

LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

ESTRUCTURAS ZEOLÍTICAS IMIDAZOL (ZIFs) COMO
PRECURSORES PARA LA SÍNTESIS DE NANOTUBOS
DE CARBONO Y SU APLICACIÓN EN EL
ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO.

Alumno:

Alexander Aguirre Pérez

Matrícula: 213001477

Trimestre 18-O

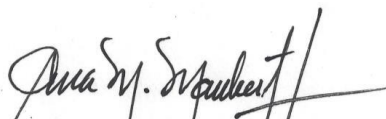
Asesores:

Dra. Ana Marisela Maubert Franco
Área de Química de Materiales
UAM-Azcapotzalco

Dra. Elizabeth Rojas García
Área de Ingeniería Química
UAM-Iztapalapa

Ciudad de México, enero de 2019

Yo, Dra. Ana Marisela Maubert Franco, declaro que aprobé el contenido del presente Reporte de Proyecto de Integración y doy mi autorización para su publicación en la Biblioteca Digital, así como en el Repositorio Institucional de UAM Azcapotzalco.



Dra. Ana Marisela Maubert Franco

Yo, Dra. Elizabeth Rojas García, declaro que aprobé el contenido del presente Reporte de Proyecto de Integración y doy mi autorización para su publicación en la Biblioteca Digital, así como en el Repositorio Institucional de UAM Azcapotzalco.



Dra. Elizabeth Rojas García

Yo, Alexander Aguirre Pérez, doy mi autorización a la Coordinación de Servicios de Información de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, para publicar el presente documento en la Biblioteca Digital, así como en el Repositorio Institucional de UAM Azcapotzalco.



Alexander Aguirre Pérez

Agradecimientos

En primer lugar, agradezco a la Universidad Autónoma Metropolitana por abrirme sus puertas, darme un espacio entre la comunidad estudiantil y académica, así como también, otorgarme una gran formación universitaria, que estoy seguro, me ayudará a cumplir con éxito cualquier objetivo, tanto en el ámbito profesional como personal.

A mis amigos y compañeros de clase, por su apoyo en todas esas tardes de estudio, su disposición para trabajar en equipo y cumplir con los trabajos que nos eran requeridos.

A mis profesores, por su inspiración y dedicación, por compartir tanto conocimiento invaluable; y que no buscaban otra cosa más que solo formar profesionistas valiosos.

Al área de Química de Materiales, en particular, a mis asesoras, la Dra. Ana Marisela Maubert y la Dra. Elizabeth Rojas, por su confianza y sus grandes aportaciones a este proyecto en todo momento. También agradezco su respaldo sin condición ante todos los inconvenientes surgidos durante el desarrollo de este proyecto; siempre brindando más apoyo de lo que les correspondía.

A mi familia, que, a pesar de estar lejos, sabía que podía contar con su apoyo total en cualquier momento que lo llegase a requerir.

A mi padre, por su confianza desde el inicio, por todos sus consejos y siempre alentarme a trabajar duro para destacar y ser el mejor en lo que haga.

Finalmente, agradezco a mi madre, por creer y confiar en lo que hago todos estos años, por su cariño, su apoyo en mis decisiones; porque estando cerca o lejos, siempre ha estado al pendiente de mí; cuidando mis pasos y guiándome.

ÍNDICE DE FIGURAS.....	6
ÍNDICE DE TABLAS	8
RESUMEN.....	9
1. INTRODUCCIÓN	11
2. ANTECEDENTES	13
3. JUSTIFICACIÓN.....	18
4. OBJETIVOS	19
4.1 OBJETIVOS GENERALES	19
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
5. MARCO TEÓRICO	20
5.1 MOFs	20
5.1.1 ZIFs	21
5.2 NTCs.....	26
5.2.1 Método de síntesis.....	27
6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	31
6.1 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES	31
6.1.1 Síntesis de las ZIFs	31
6.1.2 Síntesis de los NTCs	32
6.1.3 Purificación de los NTCs.....	33
6.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.....	33
6.2.1 Difracción de rayos-X	33
6.2.2 Espectroscopia FTIR	34
6.2.3 Espectroscopia Raman.....	34
6.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido.....	35
6.2.5 Fisisorción de N_2 y H_2	35
7. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS	37
7.1 ZIFs.....	37
7.1.1 Difracción de rayos-X	37
7.1.2 Espectroscopia FTIR	39
7.1.3 Espectroscopia Raman.....	41

7.2 NTCs.....	43
7.2.1 Difracción de rayos-X	43
7.2.2 Espectroscopia Raman.....	45
7.2.3 Espectroscopia FTIR	47
7.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido.....	49
7.2.5 Fisisorción de nitrógeno.....	51
7.2.6 Isotermas de adsorción de hidrógeno.....	54
8. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	56
8.1 ZIFs	56
8.1.1 ZIF-67 con cobalto.....	56
8.1.2 ZIF-8 con cobalto.....	56
8.1.3 ZIF-67 con hierro	57
8.1.4 ZIF-8 con hierro	57
8.1.5 ZIF-67 con níquel.....	57
8.1.6 ZIF-8 con níquel.....	58
8.2 NTCs.....	58
8.2.1 NTCs con ZIF-67 (Co).....	58
8.2.2 NTCs con ZIF-8 (Co)	59
8.2.3 NTCs con ZIF-67 (Fe).....	60
8.2.4 NTCs con ZIF-8 (Fe).....	60
8.2.5 NTCs con ZIF-67 (Ni)	61
8.2.6 NTCs con ZIF-8 (Ni).....	62
9. CONCLUSIONES.....	63
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65

Índice de figuras

5.1 Representación gráfica de algunas estructuras metal-orgánicas conocidas.....	20
5.2 Resumen de las ZIFs de enlace simple y de enlace mixto.....	22
5.3 Representación esquemática general de una síntesis solvothermal asistida por microondas para la formación de MOFs.....	24
5.4 Representación esquemática general de una síntesis solvothermal asistida por ondas de ultrasonido para la formación de MOFs.....	25
5.5 Representación esquemática general de una síntesis para la formación de MOFs con electroquímica.....	25
5.6 Esquematización de nanotubos de carbono de una capa.....	26
5.7 Esquema de sistema para la síntesis de NTCs usando la técnica de descarga de arco eléctrico.....	28
5.8 Esquema de sistema para la síntesis de NTCs usando la técnica de ablación láser..	29
6.1 Esquema general del sistema de reacción montando para la síntesis de los NTCs..	33
7.1 Patrones de difracción de rayos-X de la ZIF-8 (Co) (A) y ZIF-67 (Co) (B).....	36
7.2 Patrones de difracción de rayos-X de la ZIF-8 (Fe) (A) y ZIF-67 (Fe) (B).....	37
7.3 Patrones de difracción de rayos-X de la ZIF-8 (Ni) (A) y ZIF-67 (Ni) (B).....	37
7.4 Espectros FTIR de los materiales: A) ZIF-8(Co) y B) ZIF-67 (Co).....	38
7.5 Espectros FTIR de los materiales: A) ZIF-8(Fe) y B) ZIF-67 (Fe).....	39
7.6 Espectros FTIR de los materiales: A) ZIF-8(Ni) y B) ZIF-67 (Ni).....	40
7.7 Espectros Raman de las muestras: A) ZIF-8(Co) y B) ZIF-67 (Co).....	41
7.8 Espectros Raman de las muestras: A) ZIF-8(Ni) y B) ZIF-67 (Ni).....	42
7.9 Patrones de difracción las muestras NTCs-ZIF-8(Co) y NTCs-ZIF-67(Co) purificadas.....	43
7.10 Patrones de difracción de los NTCs sintetizados con el A) ZIF-8 (Fe) y ZIF-67 (Fe).....	43
7.11 Patrones de difracción de los NTCs sintetizados con el A) ZIF-8 (Ni) y ZIF-67 (Ni).....	44
7.12 Espectros Raman de los NTCs sintetizados con el: A) ZIF-8 (Co) y B) ZIF-67 (Co).....	45

7.13 Espectros Raman de los NTCs sintetizados con el: A) ZIF-8 (Fe) y B) ZIF-67 (Fe).....	45
7.14 Espectros Raman de los NTCs sintetizados con el: A) ZIF-8 (Ni)y B) ZIF-67 (Ni).....	46
7.15 Espectros FTIR de los NTCs sintetizados con el A) ZIF-8 (Co) y B) ZIF-67 (Co).....	47
7.16 Espectros FTIR de los NTCs sintetizados con el A) ZIF-8 (Fe) y B) ZIF-67 (Fe).....	48
7.17 Espectros FTIR de los NTCs sintetizados con el A) ZIF-8 (Ni) y B) ZIF-67 (Ni).....	49
7.18 Micrografía de los NTCs sintetizados a partir del ZIF-8 (Co) y ZIF-67 (Co).....	50
7.19 Micrografía de los NTCs sintetizados a partir del ZIF-8 (Fe) y ZIF-67 (Fe).....	50
7.20 Micrografías de los NTCs sintetizados a partir del ZIF-8 (Ni).....	51
7.21 Micrografías de los NTCs sintetizados a partir del ZIF-67 (Ni).....	51
7.22 Isoterma de adsorción/desorción de N ₂ a 77 K de NTCs sintetizados a partir de: A) ZIF-8(Co) y B) ZIF-8(Fe).....	52
7.23 Isoterma de adsorción/desorción de N ₂ a 77 K de NTCs sintetizados a partir del ZIF-8(Ni).....	53
7.24 Distribución de tamaño de microporos por el método HK, de NTCs sintetizados a partir de: ZIF-8(Co), ZIF-8(Fe) y ZIF-8(Ni).....	54
7.25 Isoterma de adsorción/desorción de H ₂ a 77 K de NTCs sintetizados a partir de: A) ZIF-8(Co), B) ZIF-8(Fe) y ZIF-8(Ni).....	55

Índice de tablas

6.1 Cantidades másicas de reactivos y solvente utilizadas para la síntesis de la ZIF-8 con distintos iones metálicos.....	31
6.2 Cantidades másicas de reactivos y solvente utilizadas para la síntesis de la ZIF-67 con distintos iones metálicos.....	32
7.1 Determinación del área superficial (BET), diámetro promedio de poro y volumen de poro de NTCs sintetizados a partir del ZIF-8(Ni), ZIF-8(Fe) y ZIF-8(Co).....	53
7.2 Adsorción máxima de H_2 a presión atmosférica, de NTCs sintetizados a partir del ZIF-8(Ni), ZIF-8(Fe) y ZIF-8(Co).....	55

En los últimos años, el empleo de hidrógeno, como combustible limpio con el medio ambiente, ha sido una opción ampliamente considerada debido a que el producto resultante debido a su combustión es vapor de agua.

Sin embargo, a presión atmosférica, el hidrógeno tiene una densidad baja (0.08988 kg/m^3) haciendo que se necesiten presiones muy altas para alcanzar altas capacidades de almacenamiento; además, también tiene un punto de ebullición bajo (20 K), por lo que se requieren altas presiones para su licuefacción. Lo anterior requiere el empleo de tanques de almacenamiento pesados y voluminosos (Langmi et al., 2013).

Los tres métodos principales de almacenamiento de hidrógeno son:

- Almacenamiento como gas comprimido
- Almacenamiento como líquido criogénico
- Almacenamiento basado en materiales sólidos

Así, con los primeros dos métodos se ha logrado un contenido máximo del 5.5 % en peso, mientras que el empleo de materiales como hidruros metálicos, se logra el aumento de almacenamiento de hidrógeno hasta en un 7 % en peso, aunque las condiciones de almacenamiento siguen siendo extremas y poco prácticas (Niaz, Manzoor, & Pandith, 2015).

He aquí la importancia de explorar alternativas con distintos materiales como los nanotubos de carbono (NTCs, por sus siglas en inglés), ya que las altas áreas específicas que poseen los hacen ideales para lograr mayores densidades de H_2 .

De esta manera, se sintetizaron estructuras zeolíticas de imidazol (ZIFs, por sus siglas en inglés) mediante el método hidro/solvotermal, para ser empleados como soporte catalítico para la producción de NTCs usando la técnica conocida como deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés). Así, por medio de técnicas analíticas, tales como: difracción de rayos-X, espectroscopia FTIR, espectroscopia Raman y microscopía electrónica de barrido, se determinaron sus propiedades texturales, estructurales y morfológicas.

Finalmente, los NTCs sintetizados fueron evaluados en la adsorción de hidrógeno a 77K y 1 atm.

Capítulo 1

Introducción

En la actualidad existe un severo problema ambiental llamado *calentamiento global*. En la literatura se ha mostrado que uno de los factores del calentamiento global es la emisión de gases de efecto invernadero (CO_2 , SO_x , etc.), los cuales son producidos principalmente por la combustión de los combustibles fósiles (petróleo, carbón, etc.).

Por ello, se busca el uso de combustibles limpios como el hidrógeno, en donde su combustión solo produce vapor de agua. Aunque muchos estudios se han realizado en la producción de éste, su almacenamiento no ha sido muy explorado. El hidrógeno es una molécula muy pequeña por lo que para almacenar grandes cantidades de éste es necesario el uso de tanques muy voluminosos, lo cual sería muy difícil su uso en automóviles y empresas. Existen varios métodos de almacenamiento de hidrógeno: gas comprimido, líquido, hidruros metálicos y en sólidos porosos.

Sin embargo, el uso de sólidos porosos ha sido el método más viable dado que es posible almacenar grandes cantidades de hidrógeno en pequeños volúmenes de los tanques. En la literatura se han estudiado varios materiales como adsorbentes de hidrógeno: materiales mesoporosos, hidrotalcitas, materiales metal-orgánicos, nanotubos de carbono (NTCs), etc.

A partir del descubrimiento de los fullerenos (1985), los nanotubos de carbono (NTCs) han atraído especial atención de grupos de investigación, debido a sus excelentes propiedades fisicoquímicas. Además, los NTCs han mostrado buenos resultados en el almacenamiento de hidrógeno; sin embargo, su síntesis sigue siendo un reto.

Por ello, en el presente proyecto se sintetizaron materiales MOFs del tipo ZIF con el objetivo de ser usados como soporte catalítico y fuente primaria de carbono para la síntesis de NTCs. Además, los ZIFs y NTCs fueron caracterizados por diferentes técnicas analíticas con el objetivo de determinar sus propiedades estructurales, texturales y morfológicas. Finalmente, los NTCs sintetizados fueron utilizados para el almacenamiento de hidrógeno a diferentes temperaturas (77 y 298 K), siendo este último el objetivo principal del presente proyecto.

Las estructuras metal-orgánicas (MOFs) son un tipo de material cristalino poroso de una, dos o tres dimensiones, formadas a partir de iones metálicos y ligandos orgánicos multidentados a través de enlaces de coordinación.

Las estructuras zeolíticas imidazol (ZIFs) son una subfamilia de las MOFs, en las que los átomos de zinc o cobalto están unidos a través de átomos de nitrógeno de imidazoles ditópicos. La principal aplicación de estos compuestos es en catálisis (Lee et al., 2009).

Las ZIFs presentan una gran ventaja sobre otros compuestos comunes como las zeolitas o los polímeros, la cual es un excelente control sobre el área específica, la estabilidad química, mecánica y térmica de la molécula, la abertura y el volumen de los poros, lo cual hace que sean una buena opción para ser empleados en procesos de separación de gases (Czaja et al., 2009).

Capítulo 2

Antecedentes

En los últimos años, ha aumentado la necesidad del uso de energías renovables (energía solar, eólica, biomasa, entre otras) como reemplazo de los combustibles fósiles existentes. Sin embargo, existen desventajas inherentes a estas alternativas, tales como su almacenamiento y transporte; además, las fuentes de energía son intermitentes y fluctúan constantemente, por lo que la generación de energía se vuelve impredecible y no se logra satisfacer la demanda energética de la población.

Actualmente, como un importante material industrial, el hidrógeno es ampliamente utilizado en la industria alimentaria, refinación de petróleo, producción de amoníaco, así como en la refinación de metales. No obstante, el hidrógeno también tiene un gran potencial para proporcionar energía a todos los sectores económicos, de manera limpia y sostenible (Zhang et al., 2016).

Por otro lado, existen diversos alótropos del carbono conocidos en la naturaleza, cada uno de éstos tiene propiedades físicas y químicas diferentes. Los tres alótropos principales del carbono producidos naturalmente son: el grafito, el diamante y los fullerenos.

Las moléculas de fullerenos que tienen forma geométrica tubular se les denomina nanotubos de carbono. Las propiedades de los nanotubos varían dependiendo del diámetro de los tubos, la longitud de éstos y el ángulo quiral; así como, también de la cantidad de defectos estructurales presentes en cada nanotubo.

Los nanotubos pueden consistir desde una capa (SWCNTs por sus siglas en inglés) hasta cientos de capas concéntricas de grafeno (MWCNTs por sus siglas en inglés) (Koziol et al., 2011).

Los tres métodos principales por los cuales se producen nanotubos de carbono son: descarga de arco eléctrico, ablación láser y deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés). La descarga de arco eléctrico es la técnica más común y conocida, en la cual, una descarga

eléctrica continua que genera luz y calor muy intensos, se hace pasar entre dos electrodos de grafito dentro de una atmósfera de gas inerte a baja presión.

La ablación láser es un proceso que consiste en vaporizar una barra de grafito mediante irradiación láser a alta temperatura en una atmósfera inerte, para luego ser depositado sobre un sustrato (Mubarak et al., 2014).

El método CVD, es el método común ampliamente aceptado para la síntesis de nanotubos, debido a su simplicidad y bajo costo. Con este método, los nanotubos se producen a partir de una fuente que contiene carbono (generalmente en forma gaseosa) la cual descompone a temperatura elevada y se hace pasar sobre un catalizador basado en un metal de transición. Con este método se puede lograr un alto rendimiento de nanotubos de carbono, pero los nanotubos tienen más defectos estructurales que los producidos por métodos de descarga de arco o ablación láser.

Las ventajas del método CVD son: el producto tiende a ser más puro (muchas menos impurezas en forma de nanopartículas de grafito o metal) y que el crecimiento ocurre a una temperatura más baja (550-1,000 °C), haciendo que el proceso sea más barato y más accesible para las aplicaciones de laboratorio. Finalmente, el catalizador metálico se mantiene sobre un sustrato, lo que puede conducir al crecimiento de nanotubos alineados en una dirección deseada con respecto al sustrato (Koziol et al., 2011).

En este sentido, debido a la necesidad del almacenamiento de hidrógeno para su uso extensivo, se han intentado diversos métodos para lograrlo; como el empleo de hidruros metálicos. El hidruro de magnesio (MgH_2) ha sido ampliamente investigado debido a su alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno (7.6% en peso). Sin embargo, posee una baja estabilidad termodinámica (75 kJ/mol), una cinética de hidratación/deshidratación lenta y la falta de aplicación práctica en los vehículos con celdas de combustible, hace que sea inadecuado su uso (Gao et al., 2017).

En 1997, se descubrió que los NTCs permiten obtener altas capacidades de almacenamiento de hidrógeno, con un posible 5-10% en peso de capacidad de almacenamiento de hidrógeno para nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs). Así, se consideraron como una

opción eficaz y se emprendieron esfuerzos para investigar el almacenamiento de hidrógeno en NTCs.

Posteriormente, se encontró que el hidrógeno se fisisorbe en la superficie externa de los filamentos o fibras cristalinos de SWCNTs a 80 K y presiones menores a 12 MPa, logrando una capacidad de almacenamiento de hasta 8.25% en peso. También, se encontró que la adsorción de hidrógeno a 4 MPa incrementó su capacidad de adsorción, debido a una transición de la fase estructural (Larijani & Safa, 2014).

La fisisorción juega un papel importante en el almacenamiento de hidrógeno, donde el empleo de materiales con grandes áreas específicas es indispensable. Dentro de la gran variedad de materiales porosos se encuentran las MOFs, caracterizadas por sus nanoporos.

Las MOFs son materiales con una estructura híbrida (una parte orgánica y una inorgánica) formada a partir de dos componentes principales: un ion o grupos de iones metálicos y una molécula orgánica (ligando) unidos mediante enlaces de coordinación. Los ligandos son comúnmente multidentados.

Como se ha mencionado, las ZIFs son un subgrupo de las estructuras metal-orgánicas, las cuales contienen imidazoles que funcionan como unidades de construcción. En particular, estos materiales se han caracterizado por su gran estabilidad química y térmica.

La versatilidad de las ZIFs las ha hecho atractivas para diversas aplicaciones como en catálisis, en dispositivos electrónicos, en la liberación de fármacos dentro de organismos, entre otras. Las principales ventajas que presentan frente a otros materiales comunes (tales como las zeolitas o los polímeros) son: un gran control sobre el tamaño del poro, la química de la estructura, gran área específica y volumen del poro (Pimentel et al., 2014).

En general, los mismos métodos que se usan en la síntesis de los MOFs son usados para los ZIFs. Los métodos de síntesis (hidro/solvotermales) de los MOFs o ZIFs con métodos de calentamiento convencionales, requieren de periodos largos de tiempo (de hasta varios días), se incorporaron técnicas adicionales tales como la radiación de microondas y ultrasonido,

con el fin de desarrollar formas rápidas y económicamente viables para la producción de estos compuestos y así, facilitar su uso en diversas aplicaciones.

El método hidrotermal asistido por microondas se utiliza para disminuir el tiempo de reacción de la síntesis de las MOFs (hasta algunos minutos) obteniendo un alto rendimiento y una alta pureza de fase, debido a que propicia un calentamiento rápido y homogéneo dando como resultado una cinética más rápida.

Por otro lado, la síntesis asistida por ultrasonido es también una forma eficiente de sintetizar MOFs, debido a que se logran tiempos cortos de cristalización y bajas temperaturas de reacción.

Pan y sus colaboradores (Pan et al., 2011), reportaron la primera síntesis de la ZIF-8 en un sistema acuoso, con una proporción molar de Zn^{2+} : 2-metilimidazol: H_2O de 1: 70: 1238. Inicialmente, disolvieron nitrato de zinc e imidazol por separado en agua desionizada, después, las mezclaron y las sometieron en agitación por 5 minutos a temperatura ambiente. En seguida, el producto fue separado del solvente por centrifugación y lavado varias veces con agua desionizada. Finalmente fue secado a 65°C durante la noche.

De forma similar, F. Şahin y sus colaboradores (Şahin et al., 2018), sintetizaron la ZIF-8, con una relación molar de ion metálico, ligando y solvente de 1:70: 1243 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 2-Metilimidazol: H_2O). Así, el ion y el ligando fueron disueltos en agua por separado, para luego ser mezclados. En seguida, la mezcla se sometió a agitación por 4 horas a temperatura ambiente, el compuesto fue recuperado por centrifugación, después fue lavado dos veces con agua y dos veces con metanol. Finalmente, el polvo recuperado fue secado a 70°C por una noche. Del mismo modo, sintetizaron la ZIF-67, con una relación mmol de 1:58:1100 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 2-Metilimidazol: H_2O).

Con un método más convencional, Lee y su grupo (Lee et al., 2013), sintetizaron la ZIF-67. Primeramente, disolvieron nitrato de cobalto e imidazol en una mezcla de etanol- H_2O -DMF de 1:1:1, la mezcla fue sometida a ultrasonido y calentada a 130°C por una hora, después se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente. En seguida el producto se obtuvo por

centrifugación, se lavó con DMF tres veces. El polvo obtenido fue sumergido en metanol por dos días. Por último, el solvente se removió por filtración al vacío a 250°C por 5 horas.

Adicionalmente, Zhao y sus colaboradores (Zhao et al., 2017), sintetizaron la ZIF-8, utilizando metanol como solvente, agitación por 24 horas a temperatura ambiente, recuperando el material por centrifugación y lavado con etanol varias veces. Finalmente se secó al vacío a 60°C por una noche. En la síntesis de la ZIF-67 también utilizaron metanol como solvente, calentaron la mezcla a 120°C por una hora, recolectando el producto por centrifugación; posteriormente, se lavó varias veces con metanol y lo secaron al vacío a 60°C por varias horas.

Por último, Ta y su grupo (Ta et al., 2018), sintetizaron la ZIF-8 utilizando metanol como solvente, a diferentes condiciones, variando la relación molar de Zn: 2-metilimidazol: metanol, la temperatura de cristalización, agitación, la fuente de zinc y la temperatura de secado. Así, encontraron que una relación molar de Zn: 2-metilimidazol: metanol de 1:4:20, usando nitrato de zinc hexahidratado, a una temperatura de 50°C, sin agitación, con un tiempo de cristalización de 6 horas, obtuvieron el mayor rendimiento (61.2%).

Actualmente, muy pocos trabajos de investigación en el uso de los MOFs para la síntesis de NTCs se han realizado hasta ahora. En 2011 se publicó el primer artículo del uso de MOFs como el Fe-BTC para la síntesis de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs). Los MWCNTS fueron sintetizados por el método CVD a 700-900 °C y ellos observaron que el uso del Fe-BTC para la síntesis de NTCs permite obtener NTCs de elevada pureza y producción (Youn et al., 2011).

Meng y colaboradores (Meng et al., 2017), diseñaron una estrategia para obtener un alto rendimiento de nanotubos de carbono a partir de MOFs como catalizadores, a través de un proceso de pirólisis a baja temperatura (430 °C). Durante el proceso de pirólisis, los gases reductores generados convierten los iones metálicos en nanocatalizadores metálicos para que después, éstos catalicen adicionalmente los ligandos orgánicos residuales para formar NTCs.

Capítulo 3

Justificación

El hidrógeno es una fuente de energía limpia y renovable, y actualmente el objetivo es que sea utilizado como reemplazo de los combustibles fósiles para diversas aplicaciones a nivel industrial. Lo anterior, debido a su alta densidad de energía, su disponibilidad y alto rendimiento como combustible, además de que no es considerado tóxico (Niaz et al., 2015).

Se sabe que el almacenamiento de hidrógeno comprimido es poco práctico, ya que a 1 bar de presión se tienen 0.3 g/L de H_2 , que, al incrementar la presión a 700 bar, sólo se logra almacenar 40g/L de H_2 . Por lo anterior, se dependería de tanques de alta presión con capacidad nominal de 350 o 700 bar para el almacenamiento de hidrógeno gaseoso.

Como resultado, el volumen de dichos tanques oscilaría entre 150 y 215 L (para almacenar 6 kg de H_2), haciéndolos más caros en comparación con un tanque equivalente de gasolina.

Igualmente, la densidad de energía volumétrica del hidrógeno comprimido a estas presiones sigue siendo menor a la de la gasolina: 1 L de gasolina (31.7 MJ/L, 8.8 kWh/L) contiene aproximadamente seis veces más energía que un litro de hidrógeno comprimido a 700 bar (4.7 MJ/L, 1.3 kWh/L).

Es por esto que las investigaciones están apuntando hacia alternativas de almacenamiento basados en la fisisorción, a través del uso de materiales como los NTCs que posean áreas específicas altas para lograr una mayor densidad de peso de H_2 (% en peso) (Ren et al., 2015).

4.1 Objetivos generales

- Obtener NTCs de pared simple y múltiple a partir de ZIFs como soportes catalíticos y fuente primaria de carbono para el almacenamiento de hidrógeno.

4.2 Objetivos específicos

- Obtener los ZIFs mediante el método hidrotermal/solvotermal a bajas condiciones de síntesis.
- Determinar las propiedades texturales, estructurales y morfológicas de las ZIFs y NTCs mediante diferentes técnicas analíticas tales como; espectroscopia Raman, microscopia electrónica de barrido (MEB), fisisorción de N₂, espectroscopia Infrarroja (FTIR) y difracción de rayos-X (DRX).
- Obtener las isothermas de adsorción/desorción de hidrógeno a 77, 298 K y baja presión.
- Determinar los calores isostéricos de los NTCs sintetizados con los diferentes ZIFs.

5.1 MOFs

Varios aspectos únicos de estos materiales como la alta capacidad de adsorción, presencia de sitios activos, el tamaño de sus poros, la capacidad de intercambio de iones que permiten comportarse como aislantes, conductores o semiconductores, entre otros, hacen que se adecuen a una amplia variedad de aplicaciones. Así, la alta versatilidad de las MOFs proporciona ventajas en catálisis ya que es posible diseñar el sitio activo y el entorno con precisión (Meipeng et al., 2015).

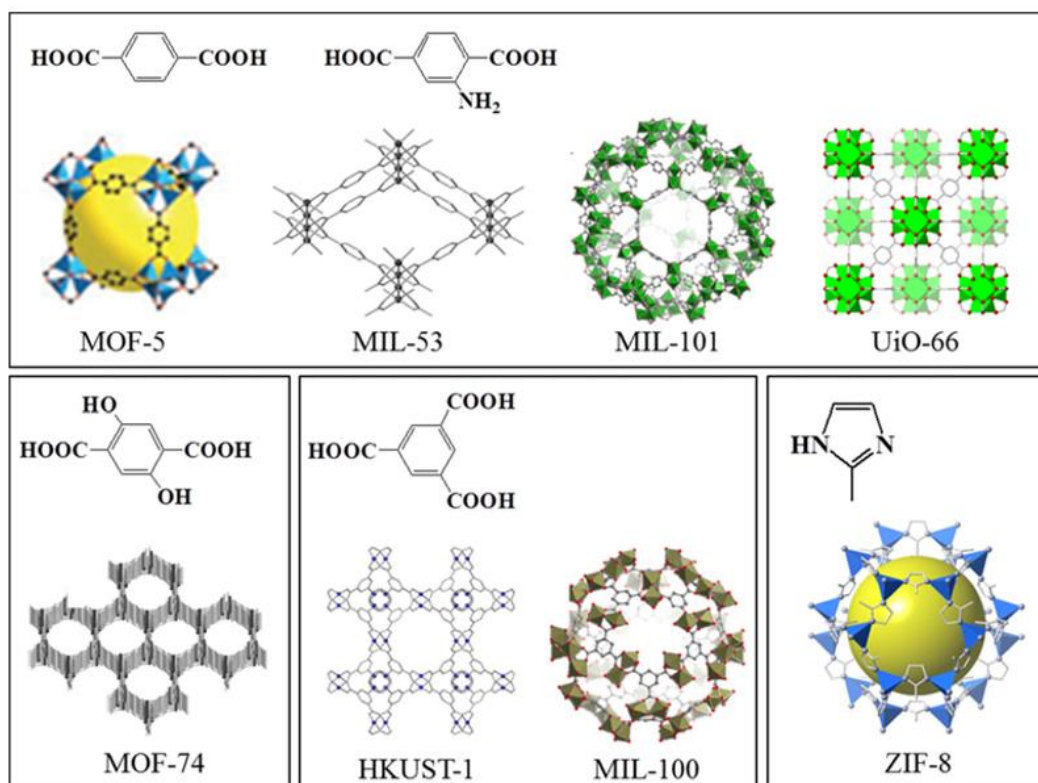


Figura 5.1: representación gráfica de algunas estructuras metal-orgánicas conocidas (Lee et al., 2013).

De esta manera, las cavidades de las MOFs pueden servir como espacio físico en la que una especie catalítica se encapsula llevando a cabo la reacción química.

Así, estas estructuras pueden participar de manera pasiva dispersando especies catalíticas o participando en la reacción, estabilizando estados de transición, orientando moléculas o introduciendo sitios activos adicionales.

A pesar de los grandes alcances que presentan (versatilidad que tienen los MOFs para ser diseñados, entre otras), hay que tener en cuenta también sus limitaciones, se puede experimentar cierta degradación de estos materiales ante condiciones variantes como la humedad y la temperatura; así como, en presencia de solventes, medios ácidos o básicos, por lo que resulta complicado predecir la estabilidad de un MOF bajo ciertas condiciones específicas, por ello, una caracterización completa del material resulta bastante necesaria (Gascon et al., 2013).

5.1.1 ZIFs

El imidazol, es el compuesto que funciona como ligando en un ZIF, éste es un anillo insaturado de cinco segmentos y dos amidas. La deprotonación de estos ligandos genera una coordinación bidentada, la cual es utilizada para la creación de estructuras supramoleculares. Cada ligando contiene tres sitios libres en los que se pueden acomodar de forma independiente, grupos funcionales.

Así, se tiene una gran variedad de dichas sustituciones, que, de acuerdo a su posición, determinan en gran parte la estructura final del material. Estos grupos funcionales también le dan estabilidad química al imidazol y su orientación afecta el volumen de los poros (Tian et al., 2007).

Por otro lado, los solventes utilizados para la síntesis de las ZIFs son de vital importancia, ya que además de proporcionar una orientación a la estructura del material, se ha observado también que el solvente controla la estructura al interferir en las interacciones entre los ligandos (Pimentel et al., 2014).

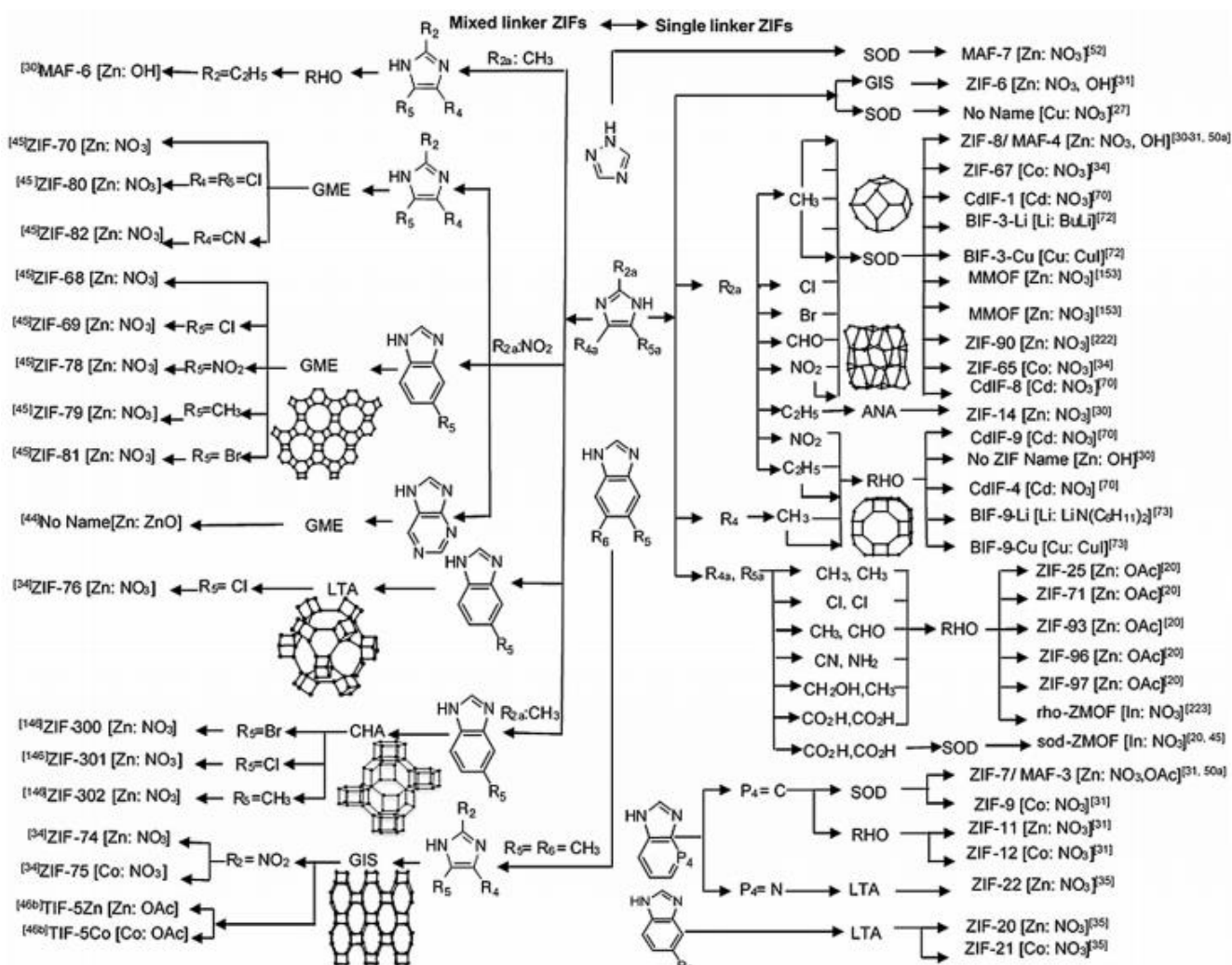


Figura 5.2: Resumen de las ZIFs de enlace simple y de enlace mixto, así como la fuente de metal para su síntesis (Pimentel et al., 2014).

La versatilidad que poseen los ligandos, permite combinarlos entre ellos para dar origen a una variedad aún más grande de nuevas estructuras zeolíticas. Estos compuestos son comúnmente llamados ZIFs de enlace mixto (*mixed-linker ZIFs*) los cuales también forman estructuras estables (Kahr et al., 2012).

La nueva diversidad se debe a que ambos ligandos compiten por orientar e interactuar entre sí para dar las bases de otra estructura, a pesar de que las demás condiciones de síntesis sean las mismas. Esto último sugiere que dichas combinaciones cambian la cinética de la estructura (Hayashi et al., 2007).

A pesar de lo anterior, las estructuras deseadas puede que no sea posible sintetizarlas, es por ello que es necesario aumentar el rendimiento del material a través de la creación de ajustes a composiciones ya conocidas (Morris et al., 2010).

La constitución de las ZIFs es también producto del procedimiento de síntesis. Los métodos para controlar la morfología se han beneficiado de los métodos analíticos que buscan comprender el mecanismo de cristalización y crecimiento (Pimentel et al., 2014).

5.1.1.1 Método de síntesis

En general, la mayoría de las síntesis de las MOFs se llevan a cabo en fase líquida, donde se mezclan soluciones por separado de una sal metálica y de un ligando, o agregando un solvente a ambos reactivos en un solo frasco. Aunque ha habido intentos de síntesis en fase sólida ya que son reacciones más rápidas, es difícil determinar la estructura del material debido a que no se obtienen cristales individuales (Dey et al., 2013).

Los métodos más comunes son a través de técnicas de lenta difusión, como el método hidrotermal/solvotermal y los asistidos por microondas y ultrasonido (Khan & Jhung, 2015).

Las reacciones solvotermales se realizan en vasos sellados bajo presión autógena, a una temperatura mayor a la de ebullición del solvente. Los solventes utilizados más comunes con altos puntos de ebullición son: dimetil-formamida, dietil-formamida, acetona, etanol, entre otros. De igual manera, se emplean mezclas de dichos solventes para mejorar la solubilidad de la materia de partida. La temperatura de la reacción depende, en gran medida, de la estructura metal-orgánica que se desea sintetizar (Dey et al., 2013).

Adicionalmente, la reacción se puede asistir por microondas, lo cual produce cristales de tamaño nanométrico y aunque la cantidad de dichos cristales es la misma que en una reacción solvotermal común, la síntesis es notablemente más rápida (Bux et al., 2009).

La rotación de dipolos y la conducción iónica son los dos mecanismos fundamentales para transferir energía de microondas a la sustancia que se está calentando. El calentamiento a través de microondas se realiza a través de la interacción de la radiación electromagnética con el momento dipolar de las moléculas, haciendo que los momentos dipolares se alineen

con el campo eléctrico de las ondas. Es por ello que el agua o líquidos iónicos con un gran momento dipolar son los mejores disolventes cuando se emplea este método (Jiang & Zhu, 2004).

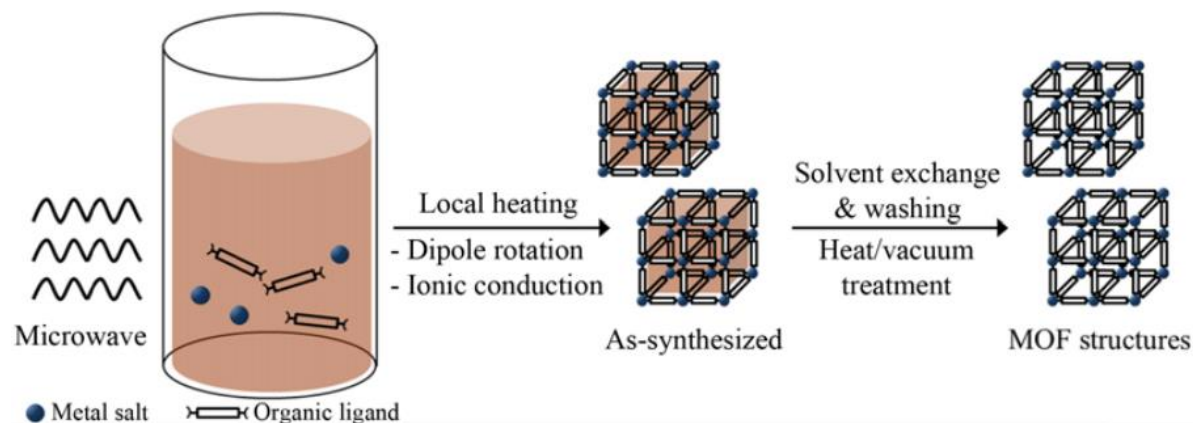


Figura 5.3: representación esquemática general de una síntesis solvotermal asistida por microondas para la formación de MOFs (Lee et al., 2013).

La radiación de ondas ultrasónicas ha demostrado ser también una opción viable para ser aplicada en métodos de síntesis bajo condiciones de operación ambientales, reduciendo el tiempo y simplificando el proceso. Esta técnica consiste en propiciar reacciones químicas a través de la aplicación de ondas con frecuencias entre 20kHz y 1MHz.

Esto se logra gracias a que se generan pequeñas cavitaciones en la solución produciendo calentamientos locales y presiones muy altas, aunque en estos puntos momentáneamente, ya que las velocidades de calentamiento y enfriamiento son extremadamente altas (Khan & Jhung, 2015).

Así, se ha observado que las velocidades de reacciones asistidas con ondas ultrasónicas o microondas, aumenta hasta 1000 veces en comparación con métodos de calentamiento convencionales (Hayes, 2004)

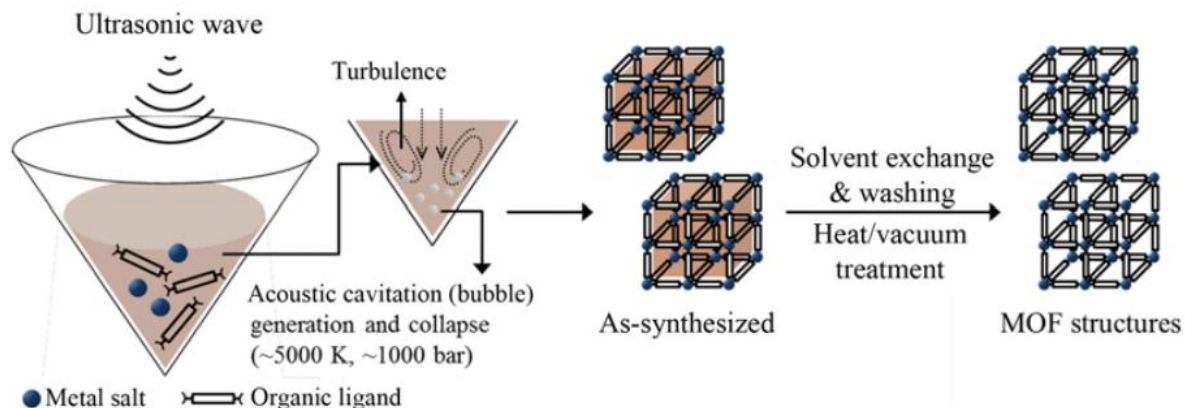


Figura 5.4: representación esquemática general de una síntesis solvotermal asistida por ondas de ultrasonido para la formación de MOFs (Lee et al., 2013).

Otro método menos común es a través de la electroquímica. La síntesis electroquímica utiliza iones metálicos suministrados continuamente a través de la disolución anódica (en lugar del empleo de sales metálicas) los cuales reaccionan con los ligandos disueltos y una sal conductora (electrolito) en la solución donde se lleva a cabo la reacción.

La deposición de metal sobre el cátodo se evita empleando solventes que aportan protones, lo cual hace que se genere hidrógeno gaseoso (Mueller et al., 2006). La síntesis electroquímica ofrece una producción continua de cristales de MOFs, lo cual es una ventaja sustancial cuando se habla de un proceso industrial (Dey et al., 2013).

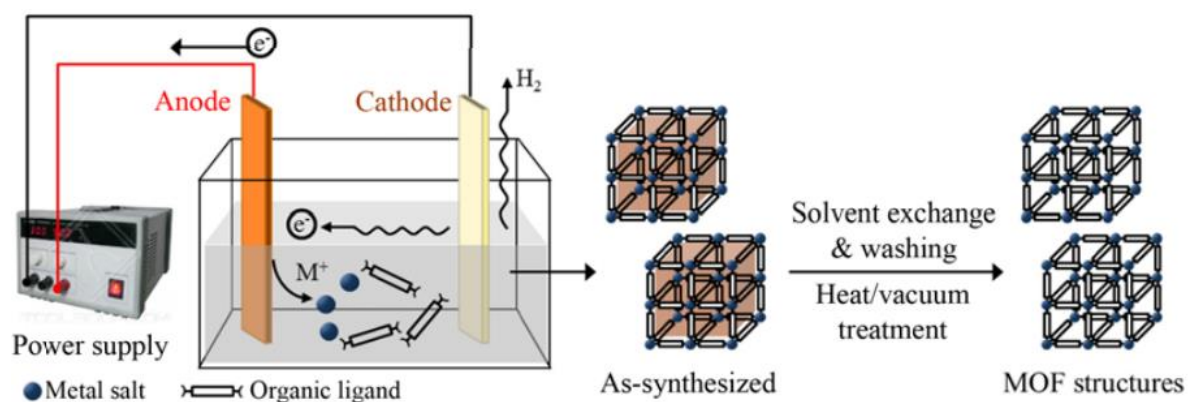


Figura 5.5: representación esquemática general de una síntesis para la formación de MOFs con electroquímica (Lee et al., 2013).

5.2 NTCs

La estructura de los nanotubos consiste en un tubo cilíndrico hueco de una o varias láminas de grafito (red hexagonal de carbono) concéntricas, con diámetros nanométricos y longitudes macroscópicas. Los nanotubos compuestos de una sola lámina hueca se denominan nanotubos de pared simple (SWCNTs, por sus siglas en inglés) y tienen diámetros típicamente de 0,6 a 3 nm. Los nanotubos hechos de dos o más láminas concéntricas se denominan nanotubos de pared múltiple (MWCNTs, por sus siglas en inglés) (Ebbesen, Carbon Nanotubes: Preparation and Properties, 1997).

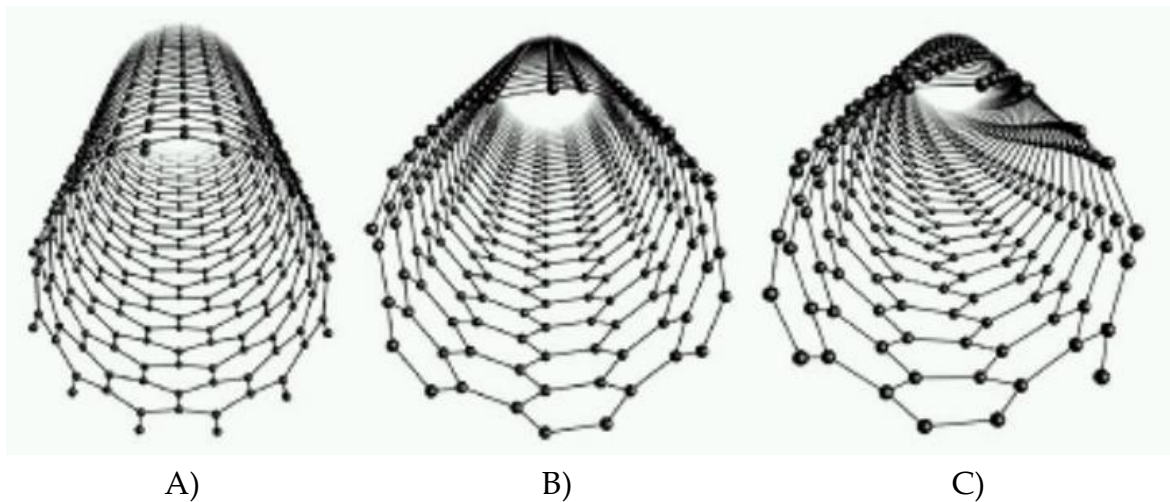


Figura 5.6: esquematización de nanotubos de carbono de una lámina (Charlier et al., 2007). A) nanotubo tipo zigzag, B) nanotubo tipo armchair (sillón), C) nanotubo tipo quiral.

Se ha encontrado que los NTCs poseen propiedades sorprendentes, que ofrecen nuevas capacidades y rendimiento más allá de las que ofrecen los materiales conocidos hasta ahora. Estos atributos excepcionales de los nanotubos, han llevado a los investigadores a imaginar aplicaciones tecnológicas en casi cualquier ámbito, como: dispositivos electrónicos, instrumentos mecánicos, procesos químicos, medicina y biología (Luo & Johnson, 2008).

Las propiedades de los NTCs varían dependiendo de los diferentes tipos de estructura (determinados por el diámetro, la longitud y el ángulo quiral) y la calidad (definida por la

concentración de defectos). En comparación con el acero, el módulo de Young para nanotubos de carbono de pared simple es aproximadamente 8 veces mayor y la resistencia a la tracción es 50 veces mayor. También, la densidad de los NTCs es hasta 6 veces menor que la del acero. Esto presenta una mayor ventaja para la elaboración de materiales estructurales a partir de los NTCs (Koziol et al., 2011).

Así mismo, sus propiedades electrónicas resultan ser bastante peculiares y sobresalientes. Los NTCs pueden comportarse como conductores o semiconductores, lo que los hace aptos para ser utilizados en transistores o circuitos de corriente eléctrica de tamaños nanométricos.

Por ejemplo, los NTCs conductores pueden soportar densidades de corriente por lo menos 1000 veces más que las que soporta el cobre (Harris, 2016). Por otro lado, los NTCs semiconductores tienen una brecha de banda bastante adaptable, que puede ser tan grande como la del silicio hasta ser incluso cero como la de un metal, esto dependiendo del diámetro y la quiralidad de los nanotubos, lo cual, como ya sabemos, se puede modificar a conveniencia.

En general se ha reportado también que los NTCs son estables a temperaturas cercanas a 2800 °C en vacío y 750°C en aire, en comparación con algunos alambres metálicos con un rango entre 600 y 1000°C (See & Harris, 2007). De igual manera, la tasa de transferencia de calor es mucho mejor que en el diamante e incluso el cobre, haciéndolos capaces de soportar circuitos más rápidos que los actuales (Luo & Johnson, 2008).

5.2.1 Método de síntesis

Debido a su relativamente reciente descubrimiento, existen pocas técnicas de síntesis de NTCs, de las cuales, varias de estas resultan poco económicamente viables económicamente y existe poca homogeneidad en las muestras, hablando en términos de dimensiones, quiralidad e impurezas. Las principales técnicas son: la descarga de arco eléctrico, la ablación con láser y la deposición química de vapor (CVD) (Mubarak et al., 2014).

5.2.1.1 Descarga de arco eléctrico

Esta técnica es la más común y de las primeras en ser empleadas para la producción de NTCs. Así, se emplean un par de barras de grafito como electrodos. Este proceso se lleva a cabo en una cámara con un gas inerte, esto con el fin de aumentar la velocidad en que se deposita el carbono para formar los nanotubos. Después el electrodo positivo tiene que acercarse gradualmente al negativo para que puedan chocar con el arco eléctrico.

Debido a la descarga entre los electrodos, éstos se calientan a altas temperaturas y se forma un plasma. La separación óptima entre los electrodos es de 1mm (Ebbesen, 1996) para lograr que el arco eléctrico se establezca. Finalmente, los NTCs se depositan en el electrodo negativo y una vez alcanzada una longitud específica de nanotubos, se corta la corriente y se deja enfriar el sistema (Mubarak et al., 2014).

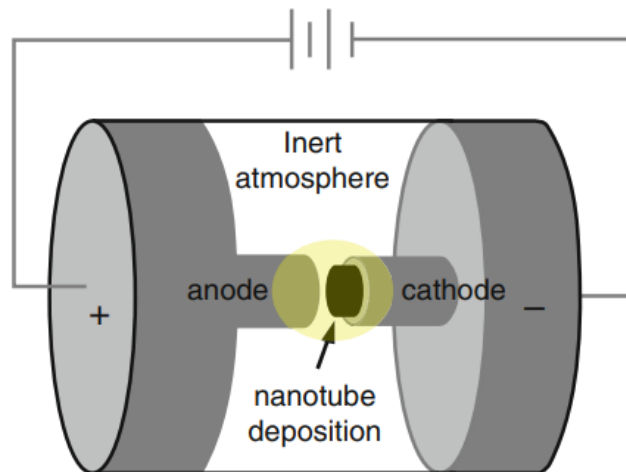


Figura 5.7: Esquema de sistema para la síntesis de NTCs usando la técnica de descarga de arco eléctrico (Koziol et al., 2011).

Para formar SWCNTs, normalmente se le agrega al ánodo un catalizador metálico (Fe, Co, entre otros) y el cátodo es una barra de grafito pura, esto hace que los nanotubos se depositen en forma de hollín (Iijima et al., 1993). Por otro lado, se ha encontrado que un ambiente gaseoso de hidrógeno es bastante favorable para la producción de MWCNTs (Iijima, 1991). La gran desventaja que presenta este método es que la temperatura y la densidad de vapor de carbono no son homogéneas, por lo que el flujo de corriente tampoco lo es, haciendo que las impurezas se hagan presentes en las superficies de los NTCs (Mubarak et al., 2014).

5.2.1.2 Ablación láser

Esta técnica, similar a la descarga de arco eléctrico, consiste en vaporizar carbono de una pieza de grafito por medio de pulsos láser a alta temperatura en un medio inerte, para luego ser depositado en un sustrato.

Se ha encontrado que la calidad de los nanotubos aumenta con temperaturas altas, siendo 1200°C la temperatura óptima (Mubarak et al., 2014); además, se requiere de un catalizador metálico (de transición) si lo que se busca es la formación de SWCNTs, de lo cual también depende el grado de conversión de la reacción (T.Guo et al., 1995).

La ablación láser presenta muchas ventajas, como son: producción de SWCNTs de alta calidad, control de diámetro y poca presencia de impurezas. De igual manera la temperatura y el catalizador metálico tiene influencia sobre el diámetro de los tubos (Bandow et al., 1998).

Por otro lado, al igual que la descarga de arco eléctrico, se emplea una gran cantidad de energía, lo cual es poco viable económicamente para una producción a gran escala. Además, a pesar de que se logra obtener nanotubos de gran calidad, estos se encuentran mezclados con catalizadores y restos no deseados de carbono, obligando a que se lleve a cabo un tratamiento de refinación, lo cual resulta ser costoso y difícil (Mubarak et al., 2014).

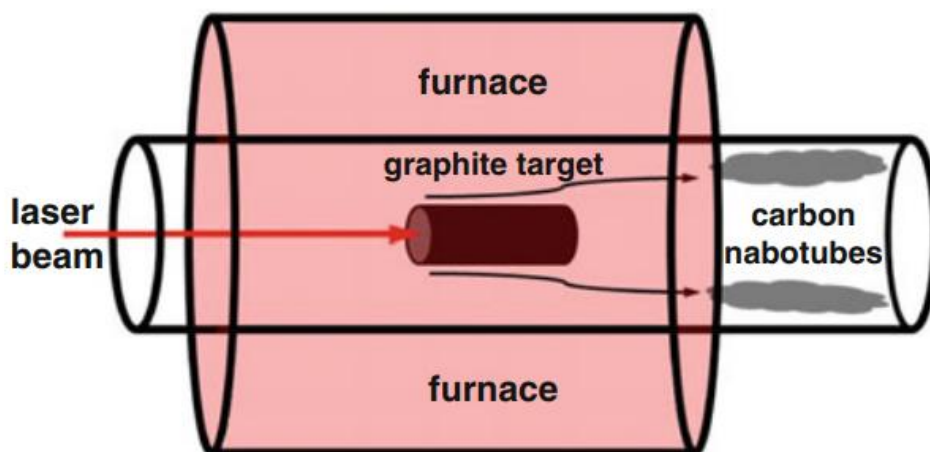


Figura 5.8: Esquema de sistema para la síntesis de NTCs usando la técnica de ablación láser (Koziol et al., 2011).

1.2.1.3 Deposición química de vapor

Este método consiste en la pirólisis de hidrocarburos (metano, etileno, benceno, acetileno, entre otros) a través de una corriente gaseosa que pasa por un horno, donde se deposita sobre la superficie de un sustrato, que a la vez puede ser un catalizador metálico (de transición), como, por ejemplo; níquel, cobalto o hierro (Endo et al., 1993), dicho catalizador puede ser sólido, líquido o gaseoso y colocarse dentro del horno o ser alimentado continuamente desde el exterior (Koziol et al., 2011).

Aquí, los átomos de carbono descompuestos del hidrocarburo se disuelven en las nanopartículas del metal hasta la sobresaturación, donde comienza la precipitación del carbono en forma de un domo al inicio, para después extenderse en forma tubular. Las temperaturas empleadas dentro del horno van desde los 500 hasta los 1200 °C (Popov, 2004).

La versatilidad de este método permite sintetizar una gran variedad de formas de nanotubos, ya sean rectos o enredados, en películas delgadas o gruesas, ofreciendo a la vez un gran control sobre su crecimiento. También, se encontró que a temperaturas entre 600 y 900 °C se obtienen MWCNTs y a temperaturas entre 900 y 1200 °C se logran obtener SWCNTs (Flahaut et al., 1999). Por otro lado, hay una relación entre el tamaño de partículas del catalizador y el diámetro de los tubos, por lo que se puede tener un control sobre esta variable (Ago, 2000).

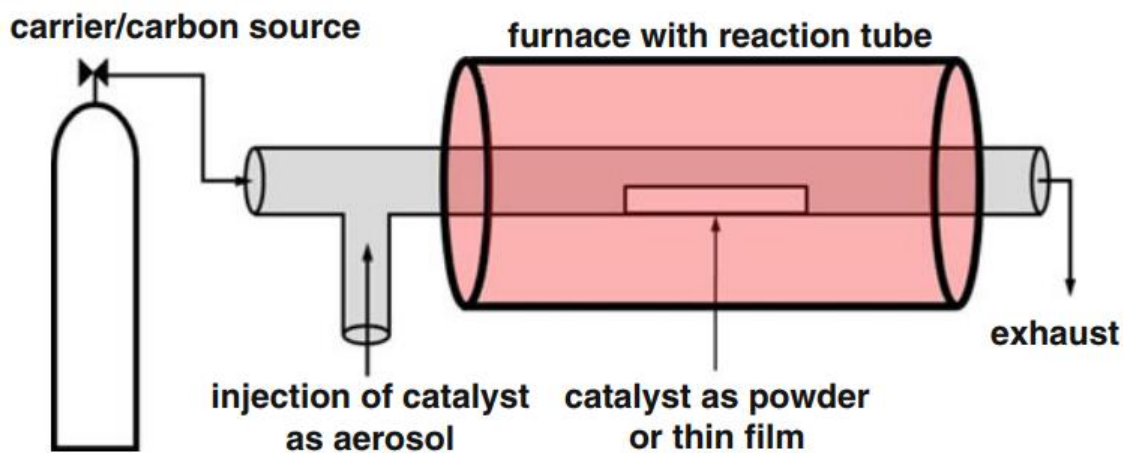


Figura 5.9: Esquema de sistema para la síntesis de NTCs usando la técnica de deposición química de vapor (Koziol et al., 2011).

6.1 Síntesis de los materiales

6.1.1 Síntesis de las ZIFs

Se sintetizaron dos tipos de ZIFs (ZIF-8 y ZIF-67) con diferentes metales: Fe, Co y Ni. Las ZIFs fueron sintetizadas por el método solvotermal/hidrotermal publicado en la literatura.

La síntesis de la ZIF-8 se basó en el procedimiento publicado por Pan y colaboradores (Pan et al., 2011). Así, la relación molar de los reactivos requeridos fue, ion metálico: 2-metilimidazol: H_2O = 1:70 :1238, por lo que las cantidades (masa) que se usaron se muestran en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1: cantidades másicas de reactivos y solvente utilizadas para la síntesis de la ZIF-8 con distintos iones metálicos.

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2-metilimidazol	H_2O
1.1446 g	22.7 g	88 g
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	2-metilimidazol	H_2O
1.5889	22.7 g	88 g
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2-metilimidazol	H_2O
1.1436 g	22.7 g	88 g

En primer lugar, se disolvió la cantidad de nitrato de cada metal señalada en la tabla 6.1 en 8g de agua desionizada, mientras que el 2-metilimidazol fue disuelto en los 80g de agua desionizada restante. Después, ambas soluciones fueron mezcladas y colocadas en un baño de ultrasonido por 30 minutos a temperatura ambiente. Enseguida, el material obtenido se lavó y filtró con agua desionizada por tres ocasiones. Finalmente, el producto fue secado a 75°C durante 24 horas.

Por otro lado, la síntesis de la ZIF-67 se basó principalmente en el procedimiento publicado por Zhao y colaboradores (Zhao et al., 2017). Tomando en cuenta las cantidades másicas señaladas en dicha literatura, se obtuvo un equivalente molar, para así, determinar las cantidades másicas de cada uno de los reactivos (Tabla 6.2):

Tabla 6.2: cantidades másicas de reactivos y solvente utilizadas para la síntesis de la ZIF-67 con distintos iones metálicos.

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2-metilimidazol	Metanol
1.0920 g	1.232 g	15 mL
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	2-metilimidazol	Metanol
1.5131	1.232 g	15 mL
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2-metilimidazol	Metanol
1.0891 g	1.232 g	15 mL

Primero, el nitrato de cada metal y el 2-metilimidazol fueron disueltos en 7.5 mL de metanol cada uno, después, ambas soluciones se mezclaron y se depositaron en una botella de teflón. Inmediatamente después, la solución anterior se sometió a baño de ultrasonido por 30 minutos. Posteriormente, la solución fue colocada en la parrilla a 120°C por 24 horas. A continuación, el producto obtenido se lavó y filtro con metanol por tres veces. Por último, el material se secó a 75°C por 24 horas.

6.1.2 Síntesis de los NTCs

Los NTCs serán sintetizados mediante el método CVD (Koziol et al., 2011). Así, se pesaron 300 mg de cada ZIF sintetizado y se colocaron en una navicilla de cuarzo, la cual se colocó en un tubo de cuarzo, para después ser situado en un horno tubular, en el que posteriormente se le hicieron pasar las mezclas de gases de acuerdo a las siguientes etapas:

1. Pretratamiento: 110 mL/min de N_2 a 400 °C por 1.05 horas.
2. Reducción: 110 mL/min de una mezcla de H_2/N_2 (8 % volumen) a 600 °C por 4.5 horas.
3. Crecimiento: 110 mL/min de una mezcla de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2$ (5% volumen) a 700 °C por 3 horas.

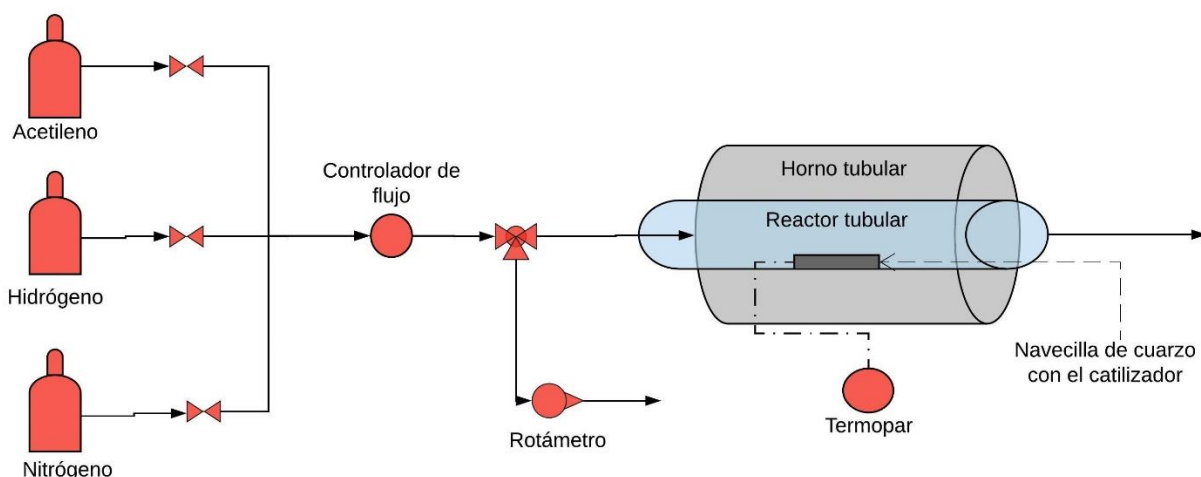


Figura 6.1: Esquema general del sistema de reacción montado para la síntesis de los NTCs.

6.1.3 Purificación de los NTCs

Después de ser sintetizados los NTCs, se recolectaron y fueron lavados en una mezcla de ácidos concentrados de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ con una relación molar de 3:1. Así, se adicionaron 20 mL de la mezcla de ácidos a los NTCs recolectados; enseguida, la mezcla fue calentada a 80°C con agitación por 24 horas. Posteriormente, se adicionó un litro de agua desionizada y el producto fue filtrado a vacío. Por último, los NTCs fueron secados a 75°C por 24 horas.

6.2 Caracterización de los materiales

6.2.1 Difracción de rayos-X

Con el fin de conocer la estructura de los materiales, todas las muestras se analizaron mediante el uso de la técnica de difracción de rayos-X de polvos. El difractómetro utilizado fue un equipo de la marca Philips, modelo X'Pert Pro, con tubo de rayos-X estacionario y sistema de doble goniómetro para enfoque de punto (mediciones de textura) y línea (difracción general y análisis de fases).

Las mediciones tuvieron una duración de 15 minutos. Los patrones de difracción generados se registraron desde 5° hasta 50° en 2-Theta, empleando la geometría de Bragg-Brentano.

6.2.2 Espectroscopia FTIR

La espectroscopía FTIR (Fourier transform infrared) es una técnica analítica que cubre una extensa escala de aplicaciones químicas, principalmente para compuestos orgánicos.

La técnica FTIR consiste en hacer pasar radiación infrarroja a través de una muestra, una parte de la radiación es absorbida por la muestra y la radiación restante se transmite. El detector recibe dicha radiación y la convierte en un espectro que representa una "huella digital" molecular de la muestra (Bradley, 2018).

Los análisis se llevaron a cabo en un intervalo espectral de 40000 a 400 cm^{-1} en un equipo de la marca ThermoNicolet modelo 700. El método que se utilizó fue el de pastilla con KBr como dispersante.

6.2.3 Espectroscopia Raman

La dispersión Raman se produce cuando la luz interacciona con las vibraciones moleculares. De esta manera, hay cambios de energía entre el haz de luz monocromático y las vibraciones moleculares del material.

La espectroscopia Raman tiene la ventaja de que puede diferenciar estructuras químicas, incluso si están hechas por los mismos átomos, pero con estructuras distintas. Otra ventaja muy importante que tiene es que no se necesita preparar la muestra previamente y el análisis tampoco es destructivo (Renishaw Corporation, 2018).

Las mediciones se llevaron a cabo en un intervalo de desplazamiento Raman de 0 a 2750 cm^{-1} en un equipo de la marca Renishaw, modelo InVia, utilizando el láser verde (532 nm) y una potencia de 1%.

6.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido

En el microscopio electrónico de barrido se hace incidir un haz de electrones acelerados en un campo eléctrico. El voltaje requerido para acelerar los electrones varía de acuerdo a la muestra a analizar, generalmente se utilizan voltajes bajos (50 V) para muestras sensibles como materiales biológicos, mientras que se usan voltajes más altos (hasta 30 kV) para muestras más resistentes como los cristales. De esta manera, se producen diversas interacciones entre los electrones del haz y los átomos de la muestra, por ejemplo, algunos electrones rebotan y algunos otros pierden energía y liberan electrones secundarios (Inkson, 2016).

Las principales ventajas de la microscopía electrónica es la alta resolución que se puede obtener, un alto rango de aumento que permite la caracterización de microestructuras y señales generadas por electrones debidas a interacciones de estos con los átomos de las muestras, las cuales pueden arrojan información sobre la forma estructural y composición química del material (Inkson, 2016).

Las micrografías de muestras fueron generadas por lentes de inmersión (inLens), técnica que consiste en someter a la muestra a un campo magnético, lo cual permite que un detector en la lente recolecte los electrones secundarios con alta eficiencia. También se generaron micrografías por barrido de electrones con un detector de electrones convencional.

Para obtener las imágenes SEM se utilizó un equipo SUPRA 55 PV, Carl Zeiss con detector de electrones secundarios (2.0 kV) con un intervalo de 5 a 50 mil aumentos para obtener imágenes a una escala nanométrica.

6.2.5 Fisisorción de N₂ y H₂

La fisisorción de gases es una técnica muy útil para la determinación de áreas específicas, distribución de la dimensión y volumen de poros de los materiales. A partir de esta técnica de caracterización se obtienen isotermas que representan la relación entre la cantidad de gas fisisorbido en un material y la presión relativa del mismo gas a una temperatura constante (Pichardo, 2016).

Las isothermas de adsorción de nitrógeno e hidrógeno se realizaron en un equipo de la marca BelJapan y modelo Belsorp-Max a 77K. Previó al análisis, las muestras fueron pretratadas a 150°C por 16 horas en flujo de nitrógeno.

7.1 ZIFs

7.1.1 Difracción de rayos-X

En la figura 7.1 se muestran los patrones de difracción del ZIF-8(Co) y ZIF-67(Co). Ambos patrones de difracción muestran picos en $2\theta = 7.7^\circ, 10.6^\circ, 13.0^\circ, 16.7^\circ, 18.3^\circ, 24.8^\circ, 26.9^\circ$ y 29.8° , correspondientes a una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo con grupo espacial $\sqrt{43}m$ y parámetro de red $17.025 \text{ \AA}$ (Şahin et al., 2018).

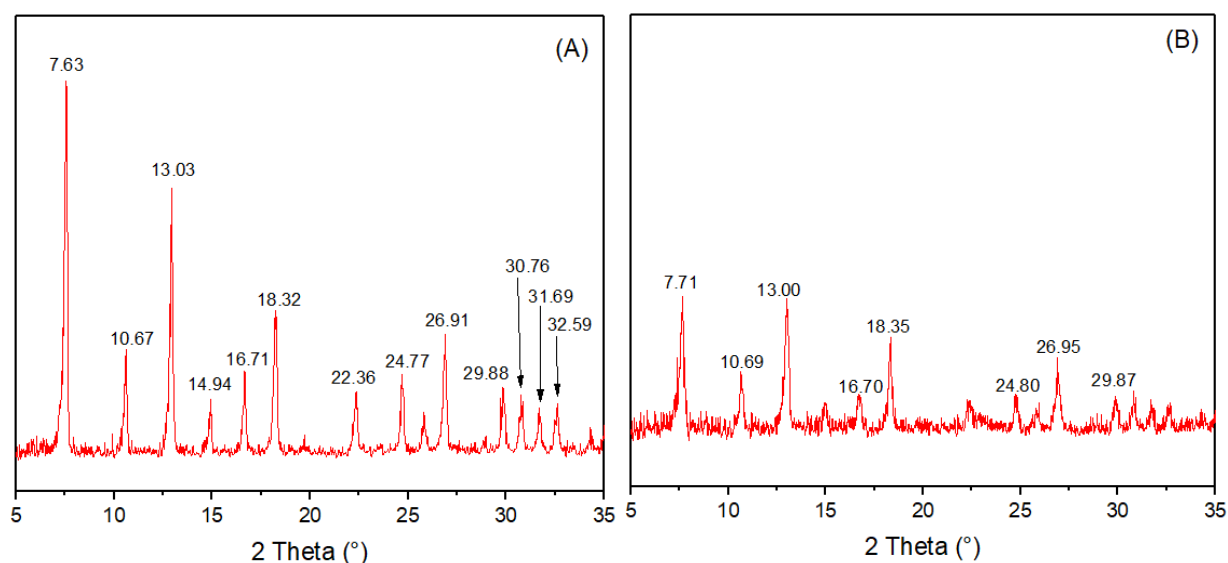


Figura 7.1 Patrones de difracción de rayos-X de la ZIF-8 (Co) (A) y ZIF-67 (Co) (B).

En la figura 7.2 se muestran los patrones de difracción del ZIF-8(Fe) y ZIF-67(Fe). Ambos patrones de difracción muestran picos a diferentes posiciones de 2θ . Los picos característicos del ZIF-8 y ZIF-67 no se observaron debido a que la gran cantidad de óxido de hierro formado causa el colapso de la estructura.

Así, con concentraciones bajas de hierro, el ion Fe^{2+} se enlaza fácilmente al ligando orgánico debido a sus características similares al Zn^{2+} o a Co^{2+} ; sin embargo, en altas cantidades de

hierro, el estado de oxidación dominante es Fe^{3+} , lo que hace que se forme fácilmente Fe_2O_3 (Mai Thi Thanh, 2018).

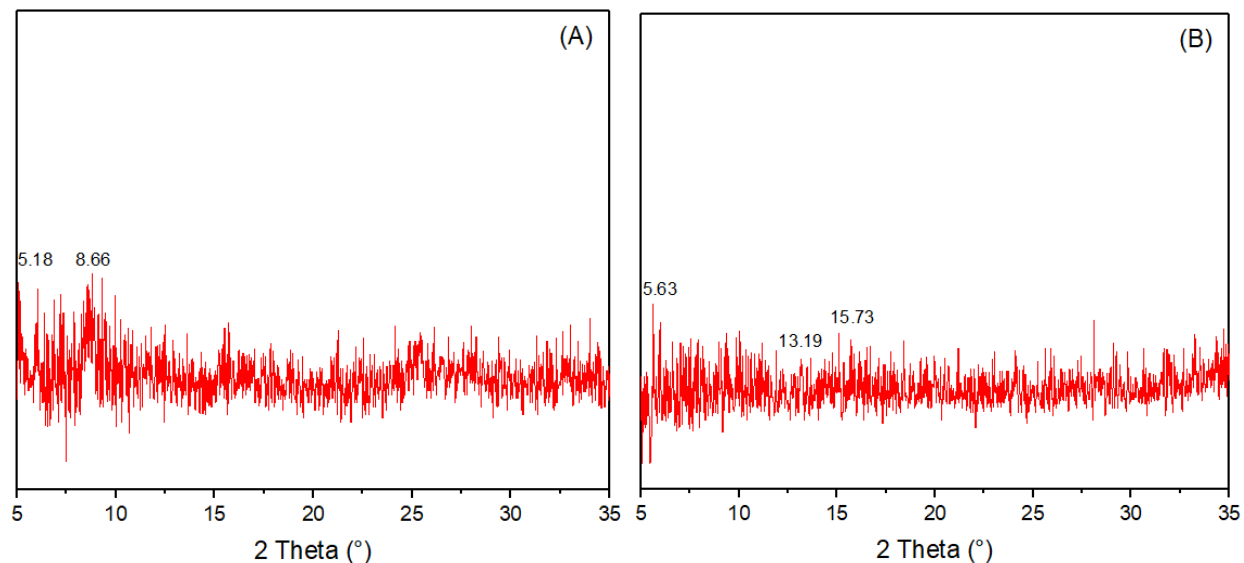


Figura 7.2: Patrones de difracción de rayos-X de la ZIF-8 (Fe) (A) y ZIF-67 (Fe) (B).

En la figura 7.3 se muestran los patrones de difracción del ZIF-8(Ni) y ZIF-67(Ni). Ambos patrones de difracción muestran picos en $2\theta = 5.6^\circ$, 14.2° , 21.8° , 27° y 31° . Dichos patrones, no se han reportado con anterioridad en la literatura. Pese a esto, los picos agudos del patrón de difracción del ZIF-67 (Ni) son muestra de una alta cristalinidad del material (Jiani Qin, 2017).

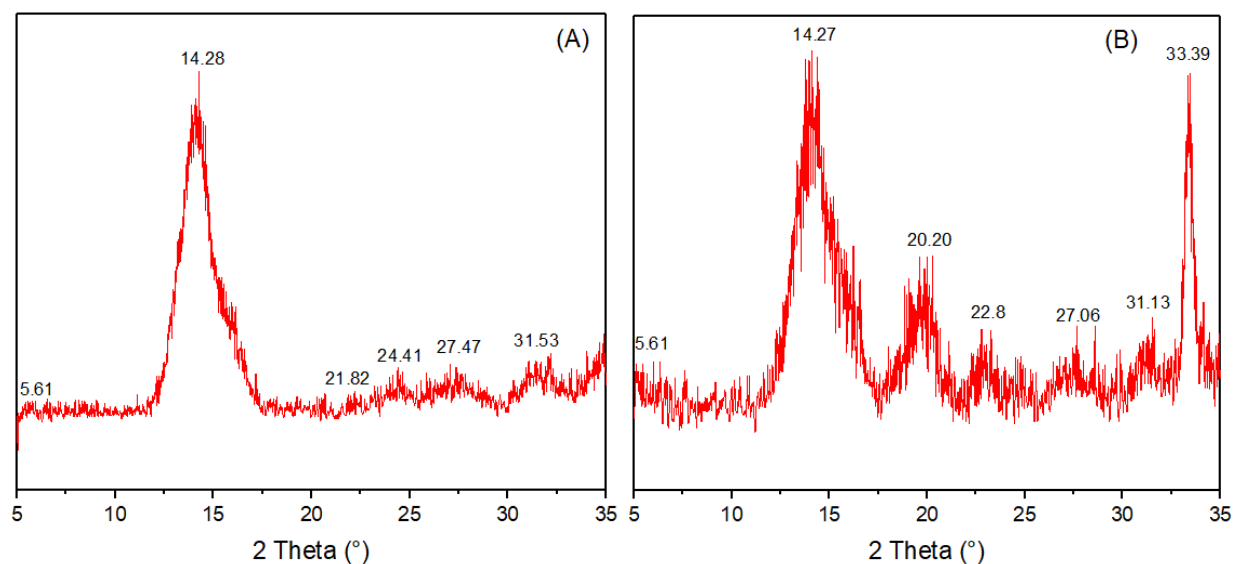


Figura 7.3: Patrones de difracción de rayos-X de la ZIF-8 (Ni) (A) y ZIF-67 (Ni) (B).

7.1.2 Espectroscopia FTIR

En la Figura 7.4 se muestran los espectros FTIR de las muestras del ZIF-8(Co) y ZIF-67 (Co). En ambos espectros se observan principalmente las bandas relacionadas a los grupos vibracionales correspondientes al ligando orgánico (2-metilimidazol) que componen los ZIFs.

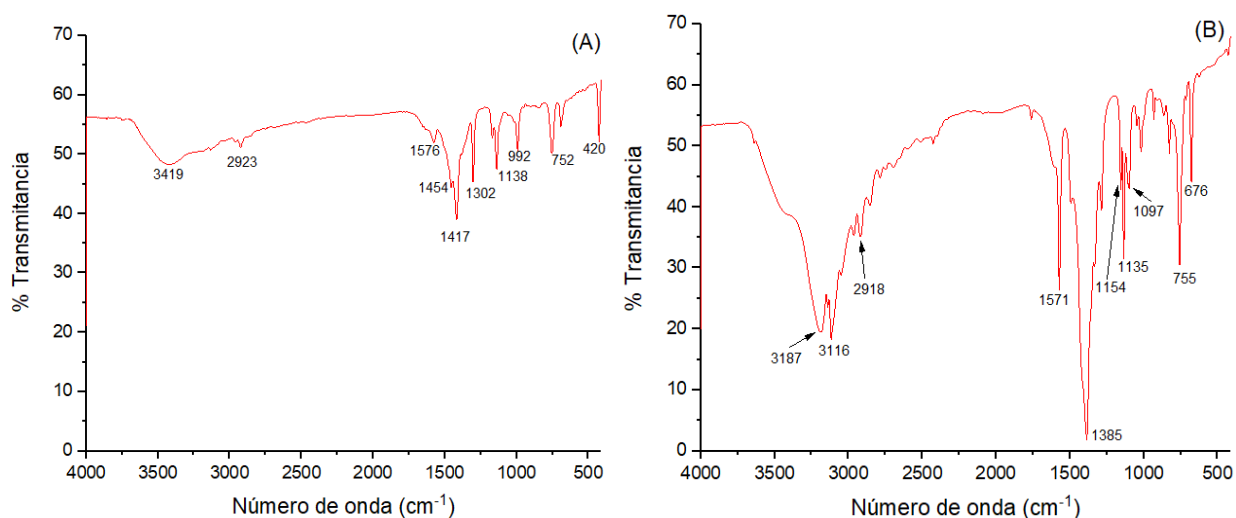


Figura 7.4: Espectros FTIR de los materiales: A) ZIF-8(Co) y B) ZIF-67 (Co).

Las señales obtenidas entre 600 y 1500 cm^{-1} en ambos espectros FTIR se deben al estiramiento y flexión del grupo imidazol. El pico cercano a 1500 cm^{-1} es debido a un estiramiento del enlace C-N y los picos entre 3200 y 2900 cm^{-1} se deben a estiramientos del enlace C-H del grupo metilo alifático y el anillo aromático del 2-metilimidazol (Khana et al., 2018).

La figura 7.5 A) muestra el espectro FTIR del ZIF-8 (Fe). La señal ancha entre 3500 y 3250 cm^{-1} indica la presencia de H_2O , alcoholes o aminas. La señal entre 1700 y 1500 cm^{-1} indica una flexión de tijera, que se da en aromáticos (imidazol); además, la señal intensa entre 1500 y 1300 cm^{-1} se debe a vibraciones de alargamiento del enlace C-N en el compuesto 2-metilimidazol, mientras que la señal entre 500 y 450 cm^{-1} es debida a vibraciones de estiramiento del enlace Fe-O, correspondiente al compuesto Fe_2O_4 (Weihua Guan, 2017).

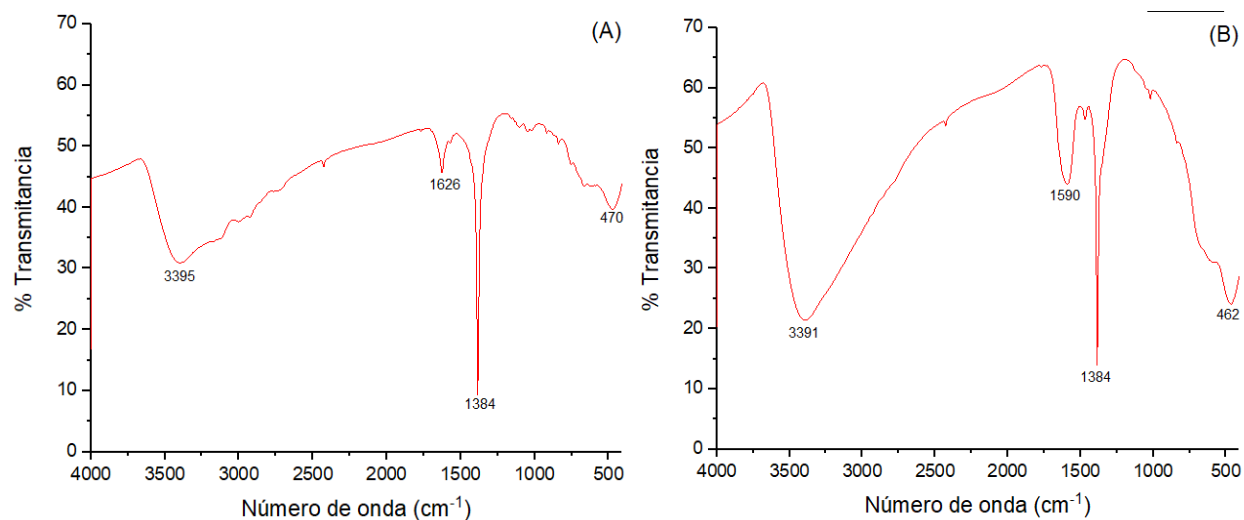


Figura 7.5: Espectros FTIR de los materiales: A) ZIF-8(Fe) y B) ZIF-67 (Fe).

La figura 7.5 B) muestra el espectro FTIR del ZIF-67 (Fe). Se logra apreciar una banda ancha entre 3500 y 3250 cm^{-1} que indica la presencia de H_2O , alcoholes o aminas. La señal entre 1700 y 1500 cm^{-1} indica una vibración de flexión de tijera, que se da tanto en aminas alifáticas como en aromáticos, en este caso, asociada a un aromático perteneciente al grupo imidazol. La señal intensa entre 1500 y 1300 cm^{-1} se debe a vibraciones del enlace C-N en el compuesto 2-metilimidazol, mientras que la señal entre 500 y 450 cm^{-1} es debida a vibraciones de alargamiento del enlace Fe-O correspondiente al compuesto Fe_2O_4 (Weihua Guan, 2017).

En la figura 7.6 A) se puede observar el espectro FTIR del ZIF-8(Ni), donde se muestra una señal intensa y ancha en 3424 cm^{-1} que indica vibraciones de alargamiento del enlace N-H. Mientras la señal en 2921 cm^{-1} indica estiramientos de enlaces C-H, ambas señales atribuibles al anillo de imidazol y al grupo metilo presentes en el ligando orgánico. Las señales en 1500 a 1300 cm^{-1} corresponden a vibraciones correspondientes al grupo imidazol.

La señal intensa en 1150 se atribuye a una flexión en el plano del anillo. Finalmente, la señales entre 900 y 600 cm^{-1} indican flexiones sp^2 del enlace C-H en 2-metilimidazol, la señal en 473 cm^{-1} corresponde la vibración de Ni-N (Kaura et al., 2017).

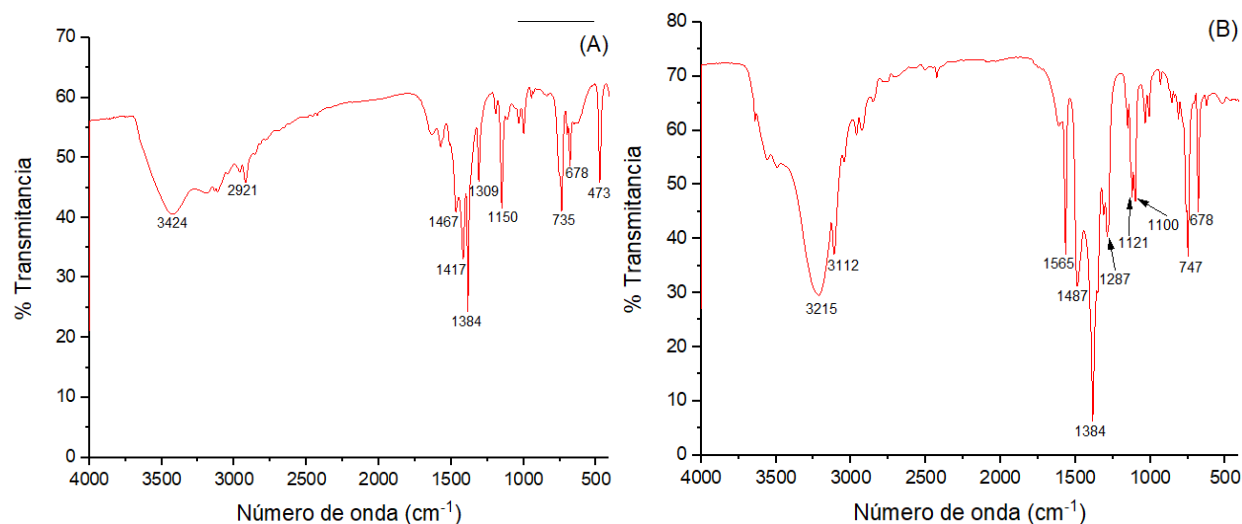


Figura 7.6: Espectros FTIR de los materiales: A) ZIF-8(Ni) y B) ZIF-67 (Ni).

En la figura 7.6 B) se puede observar el espectro FTIR del ZIF-66(Ni), donde se muestra una señal intensa y ancha en 325 cm⁻¹ que indica un estiramiento del enlace N-H. La señal en 2921 cm⁻¹ indica estiramientos de enlaces C-H, ambas señales atribuibles al anillo de imidazol y al grupo metilo presentes en el ligando orgánico. Las señales en 1600 a 1300 cm⁻¹ corresponden al estiramiento completo del grupo imidazol. La señal intensa en 1100 se atribuye a una flexión en el plano del anillo. Finalmente, las señales entre 900 y 600 cm⁻¹ indican flexiones sp² del enlace C-H en 2-metilimidazol.

7.1.3 Espectroscopia Raman

La Figura 7.7 A) muestra el espectro Raman de la muestra ZIF-8(Co) con vibraciones de baja frecuencia, las cercanas a 100 cm⁻¹ se deben a los átomos pesados (N, C y Co) y a vibraciones de la estructura cristalina. Las vibraciones cercanas a 500 cm⁻¹ se asocian a enlaces débiles de los grupos N-Co, mientras que las vibraciones entre 1000 y 1250 cm⁻¹ representan enlaces débiles C-C y estiramientos del anillo de imidazol, las vibraciones en 1455 cm⁻¹ se debe a flexiones del grupo metilo (Sawangphruk et al., 2015).

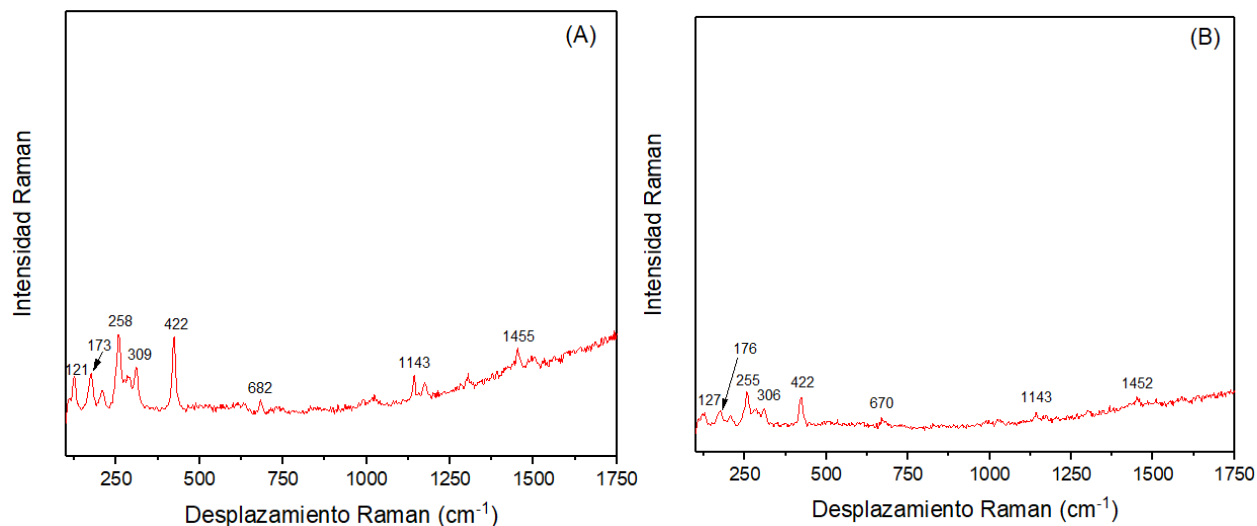


Figura 7.7: Espectros Raman de las muestras: A) ZIF-8(Co) y B) ZIF-67 (Co).

En la Figura 7.7 B) se puede observar el espectro Raman de la muestra ZIF-67 (Co). Las bandas que se observan en el rango de 100 a 500 cm^{-1} se deben a vibraciones de la red cristalina o a la presencia de átomos pesados (N, C y Co). Las bandas cercanas a los 500 cm^{-1} se deben a la presencia de enlaces débiles N-Co. Las vibraciones de baja intensidad entre 1000 y 1250 cm^{-1} indican enlaces débiles C-C, mientras que las vibraciones en 1452 cm^{-1} se deben a flexiones del grupo metilo.

En el espectro Raman de la muestra ZIF-8(Ni) mostrado en la Figura 7.8 A) se observan vibraciones de baja frecuencia entre 100 y 350 cm^{-1} por la presencia de átomos pesados (N, C, Ni) y por vibraciones de la red cristalina. Las vibraciones entre 500 y 750 cm^{-1} son debidas a enlaces débiles entre átomos de N-Ni. Los enlaces débiles C-C del grupo metilo presentan vibraciones a frecuencias entre 1000 y 1250 cm^{-1} . Las vibraciones de alta intensidad en torno a los 1500 cm^{-1} , son debidas a enlaces fuertes C=C y C=N presentes en el grupo imidazol.

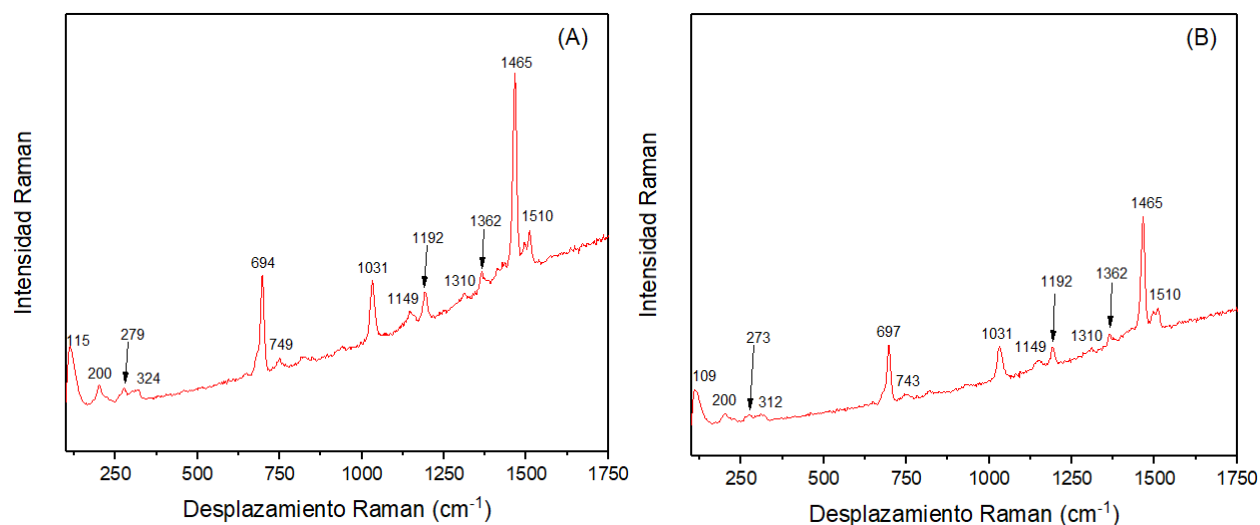


Figura 7.8: Espectros Raman de las muestras: A) ZIF-8(Ni) y B) ZIF-67 (Ni).

En la Figura 7.8 B) se muestra el espectro de la muestra ZIF-67 (Ni), donde se pueden observar vibraciones de baja frecuencia entre 100 y 350 cm^{-1} que se originan debido a la presencia de átomos pesados (Ni) o a las vibraciones de toda una red cristalina. Las vibraciones de mediana intensidad alrededor de los 600 cm^{-1} surgen debido a enlaces débiles entre átomos pesados (N-Ni). Además, las vibraciones entre 1000 y 1250 cm^{-1} son debidas a la presencia de enlaces C-C del grupo metilo. Finalmente, las vibraciones de alta frecuencia en torno a los 1500 cm^{-1} son debidas a la presencia de enlaces fuertes C=C presentes en el anillo del grupo imidazol.

7.2 NTCs

7.2.1 Difracción de rayos-X

En la Figura 7.9 se muestran los patrones de difracción de rayos-X de las muestras NTCs-ZIF-8(Co) y NTCs-ZIF-67(Co). En ambos patrones de difracción se observa un pico en $2\theta = 26.10^\circ$ correspondiente al grafito (JCPDS: 75-1621). Además, se observa en la muestra NTCs-ZIF-8(Co) un pico en $2\theta = 44^\circ$ característico de Co metálico (JCPDS: 15-0806).

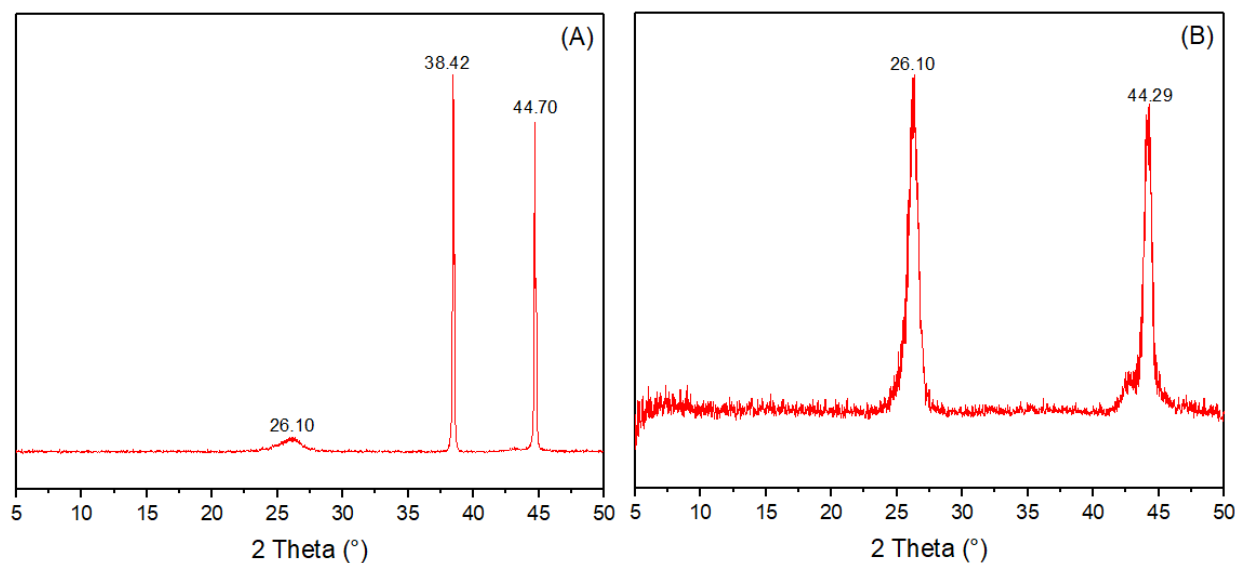


Figura 7.9: Patrones de difracción las muestras NTCs-ZIF-8(Co) y NTCs-ZIF-67(Co) purificadas.

Para el caso de los patrones de difracción de rayos-X de los materiales NTCs-ZIF-8(Fe) y NTCs-ZIF-67(Fe) mostrados en la Figura 7.9, se observa un pico intenso en $2\theta = 26.05^\circ$ correspondiente al grafito, así como también picos correspondientes al Fe metálico y carburo de hierro (FeC_3) en el rango de $2\theta = 30-50^\circ$. Este último se forma por la interacción entre el carbono amorfo y el Fe metálico.

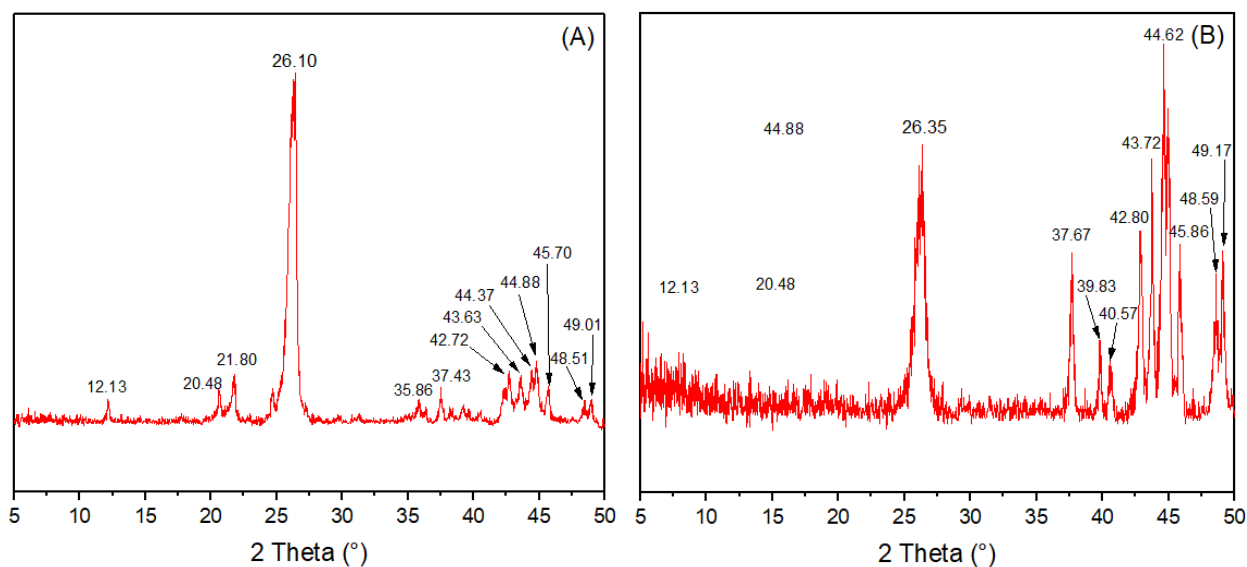


Figura 7.10: Patrones de difracción de los NTCs sintetizados con el Fe: A) ZIF-8 (Fe) y ZIF-67 (Fe).

Los patrones de difracción de las muestras NTCs-ZIF-8(Ni) y NTCs-ZIF-67(Ni) se muestran en la Figura 7.11. En ambos difractogramas se observa el pico correspondiente al grafito ($2\theta = 26.05^\circ$); así como, también un pico en $2\theta = 44.44^\circ$ característico de Ni metálico con estructura cúbica (JCPDS: 4-0850).

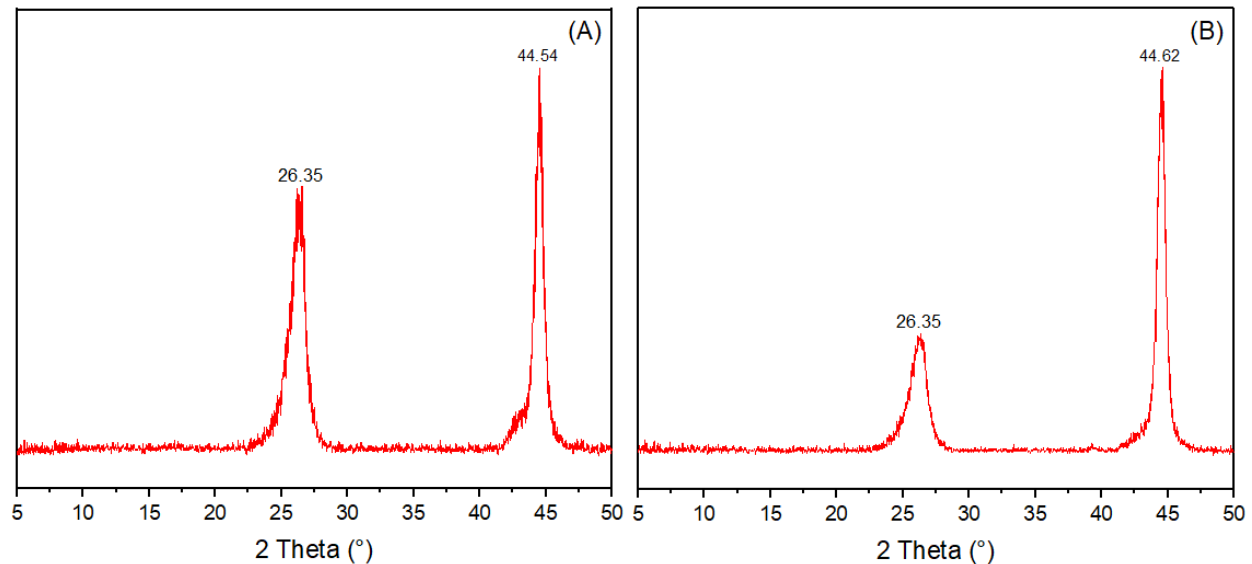


Figura 7.11: Patrones de difracción de los NTCs sintetizados con el Ni: A) ZIF-8 (Ni) y ZIF-67 (Ni).

7.2.2 Espectroscopia Raman

En la figura 7.12 se muestran los espectros Raman de los NTCs con ZIF-8 (Co) y ZIF-67(Co). Se pueden observar vibraciones de alta intensidad en 1344 y 1569 cm^{-1} que corresponden a la banda D (defecto, banda que se origina a partir de los defectos estructurales del NTC) y la banda G (Grafito, esta debida a las vibraciones planas de los átomos del carbono dentro de la estructura hexagonal), respectivamente (Eklund, 1995). Así, también la banda G' (sobretono D, banda inducida por la banda D) corresponde a la vibración intensa en 2681 cm^{-1} . Dichas bandas son características de los NTCs del tipo MWCNTs (Gan, 2014).

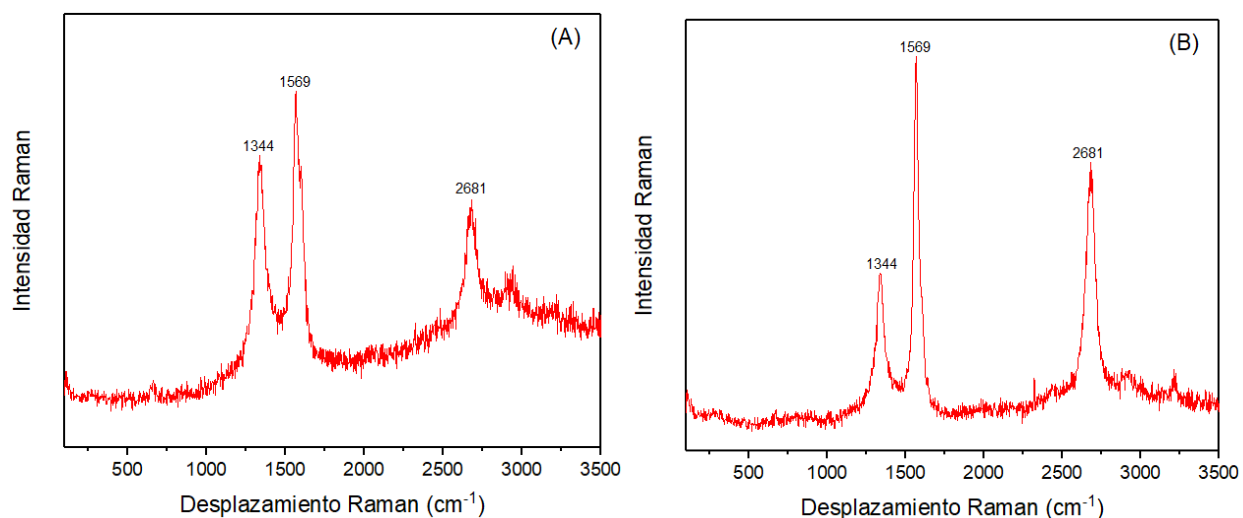


Figura 7.12: Espectros Raman de los NTCs sintetizados con el Co: A) ZIF-8 (Co) y B) ZIF-67 (Co).

En la figura 7.13 se muestran los espectros Raman de los NTCs con ZIF-8 (Fe) y ZIF-67(Fe). Se pueden observar vibraciones de alta intensidad en 1344 y 1569 cm⁻¹ que corresponden a la banda D (defecto) y la banda G (Grafito), respectivamente. Así, también la banda G' (sobretono D) corresponde a la vibración intensa en 2681 cm⁻¹. Dichas bandas son características de los NTCs del tipo MWCNTs.

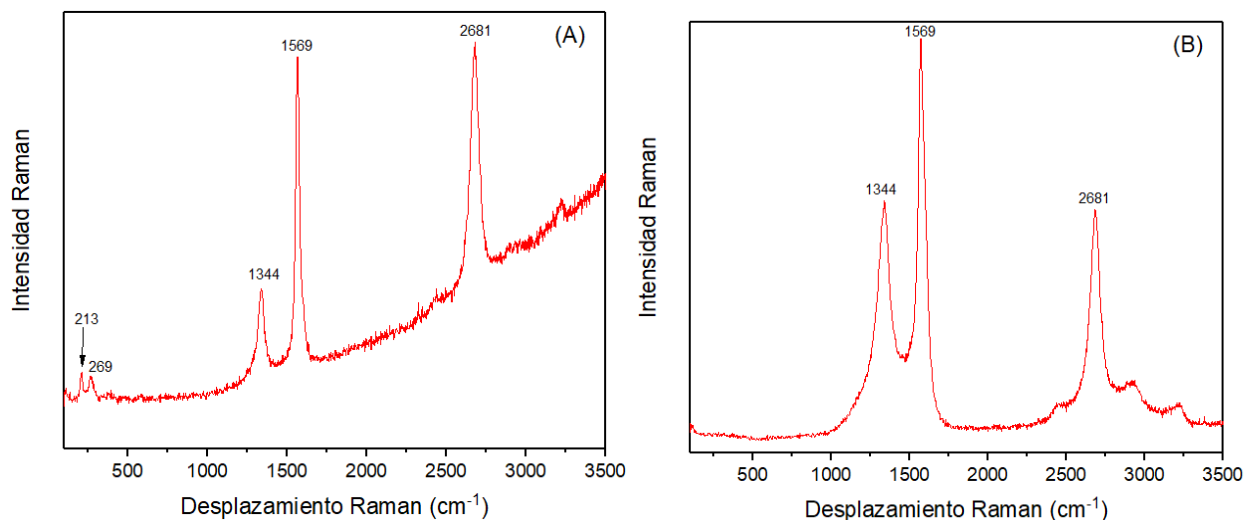


Figura 7.13: Espectros Raman de los NTCs sintetizados con el Fe: A) ZIF-8 (Fe) y B) ZIF-67 (Fe).

Adicionalmente, el modo de respiración radial (RBM, por sus siglas en inglés), correspondiente a la expansión-contracción radial de nanotubos de una sola pared. La zona RBM depende entonces, del diámetro del nanotubo, el rango típico está entre 100 y 350 cm^{-1} . Así, en la figura 7.13 A) se observan vibraciones de baja frecuencia en 213 y 269 cm^{-1} , correspondientes a la zona RBM, por lo que se deduce que los NTCs con ZIF-8(Fe) son SWCNTs (Fantini et al., 2004).

En la figura 7.14 se muestran los espectros Raman de los NTCs con ZIF-8(Ni) y ZIF-67(Ni). Se pueden observar vibraciones de alta intensidad en 1344 y 1569 cm^{-1} que corresponden a la banda D (defecto) y a la banda G (Grafito), respectivamente. Así, también la banda G' (sobretono D) corresponde a la vibración intensa en 2681 cm^{-1} . Dichas bandas son características de los NTCs de MWCNTs.

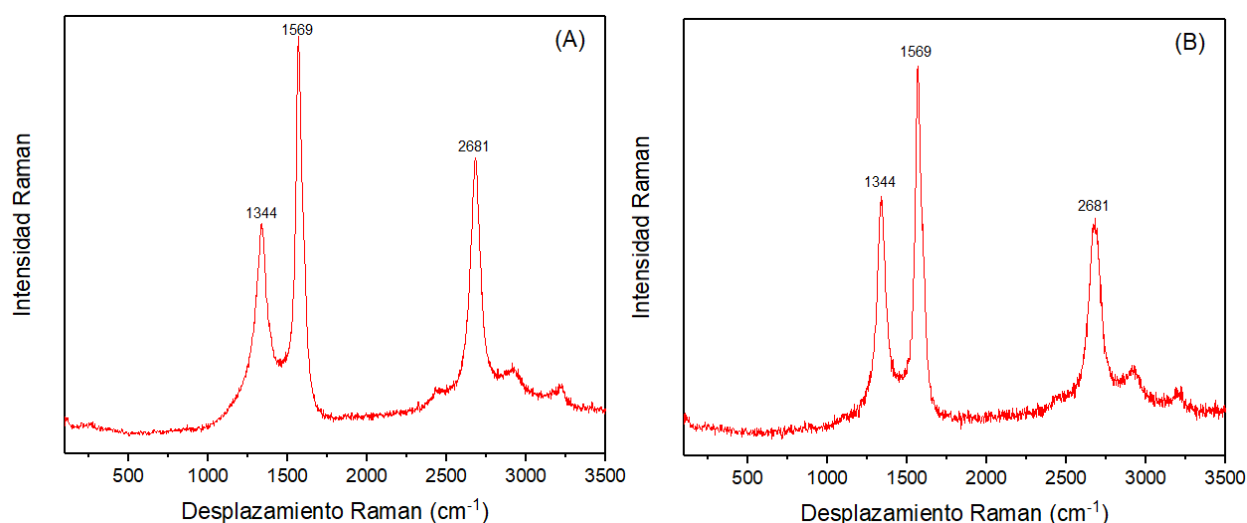


Figura 7.14: Espectros Raman de los NTCs sintetizados con el Ni: A) ZIF-8(Ni) y B) ZIF-67(Ni).

7.2.3 Espectroscopia FTIR

En los espectros FTIR de la figura 7.15 se observa una señal débil en 3438 cm^{-1} que indica vibraciones de los enlaces O-H, pertenecientes a moléculas de agua presentes en la muestra. Las señales entre 1650 y 1300 cm^{-1} indican estiramientos de enlace C-C, correspondientes al carbono amorfo, debido a que el espectro FTIR de los NTCs puros no presenta picos (Van, 2015).

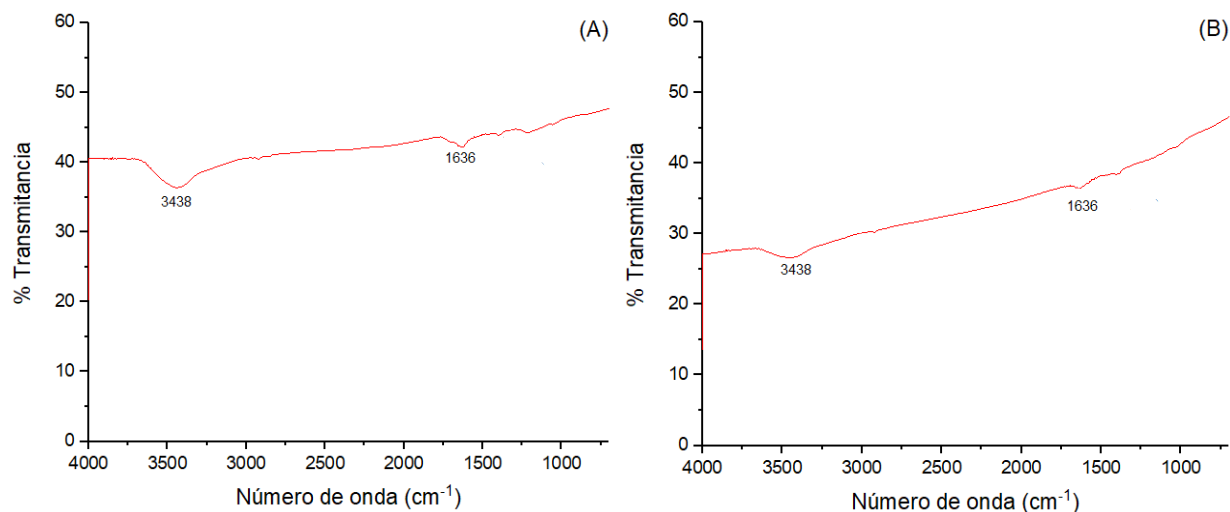


Figura 7.15: Espectros FTIR de los NTCs sintetizados con el A) ZIF-8(Co) y B) ZIF-67(Co).

En los espectros FTIR de la figura 7.16 se muestran los espectros FTIR de los NTCs sintetizados con ZIF-8(Fe) y ZIF-67(Fe). Se observa una señal débil en 3438 cm⁻¹ que indica estiramientos en enlaces O-H, pertenecientes a moléculas de agua presentes en la muestra. Las señales entre 1650 y 1350 cm⁻¹ indican estiramientos de enlace C-C, correspondientes al carbono amorfo, debido a que el espectro FTIR de los NTCs puros no presenta picos.

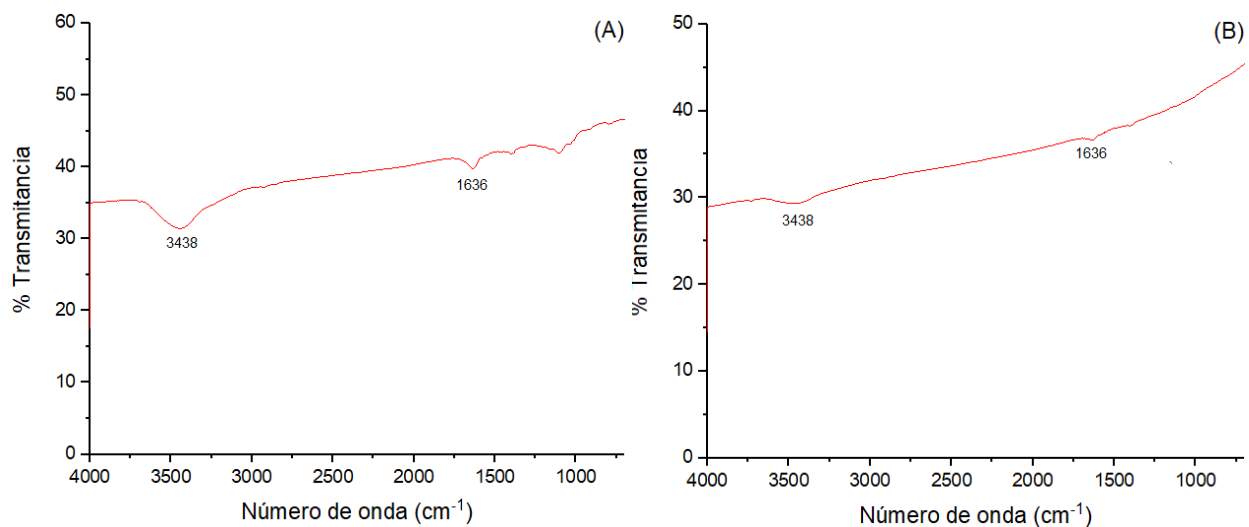


Figura 7.16: Espectros FTIR de los NTCs sintetizados con el Fe: A) ZIF-8 (Fe) y B) ZIF-67(Fe).

En los espectros FTIR de la figura 7.17 se muestran los espectros FTIR de los NTCs sintetizados con ZIF-8(Ni) y ZIF-67(Ni). Se observa una señal débil en 3438 cm^{-1} que indica estiramientos en enlaces O-H, pertenecientes a moléculas de agua presentes en la muestra. Las señales entre 1650 y 1350 cm^{-1} indican estiramientos de enlace C-C, correspondientes al carbono amorfo, debido a que el espectro FTIR de los NTCs puros no presenta picos.

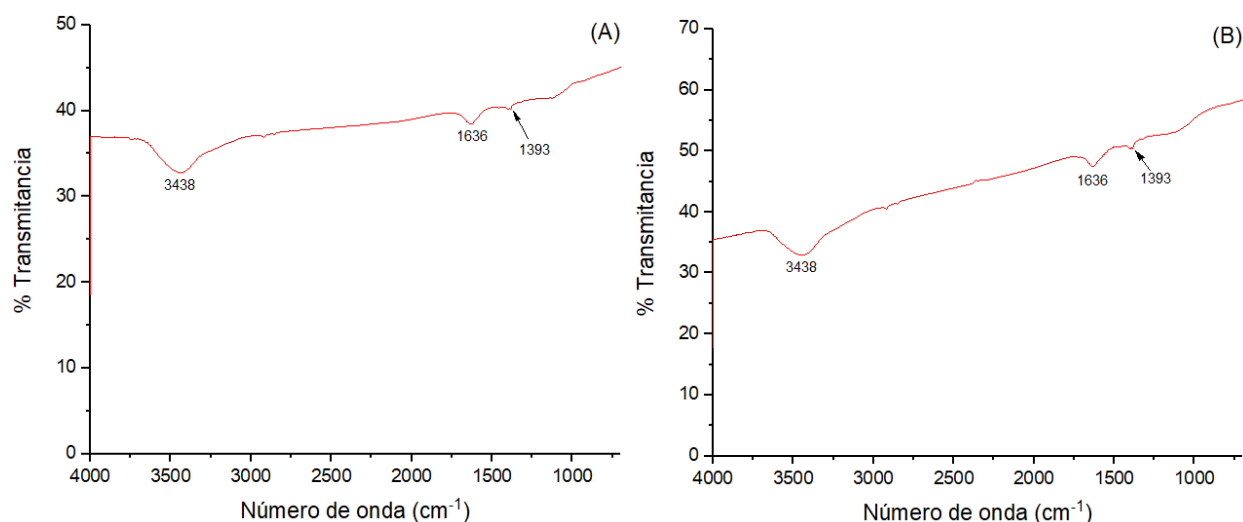


Figura 7.17: Espectros FTIR de los NTCs sintetizados con el Ni: A) ZIF-8 (Ni) y B) ZIF-67(Ni).

7.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido

En la Figura 7.18 se muestran las imágenes SEM de las muestras NTCs (ZIF-8(Co)) y NTCs (ZIF-67(Co)). Se observan partículas aglomeradas de diferentes tamaños correspondientes al carbono amorfo y partículas metálicas de Co. Además, en ambas muestras se observan muy pocos NTCs lo que indica que el Co metálico no es un soporte catalítico óptimo para la síntesis de NTCs mediante el método CVD.

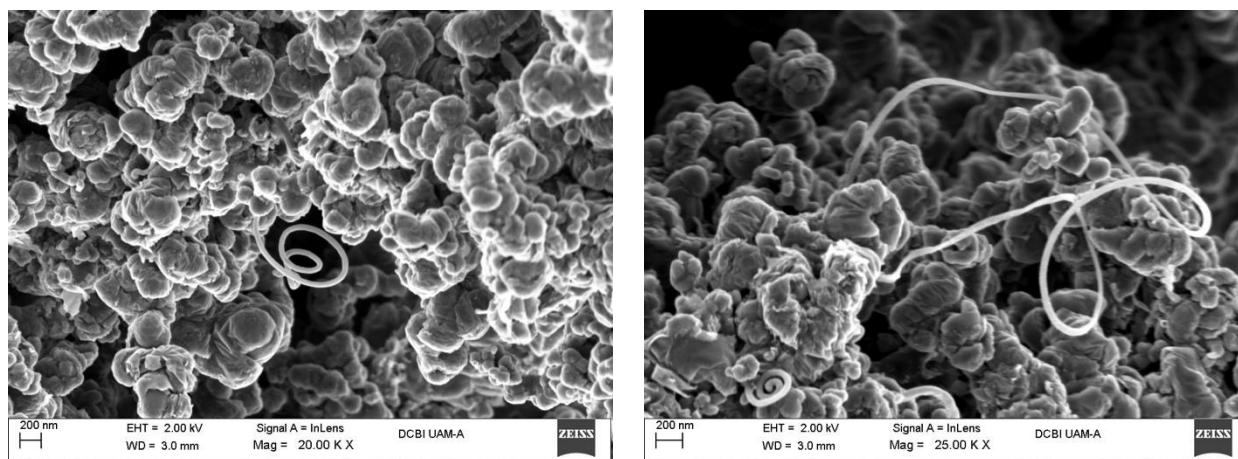


Figura 7.18: Micrografía de los NTCs sintetizados a partir del ZIF-8 (Co) y ZIF-67(Co).

Sin embargo, en las imágenes SEM de las muestras NTCs (ZIF-8(Fe)) y NTCs (ZIF-67(Fe)) (Figura 7.19) se observan grandes cantidades de NTCs de diferentes tamaños en el rango de los nanómetros, de mayor grosor en el caso de ZIF-67 (Fe). Además, se observan aglomerados de partículas del hierro metálico y carbono amorfo, aunque en este caso en menor medida que los observados en los materiales ZIFs basados en Co.

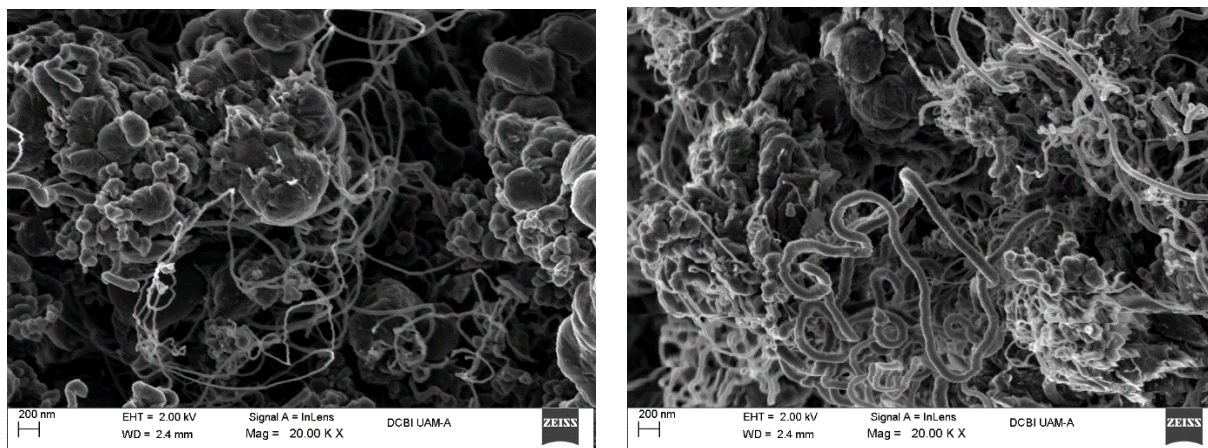


Figura 7.19: Micrografía de los NTCs sintetizados a partir del ZIF-8 (Fe) y ZIF-67(Fe).

En las figuras 7.20 y 7.21 se muestran las imágenes SEM de las muestras NTCs (ZIF-8 (Ni)) y NTCs (ZIF-67(Ni)) respectivamente, en ellas se aprecian gran cantidad de NTCs formados de diferentes tamaños de diámetros en el rango de los nanómetros. Así, se aprecia que, en ambas muestras, los NTCs crecieron en torno a partículas de níquel, no obstante, se pueden observar partículas más pequeñas de carbono amorfo entre el aglomerado de NTCs.

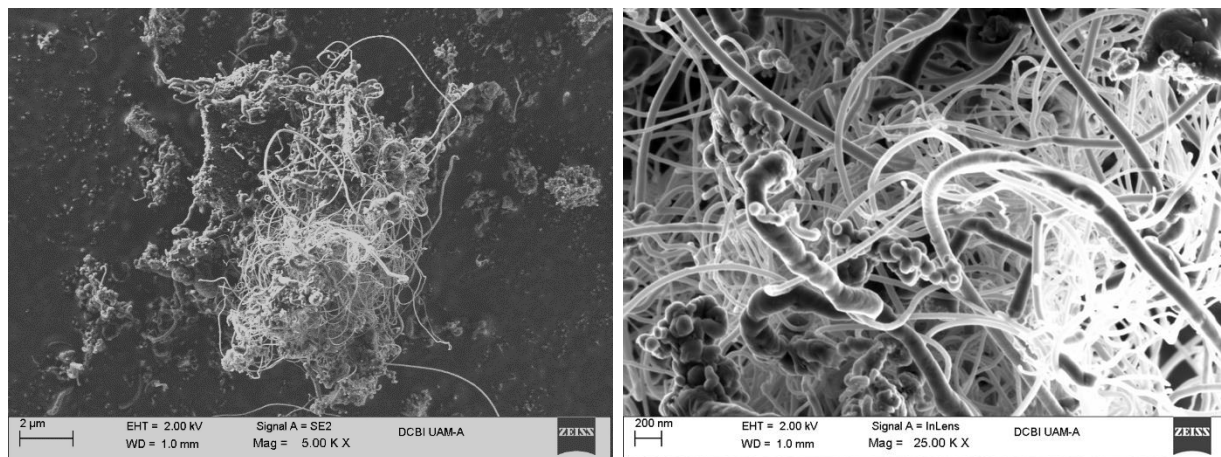


Figura 7.20: Micrografías de los NTCs sintetizados a partir del Ni: ZIF-8 (Ni).

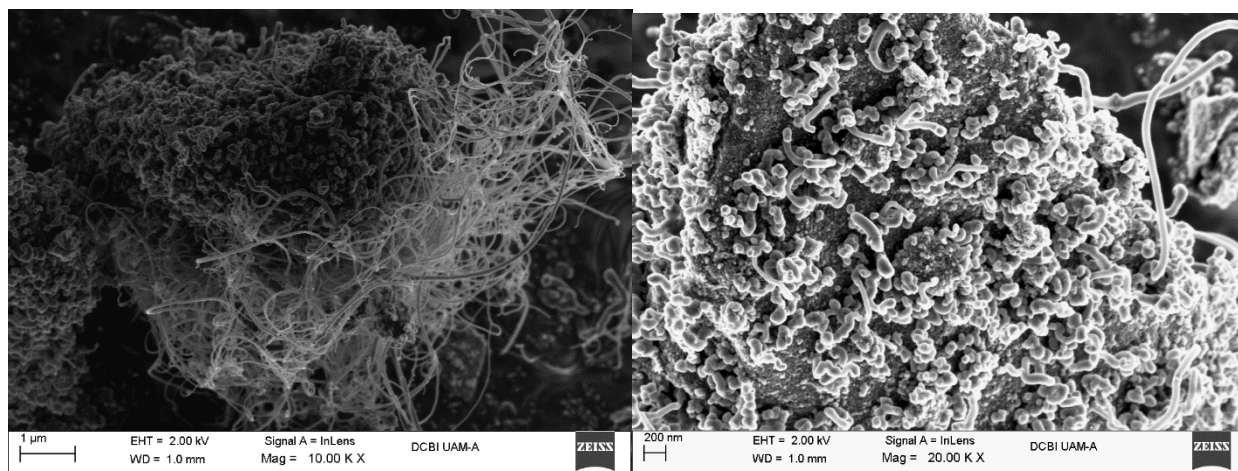


Figura 7.21: Micrografías de los NTCs sintetizados a partir del Ni: ZIF-67(Ni).

7.2.5 Fisisorción de nitrógeno

La figura 7.22 A) muestra la isoterma de adsorción/desorción de N_2 a 77 K de los NTCs sintetizados con el ZIF-8(Co). Así, de acuerdo a la IUPAC, se puede observar una isoterma de adsorción del tipo IV, que, al igual que las isotermas del tipo II, a presiones bajas la curva es ligeramente cóncava respecto al eje horizontal, mientras que es convexa a presiones más altas; sin embargo, lo que la hace diferente a las del tipo II, es el lazo de histéresis que presenta, debido a que los NTCs son materiales mesoporosos, se produce una condensación capilar en el mesoporo. De acuerdo a su geometría, se puede observar que se trata de un ciclo de histéresis del tipo H_1 (de acuerdo a la IUPAC), ya que es un ciclo angosto con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí. Este tipo de lazo se da cuando los NTCs

tienen una distribución de poros estrecha (poros cilíndricos); además, los aglomerados de partículas tienen tamaños y distribuciones casi uniformes.

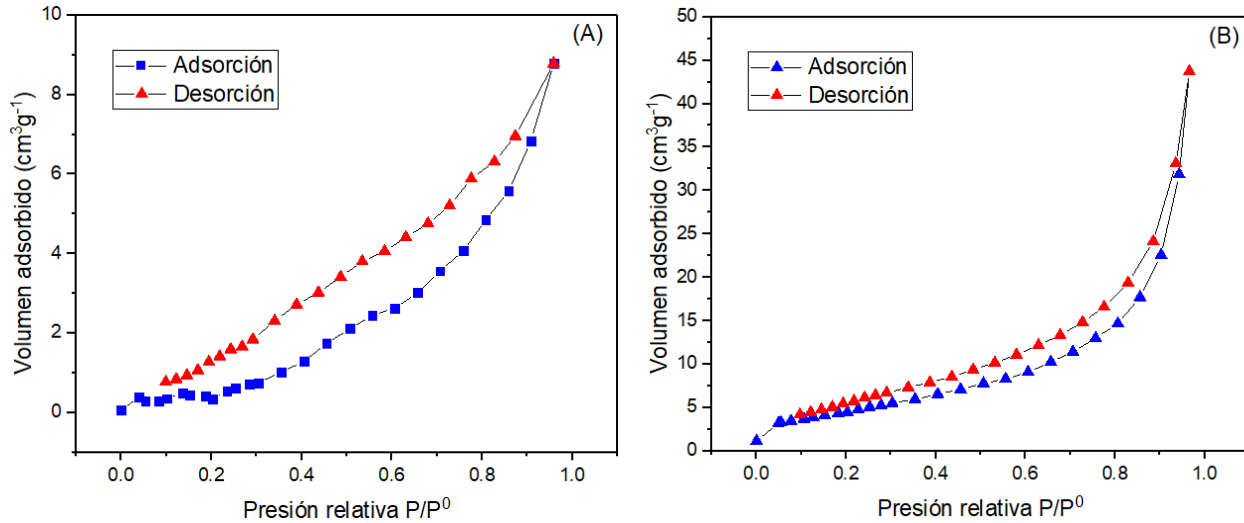


Figura 7.22: Isotherma de adsorción/desorción de N_2 a 77 K de NTCs sintetizados: A) ZIF-8(Co) y B) ZIF-8(Fe).

La figura 7.22 B) muestra la isoterma de adsorción/desorción de N_2 a 77 K de los NTCs sintetizados con ZIF-8(Fe). Así, de acuerdo a la IUPAC, se puede observar una isoterma de adsorción del tipo IV, ya que a presiones bajas la curva es ligeramente cóncava respecto al eje horizontal, mientras que es convexa a presiones más altas, además del lazo de histéresis que presenta, debido a que los NTCs son materiales mesoporosos y se produce una condensación capilar en el mesoporo.

De acuerdo a su geometría, se puede observar que se trata de un ciclo de histéresis del 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 lazo se da debido a que los NTCs tienen una distribución de poros estrecha, además los aglomerados de partículas tienen tamaños y distribuciones casi uniformes.

La figura 7.23 muestra la isoterma de adsorción/desorción de N_2 a 77 K de los NTCs sintetizados con ZIF-8(Fe). Así, de acuerdo a la IUPAC, se puede observar una isoterma de adsorción del tipo IV característica de materiales mesoporosos, además se observa un lazo de histéresis del tipo H_2 (de acuerdo a la IUPAC), ya que es un ciclo ancho con su rama de desorción menos pronunciada que la rama de adsorción.

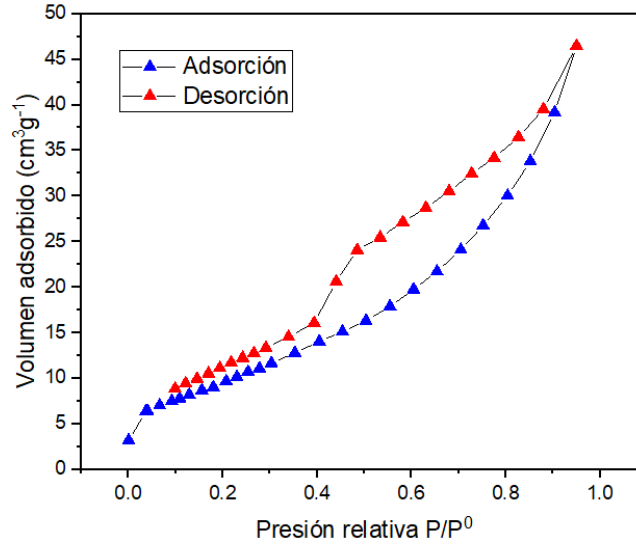


Figura 7.23: Isotherma de adsorción/desorción de N_2 a 77 K de NTCs sintetizados a partir del ZIF-8(Ni).

En la tabla 7.1 se puede observar que el área específica y el volumen del poro son mayores en los NTCs sintetizados con ZIF-8 (Ni) respecto a los sintetizados con ZIF-8(Fe) y ZIF-8(Co); sin embargo, el diámetro del poro de los NTCs-ZIF-8(Co) es considerablemente mayor que el de los otros NTCs.

Tabla 7.1: Determinación del área superficial (BET), diámetro promedio de poro y volumen de poro de NTCs sintetizados a partir del ZIF-8(Ni), ZIF-8(Fe) y ZIF-8(Co).

Muestra	Área BET (m^2/g)	Diámetro de Poro (nm)	Volumen de poro (cm^3/g)
NTCs-ZIF-8 (Ni)	37.7	7.6	0.0718
NTCs-ZIF-8(Fe)	17.5	15.5	0.0676
NTCs-ZIF-8(Co)	0.976	55.7	0.0135

En la figura 7.24 se puede observar un máximo para los NTCs sintetizados con ZIF-8(Fe) y ZIF-8(Ni) en 1.25 nm que muestra una gran concentración de microporos en esta región. En la distribución de tamaño de microporos para para los NTCs sintetizados con ZIF-8(Co) no se observan picos pronunciados, lo que sugiere que no hay una ampliación de microporos en el material (Rather, 2008).

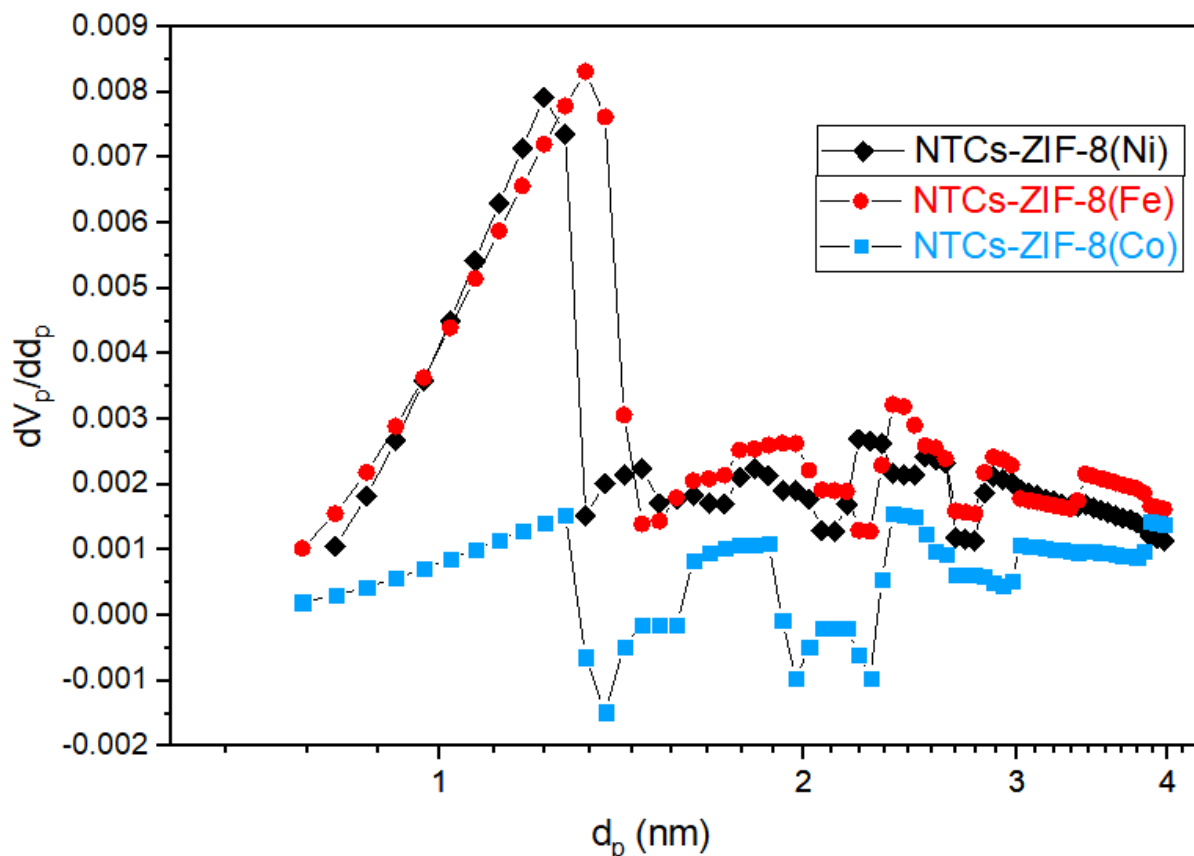


Figura 7.24: Distribución de tamaño de microporos por el método HK, de NTCs sintetizados a partir de: ZIF-8(Co), ZIF-8(Fe) y ZIF-8(Ni).

7.2.6 Isotermas de adsorción de hidrógeno

La figura 7.25 muestra las isotermas de adsorción/desorción de H₂ a 77 K y 1 atm de los NTCs sintetizados con ZIF-8(Co), ZIF-8 (Fe) y ZIF-8 (Ni). Mientras, en la tabla 7.2 se puede apreciar que los NTCs sintetizados con ZIF-8(Co) como catalizador, son los que presentan mayor capacidad de adsorción respecto de los NTCs sintetizados con ZIF-8(Fe) y ZIF-8(Ni).

Como puede observarse, todas las isotermas presentan lazo de histéresis lo que implica que además del proceso de fisisorción se está llevando a cabo un proceso de químisorción, donde el hidrógeno está formando enlaces químicos con la superficie del adsorbente (NTCs).

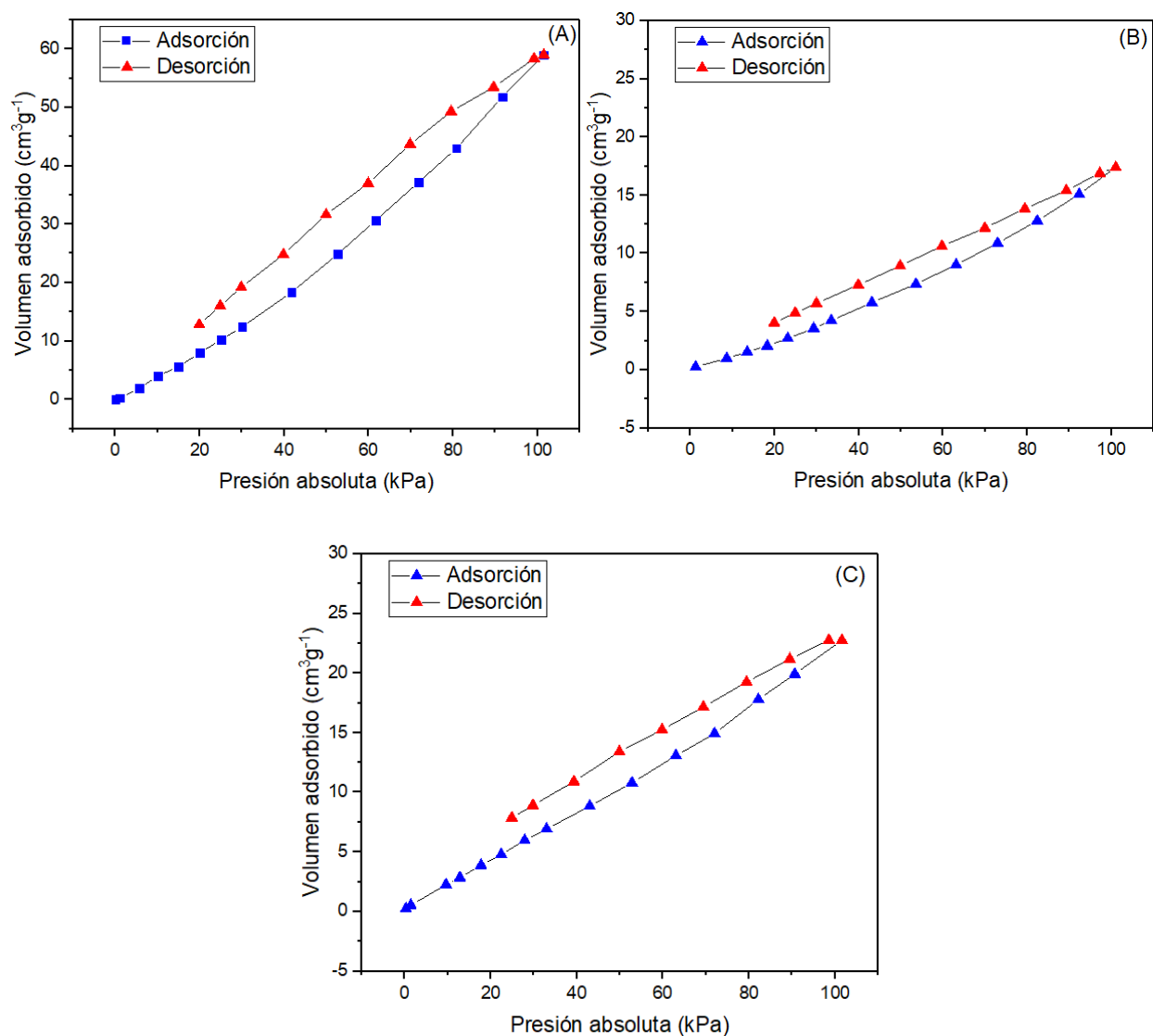


Figura 7.25: Isotherma de adsorción/desorción de H₂ a 77 K de NTCs sintetizados a partir de: A) ZIF-8(Co) y B) ZIF-8(Fe) y C) ZIF-8(Ni).

Tabla 7.2: Adsorción máxima de H₂ a presión atmosférica, de NTCs sintetizados a partir del ZIF-8(Ni), ZIF-8(Fe) y ZIF-8(Co).

Muestra	Presión absoluta (kPa)	Capacidad de adsorción de H ₂ (cm ³ /g _{cat})
NTCs-ZIF-8(Ni)	101.63	22.7
NTCs-ZIF-8(Fe)	101.49	17.4
NTCs-ZIF-8(Co)	101.49	58.9

8.1 ZIFs

8.1.1 ZIF-67 con cobalto

El patrón de difracción de rayos-X de estos materiales mostraron ser muy similares a los encontrados en la literatura, por lo que el material ha sido sintetizado exitosamente.

El espectro FTIR de la figura 7.4 B) confirma la presencia del ligando orgánico (aromáticos) que componen la estructura del material sintetizado. Finalmente, el espectro Raman de la figura 7.7 B) muestra vibraciones de baja frecuencia que indica que hay átomos pesados en el material, donde el cobalto es uno de estos átomos y el cual corresponde al ion metálico enlazado al ligando orgánico. En este mismo análisis se detectaron estiramientos de enlaces C-C correspondientes al compuesto aromático.

8.1.2 ZIF-8 con cobalto

El patrón de difracción correspondiente a la figura 7.1 A) muestra un patrón similar al de la figura 7.1 B) pero se observan picos de menor intensidad, lo que indica una menor cristalinidad. Por otro lado, el espectro FTIR mostrado en la figura 7.4 A) señala la presencia de aminas secundarias enlazada a compuestos aromáticos, esto puede deberse a la ruptura del ligando orgánico (imidazol) y a la vez, los ligandos fragmentados se enlazaron a otros ligandos orgánicos ocupando el lugar de los iones metálicos de cobalto. Sin embargo, el espectro Raman (figura 7.7 A)) registró vibraciones de enlaces débiles C-C y N-Co, lo cual no descarta la posibilidad de que la ZIF-8 con cobalto logró ser sintetizada.

8.1.3 ZIF-67 con hierro

En la figura 7.2 B) se observó el patrón de difracción con dos señales entre $2\Theta = 35$ a 45° , característicos de todos los patrones de difracción obtenidos, correspondientes a las ZIFs, lo que se debe a la presencia de elementos metálicos.

El espectro FTIR obtenido (figura 7.5 B)) muestra la presencia de alcoholes a través de una señal ancha entre 3500 y 3250 cm^{-1} , esto debido a que el solvente utilizado fue metanol. También se registraron vibraciones de estiramiento de enlace C-N y flexiones de tijera característicos de los anillos aromáticos, correspondientes al ligando orgánico utilizado (imidazol), con lo que se confirma la presencia de los elementos que conforman la estructura de la ZIF.

8.1.4 ZIF-8 con hierro

El patrón de difracción obtenido (figura 7.2 A)) indica la presencia de elementos metálicos debido a que solo se pueden apreciar dos picos después de los $35^\circ 2\Theta$. Por otro lado, se observa que el espectro IR obtenido para este compuesto es muy similar al IR obtenido para la ZIF-67 con hierro, variando solo la intensidad de las señales, por lo que también indica la presencia de compuestos aromáticos y enlaces C-N. Lo anterior sugiere que el compuesto del punto 8.1.3 y éste son el mismo material.

8.1.5 ZIF-67 con níquel

La figura 7.3 B) muestra el patrón de difracción obtenido para este compuesto y aunque no se encontró ningún patrón en la literatura con el cual comparar. Sin embargo, en el espectro FTIR (figura 7.6 B)) se mostró una banda ancha en 3250 cm^{-1} señal característica de un compuesto insaturado; también, se observan bandas entre 1600 y 600 cm^{-1} , características de aromáticos con sustituciones, señales que son debidas al ligando orgánico ya que su estructura se compone de un aromático con una doble sustitución de átomos de nitrógeno en el compuesto cíclico.

Finalmente, el espectro Raman de la figura 7.8 B), muestra vibraciones de baja frecuencia debida a los átomos de níquel, mientras que las vibraciones de media intensidad alrededor de los 600 cm^{-1} , son debidas a la presencia de enlaces débiles N-Ni y las vibraciones de alta frecuencia se deben a la presencia de enlaces fuertes C=C, dichos enlaces son característicos de la composición estructural de los ligandos orgánicos presentes en la ZIF.

8.1.6 ZIF-8 con níquel

La figura 7.3 A), muestra un patrón de difracción diferente al patrón obtenido del compuesto 8.1.5 y tampoco se encontró un patrón de difracción en la literatura correspondiente a este compuesto, por lo que no se puede comparar; sin embargo, en el espectro FTIR de la figura 7.6 A), indica señales anchas y débiles entre 3500 y 2900 cm^{-1} que indican la presencia de enlaces C-H y de compuestos aromáticos, correspondientes al imidazol presente en la estructura de la ZIF, de igual manera las señales agudas entre los 1250 y 900 cm^{-1} indican estiramientos de enlaces C-C y C-N, que también corresponden a la estructura del ligando orgánico.

El espectro Raman (figura 7.8 A)) indica la presencia de átomos de N, C, Ni y de una red cristalina por vibraciones de baja frecuencia. Las vibraciones entre 500 y 750 cm^{-1} se deben a enlaces N-Ni, mientras que las vibraciones de alta intensidad alrededor de los 1500 cm^{-1} corresponden a enlaces fuertes C=N y C=C. Dichas características estructurales son propias de los iones de Ni enlazados al ligando orgánico para lograr la formación la ZIF.

8.2 NTCs

8.2.1 NTCs con ZIF-67 (Co)

El patrón de difracción mostrado en la figura 7.9 B), señala un pico intenso en $2\Theta = 26^\circ$ debido a grafito, que en la literatura muestran que es característico de los NTCs. Las señales intensas en la región entre $2\Theta = 44-50^\circ$ es característica de Co metálico.

El espectro de IR (figura 7.15 B)) señales débiles en 3500 cm^{-1} que corresponden a enlaces N-H, esto debido a que durante la síntesis (reducción) de los NTCs, los gases de nitrógeno

e hidrógeno pudieron combinarse y formar enlaces entre sus moléculas debido a las altas temperaturas, mientras que por otro lado, las señales entre 1600 y 1300 cm^{-1} indican la presencia de enlaces C-C correspondientes a enlaces pertenecientes a la estructura de los NTCs.

Finalmente, la figura 7.14 B) muestra el espectro Raman obtenido, el cual muestra vibraciones de alta intensidad alrededor de los 1500 cm^{-1} , esto debido al patrón regular de enlaces C-C en la estructura del NTC, las vibraciones entre 2500 y 3000 cm^{-1} se deben a impurezas generadas por el acetileno, utilizado como fuente de carbono.

8.2.2 NTCs con ZIF-8 (Co)

El patrón de difracción de la figura 7.9 A), señala un pico en $26^\circ 2\theta$ debido a la red hexagonal de átomos de carbono por la cual se conforman los nanotubos, esta señal es característica de estructuras cristalinas con una disposición regular de átomos iguales; sin embargo, la señal es débil ya que la concentración de los NTCs es baja en el material. Las señales intensas entre 35 y $45^\circ 2\theta$ es idéntica a señales registradas en los patrones de difracción de las ZIFs, lo que sugiere que el material contiene restos de metales de las ZIFs.

El espectro de FTIR de la figura 7.15 A), muestra una señal débil en 3500 cm^{-1} que corresponde a enlaces N-H, esto es posible porque durante la síntesis (reducción) de los NTCs, los gases de nitrógeno e hidrógeno pudieron combinarse y formar enlaces entre sus moléculas debido a las altas temperaturas, mientras que, por otro lado, las señales entre 1600 y 1300 cm^{-1} , indican la presencia de enlaces C-C correspondientes a enlaces pertenecientes a la estructura de los NTCs.

La figura 7.12 A), indica el espectro Raman obtenido, el cual muestra vibraciones de alta intensidad alrededor de los 1500 cm^{-1} , esto debido al patrón regular de enlaces C-C en la estructura del NTC, las vibraciones entre 2500 y 3000 cm^{-1} se deben a impurezas generadas por el acetileno como fuente de carbono.

La figura 7. 22 A) indica que los NTCs son un material mesoporoso, donde sus poros son angostos debido a su forma cilíndrica, además de su tamaño y distribución, son mayormente

uniformes. El diámetro de poro promedio es de 55.7nm, bastante grande para ser NTCs, lo que hace que su área específica sea baja ($0.976 \text{ m}^2/\text{g}$); sin embargo, es el compuesto que presentó mayor almacenamiento de hidrógeno a presión atmosférica respecto de los otros NTCs sintetizados ($58.9 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}$) (tabla 2). Por otro lado, la distribución de tamaño de microporos no indica una densidad grande de microporos en esta misma región (figura 7.24).

8.2.3 NTCs con ZIF-67 (Fe)

El patrón de difracción (figura 7.10 B)), señala un pico intenso en $26^\circ 2\theta$ debido a la red hexagonal de átomos de carbono por la cual se conforman los nanotubos. Las señales intensas entre 35 y $45^\circ 2\theta$ son debidas a impurezas presentes en el material, ya que no se habían observado dichos picos con anterioridad.

El espectro de FTIR de la figura 7.16 B), muestra una señal débil en 3500 cm^{-1} que corresponde a enlaces N-H pertenecientes a impurezas formadas durante la síntesis de los nanotubos, mientras que, por otro lado, las señales a entre 1600 y 1300 cm^{-1} indican la presencia de enlaces C-C correspondientes a enlaces pertenecientes a la estructura de los NTCs.

Por último, la figura 7.13 B), indica el espectro Raman obtenido, el cual muestra vibraciones de alta intensidad alrededor de los 1500 cm^{-1} , esto debido al patrón regular de enlaces C-C en la estructura del NTC, las vibraciones entre 2500 y 3000 cm^{-1} se deben a impurezas generadas por el acetileno utilizado como fuente de carbono.

8.2.4 NTCs con ZIF-8 (Fe)

El patrón de difracción (figura 7.10 A)) señala un pico intenso en $26^\circ 2\theta$ debido a la red hexagonal de átomos de carbono por la cual se conforman los nanotubos. Las señales entre 35 y $45^\circ 2\theta$ son debidas a impurezas presentes en el material, aunque en bajas concentraciones ya que las señales son débiles.

El espectro de FTIR de la figura 7.16 A) muestra una señal débil en 3500 cm^{-1} que corresponden a enlaces N-H que forman parte de impurezas generadas durante la síntesis de

los nanotubos, mientras que, por otro lado, las señales a entre 1600 y 1300 cm^{-1} indican la presencia de enlaces C-C correspondientes a enlaces pertenecientes a la estructura de los NTCs.

La figura 7.13 A), muestra el espectro Raman obtenido, el cual señala vibraciones de alta intensidad alrededor de los 1500 cm^{-1} , esto debido al patrón regular de enlaces C-C en la estructura del NTC, las vibraciones entre 2750 y 3000 cm^{-1} se deben a impurezas generadas por el acetileno como fuente de carbono, además de la presencia restos metálicos debido al registro de vibraciones de baja frecuencia e intensidad.

La figura 7.22 B), indica que los NTCs son un material mesoporoso, donde sus poros son angostos debido a su forma cilíndrica, además de su tamaño y distribución son mayormente uniformes. El diámetro de poro promedio es de 15.5nm (tabla 7.1), grande para ser NTCs, pero intermedio entre los NTCs-ZIF-67(Co) y NTCs-ZIF-67(Ni), aun así, su área específica es baja (17.5 m^2/g), ya que se han reportado áreas de por lo menos 95 m^2/g (Casaos, 2005). También presentó una capacidad de adsorción de H_2 intermedia entre los mismos compuestos mencionados (tabla 2). Por otro lado, la distribución de tamaño de microporos indica una densidad alta de microporos en la región de 1.25 nm de diámetro (figura 7.24).

8.2.5 NTCs con ZIF-67 (Ni)

El patrón de difracción mostrado en la figura 7.11 B) señala un pico intenso en $26^\circ 2\theta$ debido a la red hexagonal de átomos de carbono por la cual se conforman los nanotubos. La señal intensa en $44^\circ 2\theta$ es similar a señales registradas en los patrones de difracción de las ZIFs, lo que sugiere que el material aún contiene restos metálicos provenientes de la ZIF.

El espectro de FTIR (figura 7.17 B)), señales débiles en 3500 cm^{-1} que corresponden a enlaces N-H, que forman parte impurezas generadas durante la síntesis de los nanotubos, mientras que, por otro lado, las señales a entre 1600 y 1300 cm^{-1} indican la presencia de enlaces C-C correspondientes a enlaces pertenecientes a la estructura de los NTCs.

Por último, la figura 7.14 B), muestra el espectro Raman obtenido, el cual muestra vibraciones de alta intensidad alrededor de los 1500 cm^{-1} , esto debido al patrón regular de

enlaces C-C en la estructura del NTC, las vibraciones entre 2500 y 3000 cm^{-1} se deben a impurezas generadas por el acetileno como fuente de carbono.

8.2.6 NTCs con ZIF-8 (Ni)

El patrón de difracción de la figura 7.11 A), señala un pico intenso en $26^\circ 2\theta$ debido a la red hexagonal de átomos de carbono por la cual se conforman los nanotubos. La señal intensa en $44^\circ 2\theta$ es similar a señales registradas en los patrones de difracción de las ZIFs, lo que sugiere que el material aún contiene restos metálicos provenientes de la ZIF.

El espectro de FTIR (figura 7.17 A)) señales débiles en 3500 cm^{-1} que corresponden a enlaces N-H, que forman parte de impurezas generadas durante la síntesis de los nanotubos, mientras que, por otro lado, las señales a entre 1600 y 1300 cm^{-1} indican la presencia de enlaces C-C correspondientes a enlaces pertenecientes a la estructura de los NTCs.

Por último, la figura 7.14 A) muestra el espectro Raman obtenido, el cual muestra vibraciones de alta intensidad alrededor de los 1500 cm^{-1} , esto debido al patrón regular de enlaces C-C en la estructura del NTC, las vibraciones entre 2500 y 3000 cm^{-1} se deben a impurezas generadas por el acetileno utilizado como fuente de carbono.

De esta manera, se observa que a pesar de que todas las muestras de NTCs fueron lavadas, no se logró retirar las impurezas que se encontraban en los productos obtenidos.

La figura 7. 23, indica que los NTCs son un material mesoporoso, donde sus poros son angostos debido a su forma cilíndrica, además de su tamaño y distribución son mayormente uniformes. El diámetro de poro promedio es de 7.6 nm (tabla 7.1), tamaño promedio de los NTCs, pero el menor de los diámetros entre los NTCs-ZIF-67(Co) y NTCs-ZIF-67(Ni), de esta manera, su área específica es relativamente alta ($37.7 \text{ m}^2/\text{g}$), ya que se han reportado áreas de por lo menos $95 \text{ m}^2/\text{g}$ (Casaos, 2005). También presentó la capacidad de adsorción de H_2 más baja entre los mismos compuestos mencionados (tabla 2). Por otro lado, la distribución de tamaño de microporos indica una densidad alta de microporos en la región de 1.25nm de diámetro (figura 7.24).

Capítulo 9

Conclusiones

Se lograron sintetizar las ZIFs-8 con Co, Fe y Ni, mediante el método publicado por Pan y colaboradores (Pan, 2011). De igual manera, se sintetizaron las ZIFs-67 con Co, Fe y Ni, pero empleando el método publicado por Zhao y colaboradores (Zhao, 2017). En ambos casos, con la diferencia de que, durante la síntesis, se empleó un baño ultrasónico para disminuir el tiempo de reacción.

De este modo, dichas ZIFs fueron empleadas como catalizadores para lograr obtener NTCs de pared simple y múltiple.

En seguida, un total de 12 compuestos (entre ZIFs y NTCs) fueron caracterizados mediante difracción de rayos-X, espectroscopía infrarroja (FTIR), espectroscopía Raman y microscopia electrónica de barrido. Así, se determinó que todas las ZIFs contaban con la estructura metal-orgánica esperada, a excepción de las ZIFs-8 (Fe) y ZIFs-67 (Fe), debido a que se observó la formación de Fe_2O_3 , a causa de altas concentraciones de hierro en el material durante la síntesis, lo que origina que la estructura de las ZIFs colapse.

Por otro lado, se determinó que los NTCs sintetizados a partir de: ZIFs-8 (Co), ZIFs-67 (Co), ZIFs-67 (Fe), ZIFs-8 (Ni) y ZIFs-67 (Ni) corresponden a nanotubos del tipo MWCNTs, mientras que únicamente la ZIFs-8 (Fe) corresponde a nanotubos del tipo SWCNTs. En todos los NTCs se observaron residuos metálicos y carbono amorfo a pesar de que los materiales fueron purificados.

También se determinaron las isothermas de adsorción/desorción de H_2 y N_2 a 77 K de los NTCs sintetizados a partir de: ZIFs-8 (Co), ZIFs-8 (Fe) y ZIFs-8 (Ni). Así, se obtuvo que los NTCs que presentaron mayor área específica fueron los NTCs-ZIF-8 (Ni) ($37.7 \text{ m}^2/\text{g}$), mientras que los NTCs-ZIF-8 (Co) presentaron la menor área específica ($0.976 \text{ m}^2/\text{g}$), los NTCs-ZIF-8 (Fe) presentaron un área específica intermedia entre éstas ($17.5 \text{ m}^2/\text{g}$). Se concluye que los nanotubos sintetizados son de baja calidad debido a que se han reportado NTCs con áreas específicas de por lo menos $95 \text{ m}^2/\text{g}$ (Casaos, 2005).

Finalmente, se determinó que los NTCs-ZIF-8(Co) presentaron la mayor capacidad de adsorción de H_2 , $58.9 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}$, lo que representa el 0.49 % en peso, mientras que los NTCs-ZIF-8(Fe) presentaron la menor capacidad con un 0.19 % en peso. Aunque los NTCs sintetizados no mostraron capacidades de adsorción de hidrógeno mayores a lo reportado en la literatura, superiores al 10 % peso (Darkrima et al., 2002), es un nuevo método para la síntesis de los mismos. El uso de los ZIFs como soporte catalítico es una nueva alternativa dado que los ZIFs están compuestos de iones metálicos y ligandos orgánicos, donde durante el proceso de síntesis en la etapa de reducción los iones metálicos se reducen, así como el ligando orgánico cubre a estos, lo que permite mejorar el crecimiento de los NTCs.

Con base en lo anterior, se hacen las siguientes recomendaciones para futuras investigaciones:

- Probar la síntesis de las ZIF-8(Fe) y ZIF-67(Fe), con una relación molar ion metálico: 2-metilimidazol = 1:2.
- Aumentar la temperatura por lo menos hasta 900°C en la fase de crecimiento durante la síntesis de los NTCs, con el fin de lograr obtener SWCNTs, esto debido a que los reportes en la literatura indican que se consigue una mayor adsorción de H_2 en este tipo de nanotubos respecto a los MWCNTs (Darkrima et al., 2002).
- Realizar la purificación de los materiales por lo menos a 100°C para lograr disminuir la cantidad de residuos no deseados en los NTCs.

Referencias bibliográficas

- Ago, H. K. (2000). Dispersion of metal nanoparticles for aligned carbon nanotube arrays. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 77(1), 79–81.
- Anbia, M., & Hoseini, V. (2012). Development of MWCNT@MIL-101 hybrid composite with enhanced adsorption capacity for carbon dioxide. *Chemical Engineering Journal* 191, 326–330.
- Bandow, S. A., Saito, Y., Rao, A. M., Grigorian, L., Richter, E., & Eklund, P. C. (1998). Effect of the Growth Temperature on the Diameter Distribution and Chirality of Single-Wall Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 80, 3779–3782.
- Bradley, M. (2018). *Thermo Fisher Scientific*. Recuperado el 18 de diciembre de 2018, de <https://www.thermofisher.com/mx/es/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-basics.html>
- Bux, H., Liang, F., Li, Y., Cravillon, J., Wiebcke, M., & Caro, J. (2009). Zeolitic Imidazolate Framework Membrane with Molecular Sieving Properties by Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis. *J. Am. Chem. Soc*(131), 16000–16001.
- C. Fantini, A. J. (2004). Optical Transition Energies for Carbon Nanotubes from Resonant Raman Spectroscopy: Environment and Temperature Effects. *PHYSICAL REVIEW LETTERS* , 94(14), 147406(4).
- Casaos, A. A. (2005). *NANOTUBOS DE CARBONO: ESTRUCTURA POROSA Y SUS IMPLICACIONES EN EL CAMPO DE LA ENERGÍA*. Zaragoza: Universidad de Zaragoza.
- Charlier, J., Blase, X., & Roche, S. (2007). Electronic and Transport Properties of Nanotubes. *Reviews of Modern Physics*, 79, 677–711.
- Czaja, A. U., Trukhanb, N., & Müllerb, U. (2009). Industrial applications of metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*(38), 1284–1293.
- Darkrima, F. L., Malbrunota, P., & Tartaglia, G. (2002). Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 193–202.
- Dey, C., Cundu, T., Biswal, B. P., Mallick, A., & Banerjee, R. (2013). Crystalline metal-organic frameworks (MOFs):. *Crystal engineering*.
- Ebbesen, T. (1996). *Phys. Today*, 49, 26–32.
- Ebbesen, T. (1997). *Carbon Nanotubes: Preparation and Properties* (primera ed.). Boca Raton: CRC.
- Endo, M., Takeuchi, K., Igarashi, S., Kobori, K., Shiraishi, M., & Kroto, H. (1993). THE PRODUCTION AND STRUCTURE OF PYROLYTIC CARBON NANOTUBES (PCNTs) . *J. Phys. Chem. Solids*, 54(12), 1841–1848.
- Flahaut, E., Govindaraj, A., P. A., Laurent, C., Rousset, A., & Rao, C. (1999). Synthesis of single-walled carbon nanotubes using binary (Fe, Co, Ni) alloy nanoparticles prepared in situ by the reduction of oxide solid solutions. *Chemical Physics Letters* , 300(1-2), 236–242.
- Gan Jet Hong Melvin, Q.-Q. N. (2014). Microwave-absorbing properties of silver nanoparticle/carbon nanotube hybrid nanocomposites. *J Mater Sci*(49), 5199–5207.

- Gao, S., Liu, H., Xu, L., Li, S., Wang, X., & Yan, M. (2017). Hydrogen storage properties of nano-CoB/CNTs catalyzed MgH₂. *El Sevier*.
- Gascon, J., Corma, V., Kapteijn, F., & Xamena, F. X. (2013). Metal Organic Framework Catalysis: Quo vadis? *Accatalysis*.
- Harpreet Kaura, G. C. (2017). Synthesis and characterization of ZIF-8 nanoparticles for controlled release of 6-mercaptopurine drug. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*(41), 106-112.
- Harris, P. J. (2016). Carbon nanotubes. Reading, United Kingdom: McGraw-Hill Education.
- Hayashi, H., Cote, A., Furukawa, H., O’Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2007). Letter | Published: 27 May 2007. *Nat. Mater.*(6), 501 – 506.
- Hayes, B. L. (2004). Recent Advances in Microwave-Assisted Synthesis. *Aldrichimica Acta*, 37, 66-76.
- Huo, S.-H., & Yan, X.-P. (2012). Metal–organic framework MIL-100(Fe) for the adsorption of malachite green from aqueous solution. *Journal of Materials Chemistry* 22, 7449–7455.
- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, pages 56–58.
- Iijima, S., & Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 263, 603–605.
- Inkson, B. (2016). Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. En *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* (págs. 17-43). Elsevier.
- Jiang, Y., & Zhu, Y.-J. (2004). Microwave-assisted Synthesis of Nanocrystalline Metal Sulfides Using an Ionic Liquid. *Chem. Lett*(33), 1390–1391.
- Jiani Qin, S. W. (2017). Visible-light reduction CO₂ with dodecahedral zeolitic imidazolate framework ZIF-67 as an efficient co-catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*(209), 476–482.
- Kahr, J., Mowat, J. P., Slawin, A. M., Morris, R. E., Fairen-Jimenez, D., & Wright, P. a. (2012). Synthetic control of framework zinc purinate crystallisation and properties of a large pore, decorated, mixed-linker RHO-type ZIF. *Chem. Commun*(48), Chem. Commun.
- Khan, N. A., & Jhung, S. H. (2015). Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction. *Coordination Chemistry Reviews*(285), 11–23.
- Khana, A., Alia, M., Ilyas, A., Naik, P., Vankelecom, I. F., Gilani, M. A., . . . Khan, A. L. (2018). ZIF-67 filled PDMS mixed matrix membranes for recovery of ethanol via pervaporation. *Separation and Purification Technology*(206), 50-58.
- Koziol, K., Boskovic, B. O., & Yahya, N. (2011). Synthesis of Carbon Nanostructures by CVD Method. En N. Yahya, *Carbon and Oxide Nanostructures* (págs. 23-49). Springer.
- Langmi, H. W., Ren, J., North, B., Mathe, M., & Bessarabov, D. (2013). Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks: A Review. *Electrochimica Acta*.
- Larijani, M., & Safa, S. (2014). Increase of Hydrogen Storage Capacity of CNTs by Using Transition Metal, Metal Oxide-CNT Nanocomposites. *Acta Physica Polonica A*.
- Lee, J., Farha, O. K., Roberts, J., Scheidt, K. a., Nguyen, S. T., & Hupp, J. T. (2009). Metal–organic framework materials as catalysts. *Chem. Soc. Rev*(38), 1450 – 1459.
- Lee, Y.-R., Kim, J., & Ahn, W. S. (2013). Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. *Korean J. Chem. Eng.*(Vol. 30, No. 9).
- Liu, B., Shioyama, H., Akita, T., & Xu, Q. (2008). Metal-Organic Framework as a Template for Porous Carbon Synthesis. *American Chemical Society* 130, 5390–5391.

- Luo, Z., & Johnson, A. C. (s.f.). Growth of Carbon Nanotubes Via Chemical Vapor Deposition. *NSF Summer Undergraduate Fellowship in Sensor Technologies*.
- Mai Thi Thanh, T. V. (2018). Iron doped zeolitic imidazolate framework (Fe-ZIF-8): synthesis and photocatalytic degradation of RDB dye in Fe-ZIF-8. *J Porous Mater*, 25, 857–869.
- Meipeng, J., Bao, L., Gaosheng, Z., Ruiping, L., & Xiwang, Z. (2015). Adsorptive removal of arsenic from aqueous solution by zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 465, 67-76.
- Meng, J., Niu, C., Xu, L., Li, J., Liu, X., Wang, X., . . . Mai, L. (2017). General Oriented Formation of Carbon Nanotubes from Metal– Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*.
- Millward, A. R., & Yaghi, O. M. (2005). Metal-Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature. *American Chemical Society* 127, 17998-17999.
- Morris, W., Leung, B., Furukawa, H., Yaghi, O. K., He, N., Hayashi, H., . . . Yaghi, O. M. (2010). A Combined Experimental–Computational Investigation of Carbon Dioxide Capture in a Series of Isorecticular Zeolitic Imidazolate Frameworks. *J. Am. Chem. Soc*(132), 11006 – 11008.
- Mubarak, N., Abdullah, E., & N.S. Jayakumar, J. S. (2014). An overview on methods for the production of carbon nanotubes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.
- Mueller, U., Schubert, M., Teich, F., Puetter, H., Schierle-Arndt, K., & Pastre, J. (2006). Metal–organic frameworks—prospective industrial applications. *J. Mater. Chem.*(16), 626.
- Niaz, S., Manzoor, T., & Pandith, A. H. (2015). Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. *El Sevier*.
- P. C. Eklund, J. M. (1995). VIBRATIONAL MODES OF CARBON NANOTUBES; SPECTROSCOPY AND THEORY. *Carbon*, 33(7), 959-972.
- Pan, Y., Liu, Y., Zeng, G., Zhao, L., & Lai, Z. (2011). Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals. *Chem. Commun.*, 47(7), 2071–2073.
- Pichardo, A. G. (2016). *Síntesis, caracterización y aplicación de óxidos de calcio para la adsorción de dióxido de carbono*. Toluca.
- Pimentel, B. R., Parulkar, A., Zhou, E.-k., Brunelli, N. A., & Lively, R. P. (2014). Zeolitic Imidazolate Frameworks: Next-Generation Materials for Energy-Efficient Gas Separations. *ChemSusChem*, 7, 3202 – 3240.
- Popov, V. N. (2004). Carbon Nanotubes: Properties and Application. *Materials Science & Engineering R*, 43(3), 61-102.
- Rather, S.-u., Zachariaa, R., M.-u.-d. N., Hwang, S. W., Kim, A. R., & Nahm, K. S. (2008). Surface adsorption and micropore filling of the hydrogen in activated MWCNTsc. *international journal of hy drogen energy*, 6710–6718.
- Ren, J., Langmi, H. W., North, B. C., & Mathe, M. (2015). Review on processing of metal–organic framework (MOF) materials towards system integration for hydrogen storage. *Int. J. Energy Res.*, 39, 607–620.
- Renishaw Corporation. (2018). *Renishaw apply innovation*. Recuperado el 20 de diciembre de 2018, de <https://www.renishaw.es/es/explicacion-de-los-espectros-raman--25807>
- Şahin, F., Topuz, B., & Kalıpçılar, H. (2018). Synthesis of ZIF-7, ZIF-8, ZIF-67 and ZIF-L from recycled mother liquors. *Microporous and Mesoporous Materials*, 261, 259–267.
- Santamon Luanwuthi, A. K. (2015). In situ synthesis of permselective zeolitic imidazolate framework-8/graphene oxide composites: rotating disk electrode and Langmuir adsorption isotherm. *RSC Advances*(5), 46617–46623.

- See, C., & Harris, A. (2007). A Review of Carbon Nanotube Synthesis Via Fluidized-Bed. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 997-1012.
- Sun, Y., Wang, L., Amer, W. A., Yu, H., Ji, J., & Huang, L. (2013). Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks. *J Inorg Organomet Polym*, 270–285.
- T.Guo, P.Nikolaev, A.Thess, D.T.Colbert, & R.E.Smalley. (1995). Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical Physics Letters*, 243(1-2), 49-54.
- Ta, D. N., Nguyen, *. H., Trinh, B. X., Le, Q. T., Ta, Z. H., & Nguyen, H. T. (2018). Preparation of Nano-ZIF-8 in Methanol with High Yield. *Can. J. Chem. Eng.*, 96, 1518–1531.
- Taddei, M., Costantino, F., Ienco, A., Comotti, A., Daud, P. V., & Cohen, S. M. (2013). Synthesis, breathing, and gas sorption study of the first isorecticular mixed-linker phosphonate based metal–organic frameworks. *ChemComm* 49, 1315--1317.
- Tian, Y.-Q., Zhao, Y.-M., Chen, Z.-X., Zhang, G.-N., Weng, L.-H., & Zhao, D.-Y. (2007). Design and Generation of Extended Zeolitic Metal–Organic Frameworks (ZMOFs): Synthesis and Crystal Structures of Zinc(II) Imidazolate Polymers with Zeolitic Topologies. *Chem. Eur. J*(13), 4146 – 4154.
- Van Hoa Nguyen, a. J.-J. (2015). Green Synthesis and Characterization of Carbon Nanotubes/Polyaniline Nanocomposites. *Journal of Spectroscopy*, 2015, 9.
- Weihua Guan, X. G. (2017). Fabrication of a magnetic nanocomposite photocatalysts Fe₃O₄@ZIF-67 for degradation of dyes in water under visible light irradiation. *Journal of Solid State Chemistry*(255), 150-156.
- Xiang, Z., Peng, X., Cheng, X., Li, X., & Cao, D. (2011). CNT@Cu₃(BTC)₂ and Metal-Organic Frameworks for Separation of CO₂/CH₄ Mixture. *The Journal Of Physical Chemistry*.
- Youn, H.-K., Kim, J., & Ahn, W.-S. (2011). MWCNT synthesis over Fe-BTC as a catalyst/carbon source via CVD. *Materials Letters* 65 , 3055-3057.
- Zhang, F., Zhao, P., Niu, M., & Maddy, J. (2016). The survey of key technologies in hydrogen energy storage. *ScienceDirect* 41, 14535-14552.
- Zhao, H., Wang, Y., & Zhao, L. (2017). Magnetic Nanocomposites Derived from Hollow ZIF-67 and Core-Shell ZIF-67@ZIF-8: Synthesis, Properties, and Adsorption. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4110–4116.