X., Zhu, L., & Xue, Q. (2020). Enhanced gas separation performance of Pebax mixed matrix membranes by incorporating ZIF-8 in situ inserted by multiwalled carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*, 117080. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117080>
- Li, Xin, & Wang, J. (2020). One-dimensional and two-dimensional synergized nanostructures for high-performing energy storage and conversion. *InfoMat*, 2(1), 3–32. <https://doi.org/10.1002/inf2.12040>
- Liu, C., & Cheng, H. M. (2013). Carbon nanotubes: Controlled growth and application. *Materials Today*, 16(1–2), 19–28. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.01.019>
- Liu, M., Xiao, X., Zhao, S., Saremi-Yarahmadi, S., Chen, M., Zheng, J., Li, S., & Chen, L. (2019). ZIF-67 derived Co@CNTs nanoparticles: Remarkably improved hydrogen storage properties of MgH₂ and synergetic catalysis mechanism. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(2), 1059–1069. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.078>
- Liu, W. W., Chai, S. P., Mohamed, A. R., & Hashim, U. (2014). Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1171–1185. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.08.028>
- Lu, S., Hummel, M., Chen, K., Zhou, Y., Kang, S., & Gu, Z. (2020). Synthesis of Au@ZIF-8 nanocomposites for enhanced electrochemical detection of dopamine. *Electrochemistry Communications*, 114(March), 106715. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106715>
- MacKenzie, K. J., Dunens, O. M., & Harris, A. T. (2010). An updated review of synthesis parameters and growth mechanisms for carbon nanotubes in fluidized beds. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(11), 5323–5338. <https://doi.org/10.1021/ie9019787>
- Mandal, T. K., & Gregory, D. H. (2010). Hydrogen: A future energy vector for sustainable development. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of*

Mechanical Engineering Science, 224(3), 539–558.
<https://doi.org/10.1243/09544062JMES1774>

Mejri, A., Vardanega, D., Tangour, B., Gharbi, T., & Picaud, F. (2015). Encapsulation into carbon nanotubes and release of anticancer cisplatin drug molecule. *Journal of Physical Chemistry B*, 119(2), 604–611. <https://doi.org/10.1021/jp5102384>

Meng, J., Niu, C., Xu, L., Li, J., Liu, X., Wang, X., Wu, Y., Xu, X., Chen, W., Li, Q., Zhu, Z., Zhao, D., & Mai, L. (2017). General Oriented Formation of Carbon Nanotubes from Metal-Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 139(24), 8212–8221.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b01942>

Mhlanga, S. D., & Coville, N. J. (2008). Iron-cobalt catalysts synthesized by a reverse micelle impregnation method for controlled growth of carbon nanotubes. *Diamond and Related Materials*, 17(7–10), 1489–1493. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.01.049>

Morris, R. E., & Wheatley, P. S. (2008). Gas storage in nanoporous materials. *Angewandte Chemie - International Edition*, 47(27), 4966–4981. <https://doi.org/10.1002/anie.200703934>

Mubarak, N. M., Abdullah, E. C., Jayakumar, N. S., & Sahu, J. N. (2014). An overview on methods for the production of carbon nanotubes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1186–1197. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.001>

Nashrom, F. I. R., Saheed, M. S. M., & Kait, C. F. (2019). Development of janus polymer/carbon nanotubes hybrid membrane for oil-water separation. *Materials Today: Proceedings*, 7, 655–660. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.12.057>

Nasibulin, A. G., Pikhitsa, P. V., Jiang, H., & Kauppinen, E. I. (2005). Correlation between catalyst particle and single-walled carbon nanotube diameters. *Carbon*, 43(11), 2251–2257.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.03.048>

Öztürk, Z., Filez, M., & Weckhuysen, B. M. (2017). Decoding Nucleation and Growth of Zeolitic Imidazolate Framework Thin Films with Atomic Force Microscopy and Vibrational Spectroscopy. *Chemistry - A European Journal*, 23(45), 10915–10924.
<https://doi.org/10.1002/chem.201702130>

Pan, Y., Liu, Y., Zeng, G., Zhao, L., & Lai, Z. (2011). Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system. *Chemical Communications*, 47(7), 2071–2073. <https://doi.org/10.1039/c0cc05002d>

Panchariya, D. K., Rai, R. K., Anil Kumar, E., & Singh, S. K. (2018). Core-Shell Zeolitic Imidazolate Frameworks for Enhanced Hydrogen Storage. *ACS Omega*, 3(1), 167–175.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01693>

Panella, B., Hirscher, M., & Roth, S. (2005). Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures. *Carbon*, 43(10), 2209–2214. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.03.037>

Park, K. S., Ni, Z., Cote, A. P., Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J., Chae, H. K., O’Keeffe, M., &

- Yaghi, O. M. (2006). Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(27), 10186–10191. <https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103>
- Peigney, A., Laurent, C., Flahaut, E., Bacsca, R. R., & Rousset, A. (2001). *Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes*. 39, 507–514.
- Prabhu, R., R., M. A., Anjali, R., Archunan, G., Prabhu, N. M., Pugazhendhi, A., & Suganthi, N. (2019). Ecofriendly one pot fabrication of methyl gallate@ZIF-L nanoscale hybrid as pH responsive drug delivery system for lung cancer therapy. *Process Biochemistry*, 84(May), 39–52. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2019.06.015>
- Qian, J., Sun, F., & Qin, L. (2012). Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals. *Materials Letters*, 82(2012), 220–223. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.05.077>
- Qin, L. C., Zhao, X., Hirahara, K., Miyamoto, Y., Ando, Y., & Iijima, S. (2000). Materials science: The smallest carbon nanotube. *Nature*, 408(6808), 50. <https://doi.org/10.1038/35040699>
- Ramirez-Balderrama, K. A. (2017). *Estudio teórico-experimental de funcionalización de nanotubos de carbono con moléculas biológicas por método de amidación utilizando diferentes activadores*. 74.
- Rather, S. ullah. (2017). Hydrogen uptake of cobalt and copper oxide-multiwalled carbon nanotube composites. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(16), 11553–11559. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.066>
- Rather, S. ullah. (2020). Preparation, characterization and hydrogen storage studies of carbon nanotubes and their composites: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(7), 4653–4672. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.055>
- Rather, S. ullah, Zacharia, R., Naik, M. ud din, Hwang, S. W., Kim, A. R., & Nahm, K. S. (2008). Surface adsorption and micropore filling of the hydrogen in activated MWCNTs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(22), 6710–6718. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.08.040>
- Raymundo-Piñero, E., Azaïs, P., Cacciaguerra, T., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., & Béguin, F. (2005). KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organisation. *Carbon*, 43(4), 786–795. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.11.005>
- Rinzler, A. G., Liu, J., Dai, H., Nikolaev, P., Huffman, C. B., Rodriguez-Macías, F. J., Boul, P. J., Lu, A. H., Heymann, D., Colbert, D. T., Lee, R. S., Fischer, J. E., Rao, A. M., Eklund, P. C., & Smalley, R. E. (1998). Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: Process, product, and characterization. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 67(1), 29–37. <https://doi.org/10.1007/s003390050734>

- Ríos-Escudero, A., Costamagna, J., & Villagrán, M. (2000). SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS COMPLEJOS DE Ni(II) CON BASES DE SCHIFF DERIVADAS DE n-OCTILAMINA, n-DODECILAMINA Y n-OCTADECILAMINA. *Boletín de La Sociedad Chilena de Química*, 45, 593–599.
- Sainz Casas, D. (2014). *Adaptación de un motor de combustión interna alternativo de gasolina para su funcionamiento con hidrógeno como combustible . Aplicaciones energética y de automoción .*
- Saito, R., Hofmann, M., Dresselhaus, G., Jorio, A., & Dresselhaus, M. S. (2011). Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. *Advances in Physics*, 60(3), 413–550. <https://doi.org/10.1080/00018732.2011.582251>
- Schlapbach, L., Schlapbach, L., & Züttel, A. (2001). Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, 414(May 2016), 353–358. <https://doi.org/10.1038/35104634>
- Seah, C. M., Chai, S. P., & Mohamed, A. R. (2011). Synthesis of aligned carbon nanotubes. *Carbon*, 49(14), 4613–4635. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.06.090>
- Shah, K. A., & Tali, B. A. (2016). Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 41, 67–82. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.08.013>
- Shahmirzaee, M., Hemmati-Sarapardeh, A., Husein, M. M., Schaffie, M., & Ranjbar, M. (2019). A review on zeolitic imidazolate frameworks use for crude oil spills cleanup. *Advances in Geo-Energy Research*, 3(3), 320–342. <https://doi.org/10.26804/ager.2019.03.10>
- Shajahan, M., Mo, Y. H., Kibria, A. K. M. F., Kim, M. J., & Nahm, K. S. (2004). High growth of SWNTs and MWNTs from C₂H₂ decomposition over Co-Mo/MgO catalysts. *Carbon*, 42(11), 2245–2253. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.04.038>
- Ströbel, R., Garche, J., Moseley, P. T., Jörissen, L., & Wolf, G. (2006). Hydrogen storage by carbon materials. *Journal of Power Sources*, 159(2), 781–801. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.03.047>
- Su, S., Che, R., Liu, Q., Liu, J., Zhang, H., Li, R., Jing, X., & Wang, J. (2018). Zeolitic Imidazolate Framework-67: A promising candidate for recovery of uranium (VI) from seawater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 547(December 2017), 73–80. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.03.042>
- Suh, M. P., Park, H. J., Prasad, T. K., & Lim, D. W. (2012). Hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Chemical Reviews*, 112(2), 782–835. <https://doi.org/10.1021/cr200274s>
- Szabó, A., Perri, C., Csató, A., Giordano, G., Vuono, D., & Nagy, J. B. (2010). Synthesis methods of carbon nanotubes and related materials. *Materials*, 3(5), 3092–3140. <https://doi.org/10.3390/ma3053092>
- Takagi, Daisuke, Yamazaki, A., Otsuka, Y., Yoshimura, H., Kobayashi, Y., & Homma, Y. (2007). Gold-

- filled apo-ferritin for investigation of single-walled carbon nanotube growth on substrate. *Chemical Physics Letters*, 445(4–6), 213–216. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.07.104>
- Takagi, Dalsuke, Kobayashi, Y., & Homma, Y. (2009). Carbon nanotube growth from diamond. *Journal of the American Chemical Society*, 131(20), 6922–6923. <https://doi.org/10.1021/ja901295j>
- Tec Sánchez, J. A. (2013). *Adsorción de Hidrógeno en material compuesto por nanotubos de carbono de pared multiple, dióxido de titanio y poli (anilina)*. (Vol. 1).
- Thi Mai Hoa, L. (2018). Characterization of multi-walled carbon nanotubes functionalized by a mixture of HNO₃/H₂SO₄. *Diamond and Related Materials*, 89(August), 43–51. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.08.008>
- Tian, Y. Q., Chen, Z. X., Weng, L. H., Guo, H. Bin, Gao, S., & Zhao, D. Y. (2004). Two polymorphs of cobalt(II) imidazolate polymers synthesized solvothermally by using one organic template N,N-dimethylacetamide. *Inorganic Chemistry*, 43(15), 4631–4635. <https://doi.org/10.1021/ic049713z>
- Tsoufis, T., Xidas, P., Jankovic, L., Gournis, D., Saranti, A., Bakas, T., & Karakassides, M. A. (2007). Catalytic production of carbon nanotubes over Fe-Ni bimetallic catalysts supported on MgO. *Diamond and Related Materials*, 16(1), 155–160. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2006.04.014>
- Țucureanu, V., Matei, A., & Avram, A. M. (2016). FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 46(6), 502–520. <https://doi.org/10.1080/10408347.2016.1157013>
- Tuncel, D., & Ökte, A. N. (2020). Improved Adsorption Capacity and Photoactivity of ZnO-ZIF-8 Nanocomposites. *Catalysis Today*, October 2019, 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.014>
- Uribe-romo, F. J., Knobler, C. B., Keeffe, M. O., & Yaghi, O. M. (2010). Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Accounts of Chemical Research*, 43(1), 58–67. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19877580>
- Vaccarini, L., Goze, C., Aznar, R., Micholet, V., Journet, C., Bernier, P., Metenier, K., Beguin, F., Gavillet, J., & Loiseau, A. (1999). Purification des nanotubes de carbone monofeuillets. *Comptes Rendus de l'Academie de Sciences - Serie IIb: Mecanique, Physique, Chimie, Astronomie*, 327(9), 925–931. [https://doi.org/10.1016/S1287-4620\(99\)80156-2](https://doi.org/10.1016/S1287-4620(99)80156-2)
- Van Noorden, R. (2011). Chemistry: The trials of new carbon. *Nature*, 469(7328), 14–16. <https://doi.org/10.1038/469014a>
- Villajos, J. A., Orcajo, G., Calleja, G., Botas, J. A., & Martos, C. (2016). Beneficial cooperative effect between Pd nanoparticles and ZIF-8 material for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(42), 19439–19446. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.143>

- Wang, B., Côté, A. P., Furukawa, H., O’Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2008). Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs. *Nature*, 453(7192), 207–211. <https://doi.org/10.1038/nature06900>
- Wang, Y., Lan, Z., Fu, H., Liu, H., & Guo, J. (2020). Synergistic catalytic effects of ZIF-67 and transition metals (Ni, Cu, Pd, and Nb) on hydrogen storage properties of magnesium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(24), 13376–13386. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.036>
- Wang, Y., Lan, Z., Huang, X., Liu, H., & Guo, J. (2019). Study on catalytic effect and mechanism of MOF (MOF = ZIF-8, ZIF-67, MOF-74) on hydrogen storage properties of magnesium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(54), 28863–28873. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.110>
- Wu, H., Zhou, W., & Yildirim, T. (2007). Hydrogen storage in a prototypical zeolitic imidazolate framework-8. *Journal of the American Chemical Society*, 129(17), 5314–5315. <https://doi.org/10.1021/ja0691932>
- Xiaopeng, Q., Zhiqiang, Y., Zeping, L., Xiangyu, G., Rui, J., Zhimou, X., Cunhua, C., & Jing, P. (2017). CoRh nanoparticles supported on ZIF-67 as highly efficient catalysts for hydrolytic dehydrogenation of ammonia boranes for chemical hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(51), 30037–30043. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.040>
- Yang, J., Guo, J., Guo, X., & Chen, L. (2019). In-situ growth carbon nanotubes deriving from a new metal-organic framework for high-performance all-solid-state supercapacitors. *Materials Letters*, 236, 739–742. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.062>
- Youn, H. K., Kim, J., & Ahn, W. S. (2011). MWCNT synthesis over Fe-BTC as a catalyst/carbon source via CVD. *Materials Letters*, 65(19–20), 3055–3057. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.06.081>
- Zhao, J., Liu, C., Deng, H., Tang, S., Liu, C., Chen, S., Guo, J., Lan, Q., Li, Y., Liu, Y., Ye, M., Liu, H., Liang, J., & Cao, Y. C. (2018). In-situ catalytic growth carbon nanotubes from metal organic frameworks for high performance lithium-sulfur batteries. *Materials Today Energy*, 8, 134–142. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.03.007>
- Zubizarreta, L., Arenillas, A., & Pis, J. J. (2009). Carbon materials for H₂ storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(10), 4575–4581. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.112>
- Züttel, A. (2003). Materials for hydrogen storage. *Materials Today*, 6(9), 24–33. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(03\)00922-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(03)00922-2)

Capítulo 11

Apéndices

Apéndice A

Fundamentos

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 el 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.

11.1.2 Espectroscopia FT-IR

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.

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.

11.1.3 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.

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

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.

11.1.4 Microscopia electrónica de barrido

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 superficie de la muestra generando la imagen de esta.

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.

11.1.4 Fisisorción nitrógeno e hidrógeno

La adsorción puede definirse como un proceso en el cual átomos o moléculas (adsorbato) son retenidos sobre la superficie de un material (adsorbente). Estos adsorbentes cuentan con poros de tamaño nanométrico, en los que se alojan moléculas de naturaleza distinta a la suya, que provienen de un gas que entra en contacto con la superficie. Para calcular la cantidad de gas adsorbido se utilizan isotermas de adsorción, las cuales están en función de los moles de gas adsorbido por kilogramo de sólido, y la presión del gas.

La adsorción física (fisisorción) de la molécula de hidrógeno que se da en las nanocavidades porosas se encuentra en función de la naturaleza de los sitios de adsorción, el volumen de los poros y su accesibilidad. Para el caso de la naturaleza de los sitios de adsorción, estos definen el grado de las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente; y mediante los cuales se determinan el calor de adsorción. Mientras que el volumen de poro y su accesibilidad definen la capacidad límite de almacenamiento del gas en cuestión. De manera general, podemos decir que ambas propiedades son determinantes y que se encuentran estrechamente relacionadas. Este método de almacenamiento se da en sólidos porosos en los cuales el hidrógeno se adsorbe molecularmente sobre la superficie por medio de fuerzas de van der Waals, esta adsorción se da mediante una interacción débil de la molécula fisisorbida la cual conserva su identidad ya que la energía no es lo suficientemente grande para poder romper el enlace químico, aunque es probable que su geometría pudiera quedar distorsionada. En este comportamiento la adsorción se lleva a cabo en multicapas, es decir encima de una capa de gas que es fisisorbida puede adsorberse otra, siendo que para la primera capa la entalpia de adsorción está determinada por las fuerzas entre adsorbente y adsorbato, mientras que para las capas posteriores depende de las interacciones entre adsorbente y adsorbato.

En este sentido, la interacción que siempre se encuentra presente en un sistema hidrógeno-adsorbente es la dispersión, la cual se debe a la interacción entre un dipolo instantáneo y el dipolo inducido por él. En estas interacciones se tiene un término atractivo dependiente y uno repulsivo dependiente, por lo que estas dependencias con la distancia provocan un decrecimiento en la energía de interacción al incrementar la distancia entre el adsorbato y el adsorbente, y viéndose beneficiado en poros pequeños con un diámetro menor a 0.6 nm. Para este caso de adsorción también se pueden dar otro tipo de interacciones entre las moléculas de hidrógeno, como es el caso al utilizar estados condensados, en los cuales al utilizar el hidrógeno a temperatura ambiente (en estado supercrítico), se verían favorecidas las interacciones del hidrógeno con el adsorbente en la superficie del poro, disminuyendo las interacciones hidrógeno-hidrógeno y la condensación capilar dentro de los poros no sucedería. Sin embargo, pueden ocurrir interacciones

intermoleculares hidrógeno-hidrógeno en poros con tamaños pequeños del orden del doble del radio de van der Waals de la molécula de hidrógeno (0.24 nm).

En esta determinación se realizaron pruebas de fisisorción para determinar la superficie específica, mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), tamaño de poros y porcentaje de adsorción de hidrógeno.

Apéndice B

Análisis

12.1 Análisis de los materiales ZIFs

12.1.1 Difracción de rayos-X

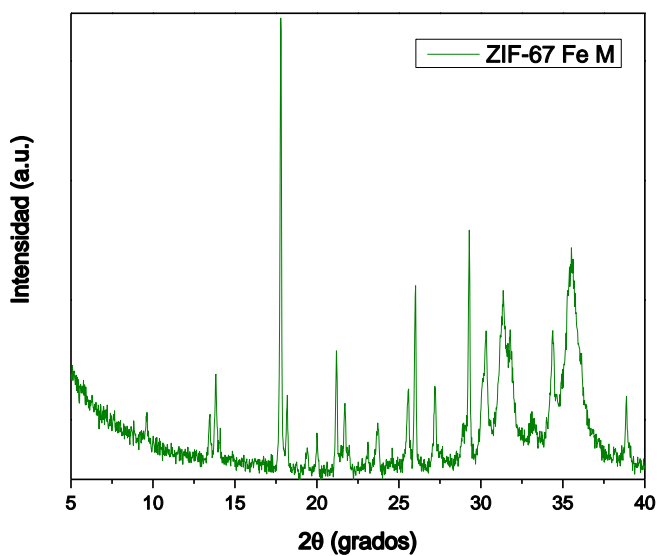


Figura 31. Patrón de DRX del ZIF-67 Fe por el método mecanoquímico.

12.1.2 Espectroscopia FT-IR

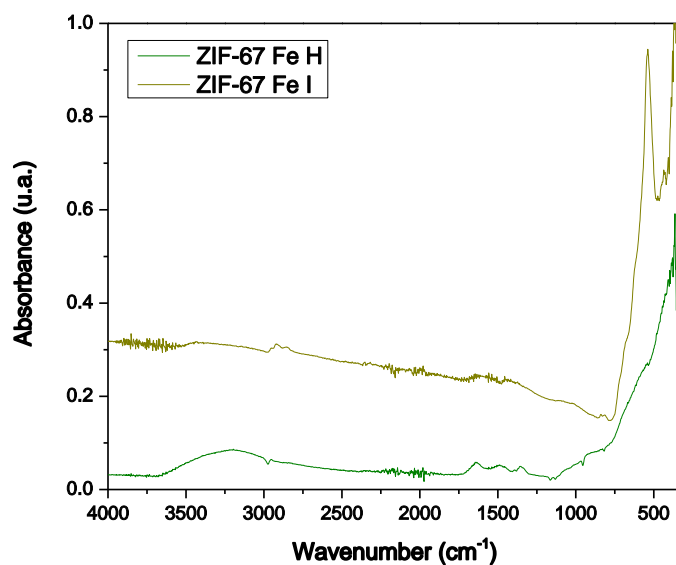


Figura 32. Espectroscopia FT-IR de ZIF-67 Fe por el método hidrotermal e ionotermal.

12.1.3 Espectroscopia Raman.

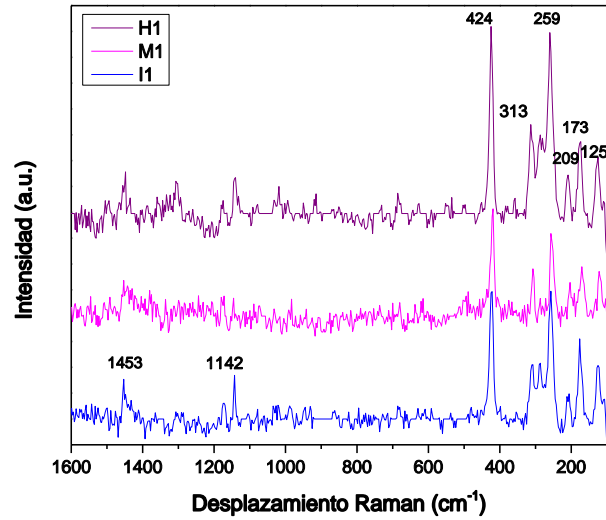
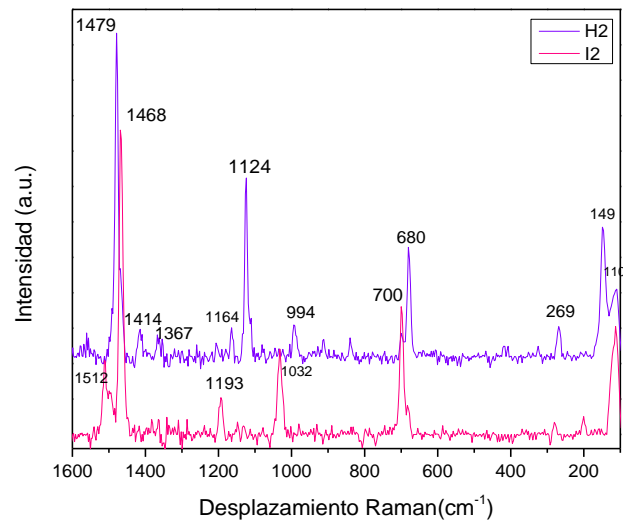


Figura 33. Espectros Raman de los materiales sintetizados con Co (H1, I1 y M1).



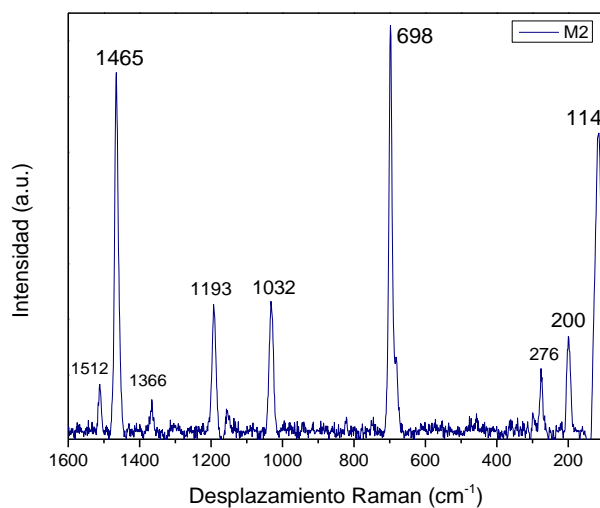


Figura 34. Espectros Raman de los materiales sintetizados con Ni.

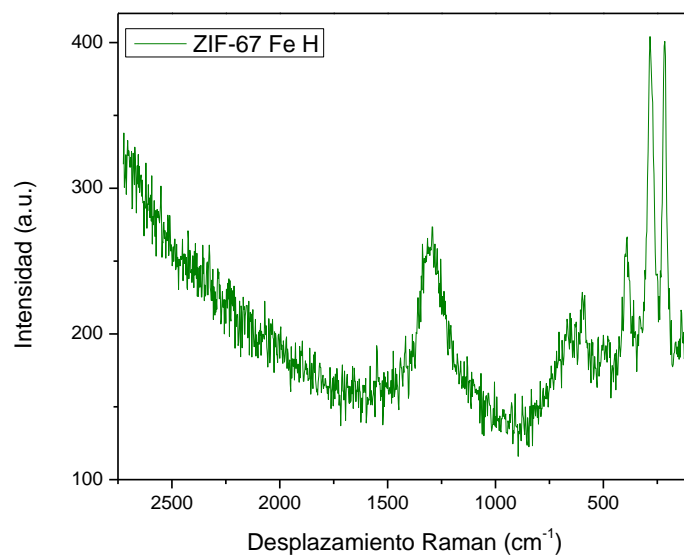


Figura 35. Espectro FT-IR ZIF-67 Fe método hidrotermal.

12.2 Análisis de los materiales sintetizados por los ZIFs

12.2.1 Difracción de rayos-X

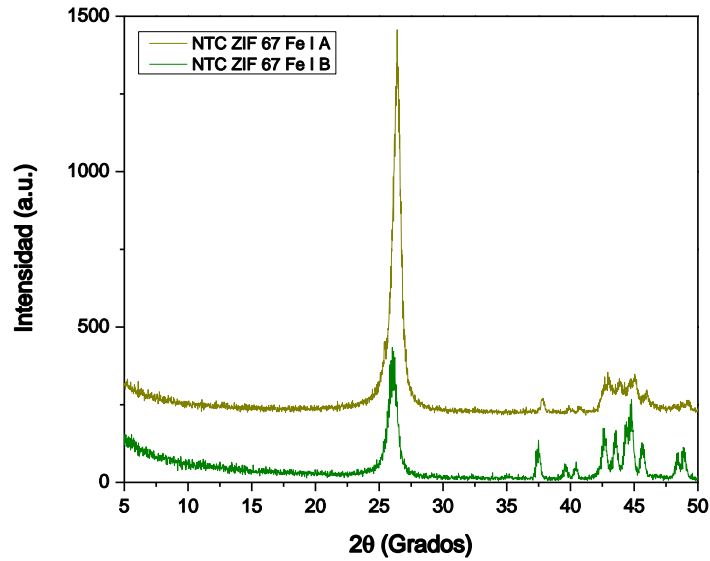


Figura 36. Patrón de DRX de los NTC ZIF-67 Fe I A y NTC ZIF-67 Fe I B.

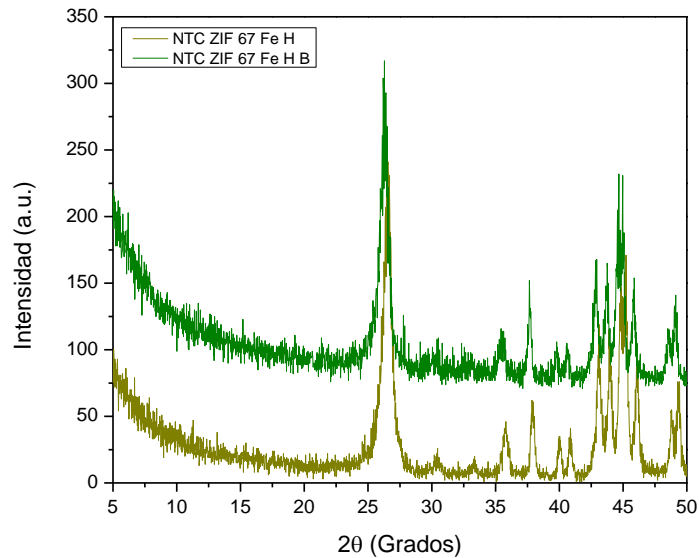


Figura 37. Patrón de DRX NTC ZIF 67 Fe H y NTC ZIF 67 Fe H B.

12.2.3 Espectroscopia Raman

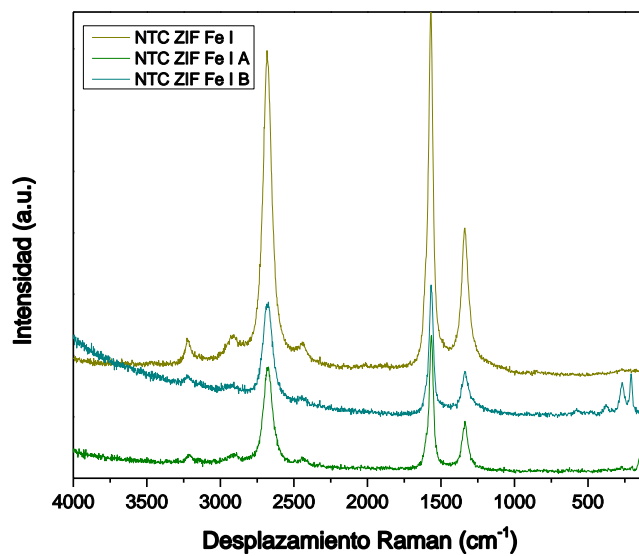


Figura 38. Espectro Raman NTC ZIF Fe I con tratamientos.

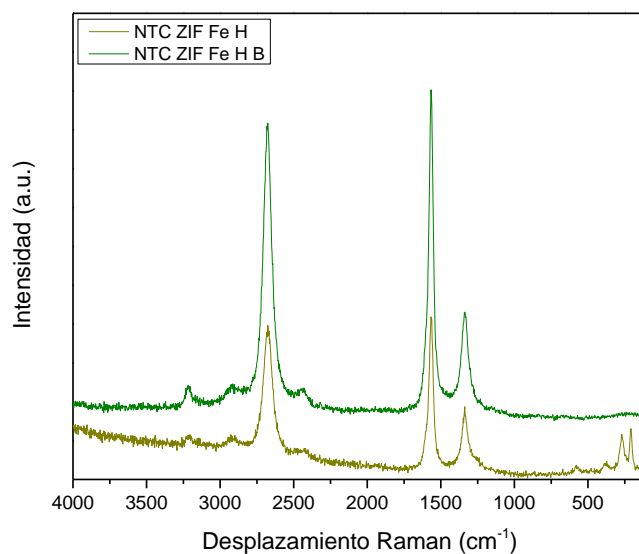


Figura 39. Espectro Raman NTC ZIF Fe H y NTC ZIF Fe H B.

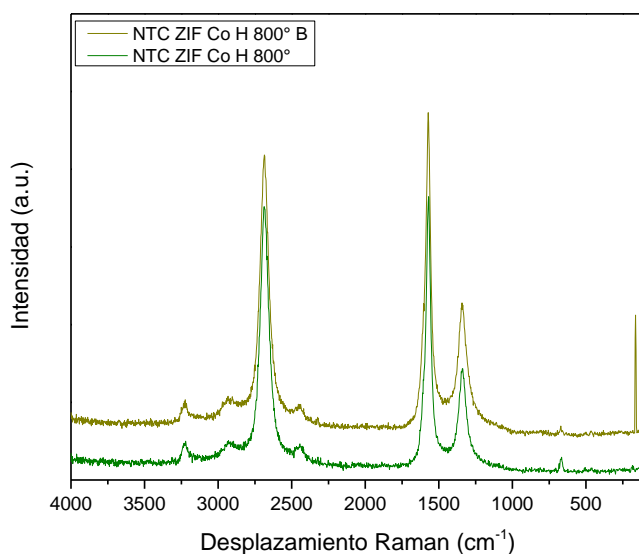


Figura 40. Espectro Raman NTC ZIF Co H 800°, NTC ZIF Co H 800° B.

12.2.4 Microscopía electrónica de barrido

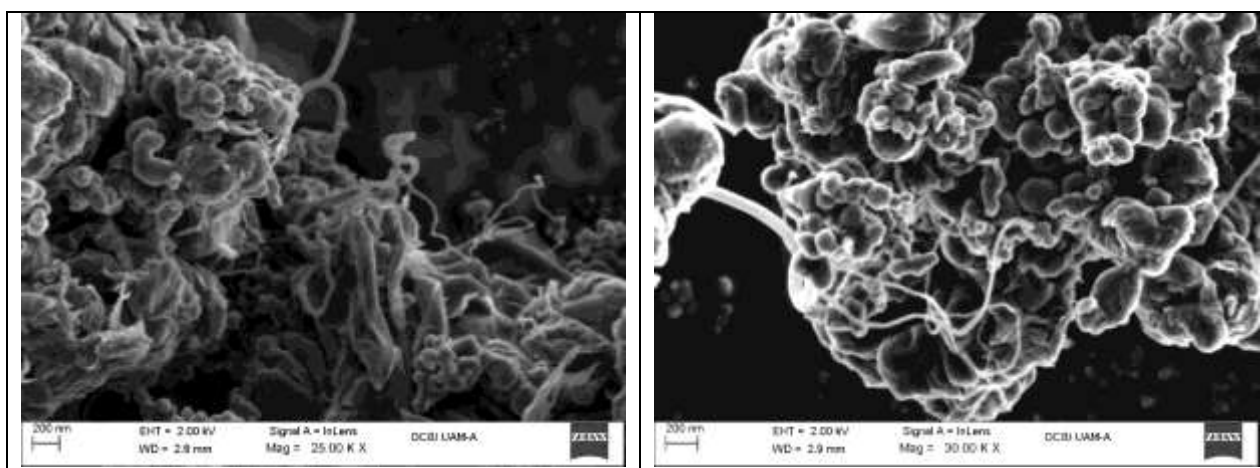


Figura 41. Micrografías NTC ZIF Fe H (izquierda) y NTC ZIF Fe I (derecha).

12.2.5 Isotermas de nitrógeno y área específica BET.

Tabla 16. Área específica BET, tamaño de poro y volumen de poro.

<i>Muestra</i>	<i>Área específica (m²/g)</i>	<i>Tamaño poro (BJH des) Å</i>	<i>Volumen Poro (BJH des) (cm³/g)</i>
SE1A	25.4123	213.095	0.141278
SE2	25.7197	183.995	0.133233
SE3A	35.4661	172.293	0.187084
SE4A	21.2570	186.293	0.10748
NTC ZIF Fe I A	26.3303	193.104	0.161622
NTC ZIF Co H 800°	31.4717	205.867	0.182897