



Universidad Pública de Navarra
Nafarroako Unibertsitate Publikoa

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA AGRONÓMICA Y
BIOCIENCIAS**

***“Desarrollo de nuevos
fotocatalizadores para la conversión del CO₂ en combustibles sintéticos”***

presentado por

Raúl Rodríguez Manso

Directores: Luis M. Gandía Pascual y Fernando Almazán Román

GRADO EN CIENCIAS

Septiembre, 2023

El siguiente trabajo de fin de grado para optar al título de graduado de Ciencias titulado:

***Desarrollo de nuevos
fotocatalizadores para la conversión del CO₂ en combustibles sintéticos***

está presentado por:

Raúl Rodríguez Manso

y ha sido dirigido por

Luis M. Gandía Pascual y Fernando Almazán Román

Instituto de Materiales Avanzados y Matemáticas.

Grupo de Investigación de Reactores Químicos y Procesos para la Valorización de Recursos Renovables

En Pamplona, a 12 de septiembre del 2023.

Firma:

Firmado por
Raúl
Rodríguez
Manso el día
12 de
septiembre
Raúl Rodríguez
Estudiante

Firma:

GANDIA
PASCUAL
LUIS MARIA



Firmado digitalmente por
GANDIA PASCUAL
LUIS MARIA -
Fecha: 2023.09.12
11:00:38 +02'00'

Luis Gandía
Director

Firma:

Firmado por ALMAZAN ROMAN
FERNANDO - el día 12/09/2023 con
un certificado emitido por AC FNMT
Usuarios

Fernando Almazán
Director

Agradecimientos

Quisiera dejar constancia de todas aquellas personas, compañeros, familia y amigos que me han acompañado en este largo viaje para terminar siendo graduado en Ciencias por la Universidad pública de Navarra.

En primer lugar, a mis directores y compañeros de laboratorio. Gracias Fernando por estar siempre pendiente de mi trabajo y dedicar tu tiempo a enseñarme a ser autónomo en el laboratorio. A Luis Gandía por darme la oportunidad de poder realizar este trabajo. A Ismael, Mikel, Amaya y Marta por acompañarme, guiarme y enseñarme el profundo campo de la investigación. Me siento muy agradecido de haber podido contar con todos vosotros en todo momento. Gracias también a todos los buenos profesores del grado que demostraron que una carrera universitaria como esta tiene cabida en este complicado mundo y que no se debe perder el afán científico por estudiar el vasto universo que nos rodea.

Fuera de lo académico también tengo la necesidad de mencionar y agradecer tanto a mi familia como a mis más cercanos amigos, por ser motor de mi vida y un constante apoyo en los momentos difíciles de esta larga travesía. Primero a mis padres y mi hermano, por ser claro ejemplo del trabajo duro, el cariño y el apoyo incondicional en mis decisiones, sin ellos todo carecería de sentido. A Paula por aguantarme y mantenerme a flote, con alguien así es mucho más sencillo seguir adelante. Y por supuesto a Paula, Javier e Irene, siempre presentes. Terminar esta larga odisea supone, no solo graduarse sino empezar una nueva vida, por lo tanto, no me olvido de todas las personas que me acompañaron en estos años.

Raúl Rodríguez Manso

Índice

Resumen	1
Abstract	2
Lista de abreviaturas	3
1 Introducción	4
1.1 Captura de CO ₂	5
1.2 Objetivos	7
2 Materiales y Métodos	8
2.1 Síntesis de MOF basados en níquel	9
2.1.1 Síntesis de monometálicos.....	9
2.1.2 Síntesis de bimetalicos.....	10
2.2 Síntesis de MOFs basados en hierro	10
2.2.1 Síntesis de monometálico	10
2.2.2 Síntesis de bimetalicos.....	10
2.3 Síntesis de carbones basados en MOFs	11
2.4 Caracterizaciones fisicoquímicas.	11
2.4.1 Adsorción de gases.	11
2.4.2 FTIR.....	12
2.5 Caracterización de la actividad catalítica.	12
3 Resultados y discusión	14
3.1 Resultados de las síntesis de los MOFs y los carbones.	14
3.2 Resultados de la espectroscopía FTIR.	17
3.3 Resultados de la caracterización textural	21
3.4 Conversión del CO ₂	26
4 Conclusiones	28
5 Trabajo futuro.....	29
6 Bibliografía.....	30
7 Anexos	33
7.1 Modelo langmuir.	33
7.2 Modelo B.E.T.	33
7.3 Modelo t-plot.....	34
7.4 Adición de Rutenio	36
7.5 Procesos foto-catalíticos	37
7.6 Resumen de materiales sintetizados.....	39

Resumen

Uno de los problemas medioambientales más importantes de la actualidad está en la liberación de CO₂ a la atmosfera de forma antropogénica, a raíz del uso de combustibles fósiles a través de la actividad humana (industria, transporte, etc.). En estos momentos se está estudiando la forma de mitigar la elevada concentración del CO₂ atmosférico para dar lugar a una población responsable con el medio ambiente y evitar así las consecuencias fatales que tiene este gas hacia la salud humana y el calentamiento global principalmente.

Una de las propuestas más innovadoras tiene como objetivo la captura, conversión y revalorización del CO₂ en compuestos de interés industrial, como por ejemplo a través de la reacción de Sabatier, convirtiendo el CO₂ a metano, usando materiales nanoestructurados como catalizadores y luz solar como fuente de energía.

Este trabajo tiene como objetivo el estudio de las síntesis de fotocatalizadores heterogéneos carbonosos obtenidos a través de la pirólisis controlada materiales porosos nanoestructurados de tipo MOF (Metal Organic Frameworks). El trabajo se ha centrado en el estudio de dos familias principalmente de MOFs: basados en níquel y basados en hierro. En ambos casos se han añadido pequeñas cantidades de otras especies metálicas (como el cobre, el cobalto o el titanio) para mejorar sus propiedades fisicoquímicas. La composición química se ha analizado mediante espectrometría de infrarrojos y se han evaluado las propiedades texturales de los catalizadores a través de sus isothermas de adsorción de N₂ tanto de los materiales de partida como de los carbones obtenidos.

Finalmente, la actividad catalítica ha sido evaluada en una selección de catalizadores a través de la metanación de CO₂ en un reactor alimentado con una corriente de 5 mL_{STP}/min de mezcla de gas de reacción (con un ratio molar de 1:4, CO₂ : H₂) entre 75°C y 475°C. Los resultados obtenidos revelaron tasas de conversión de CO₂ a CH₄ hasta 75 mmol·g⁻¹·h⁻¹, rendimientos de conversión de hasta 30% y elevada selectividad hacia metano a 475°C para catalizadores de Fe y Ni embebidos en una matriz carbonosa. Por último, se proponen distintas vías de investigación surgidas a raíz de los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo.

Palabras clave: BDC, BTC, Catálisis, CO, CO₂, Cobalto, Cobre, Combustibles fósiles, H₂, Hierro, Medioambiente, Metanación, Metano, MOF, Níquel, Reducción, Sabatier y Titanio.

Abstract

One of the most significant environmental issues nowadays is the anthropogenic release of CO₂ into the atmosphere, primarily due to the use of fossil fuels as result of the human activity (industrial, transportation, etc.). Currently, efforts are being made to mitigate the release of CO₂ and promote environmental responsibility to avoid the catastrophic consequences this gas provokes on human health as well as its contribution to global warming. One of the most innovative proposals involves the capture, transformation, and repurpose of CO₂ into more valuable resources, such as through the Sabatier reaction, where CO₂ is converted into CH₄, using nanostructured materials as catalyst and the sun as the primary source of energy.

This work presents a study on the synthesis of heterogeneous carbon-based photocatalysts derived from the pirolization of porous nanostructured metal organic frameworks (MOFs) materials. This work has focused on two families: nickel based MOFs and iron based MOFs. Small amounts of a metal guest specie have been introduced in the material framework to fine tuning the physicochemical properties of the resulting precursors. Chemical composition of the synthesized materials has been assessed by infrared spectrometry and the textural properties of both precursors and carbon catalysts has been evaluated by N₂ adsorption.

Catalytic activity of selected photocatalysts has been evaluated through CO₂ methanation in a reactor feed with 5 mL_{STP}/min of a reaction gas mixture (molar ratio 1:4, CO₂: H₂) at the temperature range from 75 °C to 475 °C. Results reveal CO₂ to CH₄ conversion rates up to 75 mmol·g⁻¹·h⁻¹, conversion yields up to 30 % and high selectivity towards CH₄ for Fe and Ni embedded in a carbon-matrix catalysts. Finally, several further researching lines have been proposed as result of the work herein presented.

Keywords: BDC, BTC, Catalysis, CO, CO₂, Cobalt, Copper, Fossil Fuels, H₂, Iron, Environment, Methanation, Methane, MOF, Nickel, Reduction, Sabatier, Titanium.

Lista de abreviaturas

BDC: Ácido 1,2-benzenodicarboxílico

BET: Brunner-Emmett-Teller

BTC: Ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico

DMF: N,N-dimetilformamida

FTIR: Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier

H₄dhtp: Ácido 2,5-dihidroxitereftálico

MOF: Metal Organic Frameworks

BDC-NH₂: Ácido 2-aminotereftálico

1 Introducción

El uso de combustibles fósiles estallo tras la revolución industrial del siglo XIX y desde entonces el consumo mundial no ha hecho más que aumentar. Esta trata abusiva de combustibles derivados del petróleo no ha dejado de liberar al ambiente distintos gases de efecto invernadero, con especial énfasis en el dióxido de carbono. En la actualidad, aunque se tomen medidas gubernamentales para el cese de emisiones, el problema persiste. La principal motivación del trabajo reside en encontrar una solución realista para la mitigación y el futuro uso del CO₂ como parte del Pacto Verde Europeo donde la Unión Europea se comprometió que para 2050 producirá emisiones negativas de gases que afecten al calentamiento global [1].

Los problemas del CO₂ más importantes están relacionados con el calentamiento global y el efecto invernadero, pero no son los únicos. Por un lado, se encuentra la contaminación atmosférica en los núcleos urbanos. Estas son fácilmente apreciables en grandes ciudades por la calidad del aire, el smog fotoquímico y el hollín que deja tras de sí el dióxido de carbono en todas las superficies [2]. Se están tomando medidas para reducir las emisiones en las grandes urbanizaciones obligando a la ciudadanía a hacer uso de vehículos sin emisiones o muy controladas con previsiones muy positivas [3]. Estos métodos mejoran la calidad de vida, pero estan lejos de mitigar la emisión de gases a nivel mundial. El problema de forma local trata de absorber y dar uso al CO₂ que se libera. Aunque sea fácilmente apreciable esta contaminación, es un minúsculo porcentaje del problema real de emisiones de dióxido de carbono, el 75% de los gases de efecto invernadero en Europa se producen por el uso y generación de la energía y Europa trata de poner fin a estas emisiones por medio de la economía, [Fig. 1], como por otras obligaciones que han de cumplir los países europeos [1].



Fig. 1: Evolución de los derechos de emisión de CO₂ en Europa [4].

Tanto los transportes como las industrias generan y liberan la gran parte del CO₂ a la atmosfera, a una mayor velocidad de la que es capaz el ecosistema de volver a fijar el carbono. Tan solo por la quema de combustibles fósiles por parte de la industria se liberaron en 2021 36.3 Gigatoneladas de CO₂ [5]. Las posibles soluciones según el pacto verde europeo [1] son:

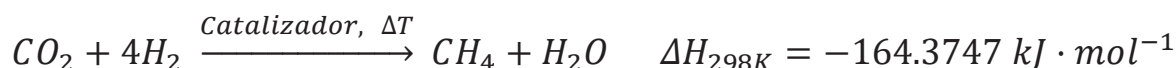
- **Energía renovable:** La UE se ha comprometido a aumentar significativamente la producción y el uso de energía renovable, como la energía solar y eólica. Se están desarrollando parques eólicos y plantas solares en toda Europa para reducir la emisión de CO₂.
- **Eficiencia energética:** Europa está trabajando para mejorar la eficiencia energética en edificios, industrias y sistemas de transporte. Esto incluye la renovación de edificios para hacerlos más eficientes desde el punto de vista energético y la promoción de tecnologías de ahorro de energía.
- **Movilidad sostenible:** La promoción de vehículos eléctricos y la inversión en infraestructura de carga son parte de la estrategia de movilidad sostenible de la UE. También se están fomentando modos de transporte más limpios y eficientes.
- **Captura y almacenamiento de carbono (CAC):** Europa está invirtiendo en tecnologías de CAC para capturar las emisiones de CO₂ de fuentes industriales y de energía y almacenarlas de manera segura.
- **Reforestación y silvicultura sostenible:** La UE se compromete a plantar millones de árboles y a gestionar los bosques de manera sostenible para aumentar la capacidad de absorción de carbono de los bosques europeos.
- **Economía circular:** Se reduce la necesidad de producir nuevos productos y, por lo tanto, se reducen las emisiones de CO₂ asociadas a la fabricación. Se busca reducir los residuos y fomentar el reciclaje y la reutilización.
- **Apoyo a la investigación y la innovación:** Europa está financiando proyectos de investigación y desarrollo en tecnologías limpias y sostenibles, como la producción de energía a partir de fuentes renovables y la movilidad eléctrica.
- **Políticas de precios del carbono:** La UE está implementando un sistema de comercio de emisiones de carbono (ETS) y está trabajando en un mecanismo de ajuste de carbono en la frontera para garantizar que los productos importados cumplan con los estándares ambientales europeos.
- **Transición justa:** Para abordar los impactos sociales de la transición hacia una economía baja en carbono, se están implementando medidas de apoyo a las comunidades y los trabajadores afectados por los cambios en la industria.

1.1 Captura del CO₂

Actualmente los trabajos de investigación se centran en capturar y eliminar el CO₂ de forma eficiente, fijándolo o convirtiéndolo en un producto rentable. Revalorizar el CO₂ capturado mediante la transformación en eFuels o gas de síntesis son procesos mucho más interesantes en el punto de vista económico y medioambiental. Existen numerosos artículos de MOFs y derivados con respecto a la captura de CO₂, tanto MOF metálicos como el Fe-MIL-100 adsorbente por la gran afinidad del Fe con el CO₂ [6], [7] o carbones activos asistidos mediante ultrasonidos para adsorber CO₂ [8]. Aunque con problemas de escalabilidad que se están estudiando entre los que destacan la síntesis de materiales respetuosos con el medio ambiente o química verde, lo que implica condiciones de síntesis más suaves con respecto a la temperatura, la presión, los solventes y los aditivos y por otro lado el uso de precursores más ecológicos y sostenibles. Por otro lado están las altas presiones necesarias para las síntesis solvotérmicas de los MOF [9] [10] [11]. Debido a esto otra alternativa de síntesis es la hidrotermal, el problema radica en que comúnmente se usa HF como agente mineralizante para

mejorar su cristalinidad y promover el crecimiento cristalino, compuesto muy difícil de manejar a gran escala. Aunque ya existen referencias sobre la producción en masa de MOFs de hierro para la captura del CO₂ [6].

En este caso una de las posibles vías para lograrlo es la transformación del CO₂ en CH₄. Esto se consigue mediante la reacción de Sabatier [12]:



Los procesos químicos que sostienen la reacción están actualmente en debate y no se ha llegado a ningún consenso sobre las rutas químicas que se dan [13]. Esta reacción necesita de un catalizador para soportar la reacción y bajar la energía de activación, además de temperaturas medianamente elevadas, usualmente por encima de los 400 °C, y altas presiones. La reacción puede presentar productos no deseados a través de otras reacciones como la de Fischer-Tropsch o formar distintos tipos de carbonos [Fig. 2] [4].

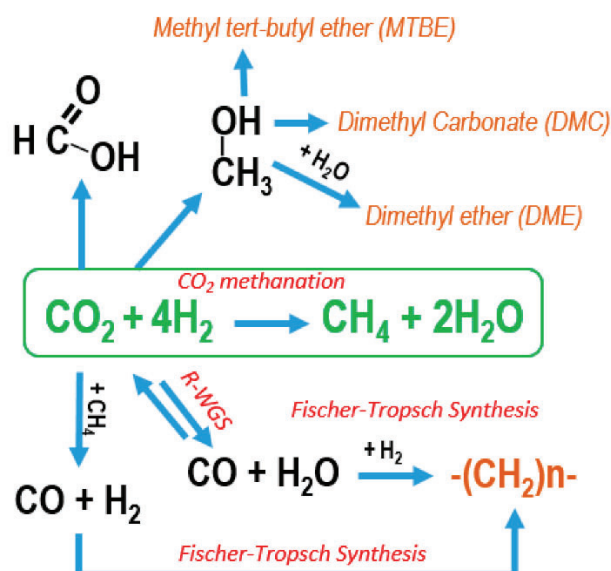


Fig. 2: Distintas reacciones que se pueden dar en la catálisis de la metanación [4].

Los elementos más comunes para este tipo de catalizadores suelen ser metales, iones, de la primera serie de transición (3d) divalentes o trivalentes. También se suelen encontrar materiales con metales de la segunda serie de transición (4d) o lantánidos [14].

Los metales activos más comunes son el níquel, el rutenio o el rodio, con el níquel como metal más eficiente para la metanación con respecto a la implementación industrial, escalabilidad y economía [13]. Por otro lado, tanto el rutenio como el rodio presentan una mayor tasa de conversión a metano que el níquel. Los carbonos activos suelen ser la alternativa para obtener mejores tasas de conversión sin necesidad de hacer uso de estos metales. Estos materiales son interesantes en la catálisis al estar el metal más expuesto al CO₂ que con respecto a los MOFs y suelen presentar tasas de conversión más elevadas, sin embargo tienen la carencia de la porosidad, lo que les hace malos adsorbentes [15].

El material sintetizado tiene como objetivo principal la captura de CO₂, para la posterior catálisis por ejemplo. Las características más relevantes de un buen adsorbente de gases son sus propiedades texturales, es decir, el área superficial, volumen y tamaño de poro, además de la afinidad de este hacia el adsorbato (en este caso CO₂). A mayor área superficial, más cantidad de analito podrá capturar, pero también depende del tamaño de poro y de este se deriva la capacidad de selectividad del material hacia la molécula objetivo.

Uno de los mayores interferentes en la captura de gases es el agua procedente de la humedad ambiente. Esta última es de vital importancia ya que el adsorbente va a estar operando en ambientes de cierta humedad, además en nuestro caso, durante la reacción de la metanación se libera agua como subproducto que podría obstruir los poros, disminuyendo por tanto la capacidad adsorbente del mismo. Por último, el material, además de ser resistente a condiciones adversas de temperatura, es interesante que pueda ser regenerado, es decir, liberar la estructura porosa de cualquier molécula adsorbida previamente con el objetivo de ampliar su vida útil y reusabilidad. La mayoría de estas propiedades son características de los MOFs, sin embargo, en el caso de los carbones activos, óptimos para la catálisis, estas cualidades que promueven la captura de CO₂ no son tan marcadas.

Para solventar las peores propiedades texturales de los carbones activos con relación a los MOFs, se ha propuesto recientemente una nueva vía de síntesis: la obtención de carbones activos derivados de la pirólisis de materiales poros tipo MOFs [16]. El MOF precursor al colapsar durante la pirólisis actúa como agente estructurante del carbón, dando como resultado materiales de gran área superficial así como de una gran dispersidad y homogeneidad de los centros metálicos. Con estas capacidades para heredar propiedades de los MOFs hacia los carbones la novedad que se presenta en el estudio es combinar la gran afinidad con el CO₂ de MOFs de hierro con la capacidad catalítica del níquel.

1.2 Objetivos.

El objetivo principal del trabajo es la síntesis de carbones activos basados en MOFs bimetalicos con propiedades catalíticas para la metanación del CO₂. Se plantean las siguientes etapas:

- Sintetizar MOFs bimetalicos basados en níquel y un segundo metal (cobalto, cobre, hierro o titanio) diferenciándose entre sí por el ligando orgánico.
- Sintetizar MOFs basados en hierro con distintas proporciones de níquel.
- Obtener carbones activos a partir de la pirólisis controlada de los MOFs bimetalicos sintetizados.
- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados.
- Selección de catalizadores para medir la capacidad catalítica en la reacción de metanación de CO₂.

Por otro lado, a nivel personal se propone como objetivos la adquisición de conocimientos y experiencia en el trabajo en un laboratorio de ingeniería química. Adquirir la soltura suficiente para realizar cualquier síntesis a partir de artículos y estudios publicados en bibliografía.

Conocer distintas técnicas de caracterización fisicoquímica tales como la espectrometría infrarroja, la adsorción de nitrógeno o la cromatografía de gases. Ser capaz de representar, interpretar y plantear hipótesis científicas a partir de los datos obtenidos mediante la experimentación. Y finalmente, adquirir habilidades en la redacción y difusión de un estudio científico.

2 Materiales y métodos

Los instrumentos del laboratorio para las síntesis que se usaron son los habituales empleados en síntesis química. Los instrumentos para más usados fueron: una centrifuga con sus correspondientes tubos de centrifuga de 500 ml en donde se separaban los sólidos obtenidos de la reacción, un baño de ultrasonidos con el fin de suspender de forma coloidal el material sobre un solvente distinto al de reacción, un horno con salida de gases para el secado y un desecador al vacío con capacidad calefactora. La mayoría de las síntesis se realizaron a presión autógena, en autoclaves de teflón de 50 o 100 mL. Para la síntesis de carbones a partir de MOFs se usó un horno tubular con reactor de cuarzo donde se encontraba el material en atmósfera inerte.

Los reactivos utilizados se organizan en tres familias: disolventes, sales metálicas y ligandos orgánicos. Los materiales fueron adquiridos en *Sigma Aldrich* [17]. Todos los reactivos fueron utilizados sin purificación previa.

En cuanto a los disolventes más usados se encuentran el agua desionizada, el DMF (N,N-dimetilformamida) (>99.8%), el etanol (95%) y el metanol (99.8%). Con estos tres últimos disolventes se trabajó en la cabina de flujo laminar por su volatilidad y toxicidad.

En cuanto a las sales metálicas para los principales MOFs sintetizados fueron:

- acetato de níquel tetrahidratado, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98%).
- nitrato de níquel (II) hexahidratado, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (>98.5%).
- cloruro de fierro (II) tetrahidratado, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.9%)
- acetato de zinc dihidratado, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (>98%).
- acetato de cobre monohidratado, $\text{C}_4\text{H}_6\text{CuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (97%).
- acetato de cobalto tetrahidratado, $\text{CoC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.9%).
- cloruro de titanio (IV), Cl_4Ti (99.9%).
- nitrato de cobre (II) tetrahidratado, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99%).
- cloruro de cobalto (II) hexahidratado, $\text{Cl}_2\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%).
- cloruro de hierro (II) tetrahidratado, $\text{Cl}_2\text{Fe} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98%).

En cuanto a ligandos orgánicos, se usaron tres compuestos distintos. Estos fueron elegidos por su capacidad de formación de polímeros y la facilidad de coordinar los metales formando estructuras de MOFs:

- Ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (>99%) (BTC), también conocido como ácido trimésico o ácido 1,3,5-tricarboxibencénico, tiene tres grupos carboxilo (-COOH) en las posiciones 1, 3 y 5 del anillo bencénico. [Fig.3, A]
- Ácido 1,4-benzenodicarboxílico (98%) (BDC), también conocido como ácido tereftálico o ácido para-ftálico, este ácido tiene dos grupos carboxilo (-COOH) en las posiciones 1 y 4 del anillo bencénico. [Fig.3, B]
- Ácido 2,5-dihidroxitereftálico (98%) (H₄dhtp), se trata de un anillo aromático con dos grupos hidroxilo (-OH) en las posiciones 2 y 5 del anillo bencénico, y dos grupos carboxilo (-COOH) en las posiciones 1 y 4 del anillo bencénico. [Fig.3, C]

Así como otros reactivos químicos como la polivinilpirrolidona o el NaOH.

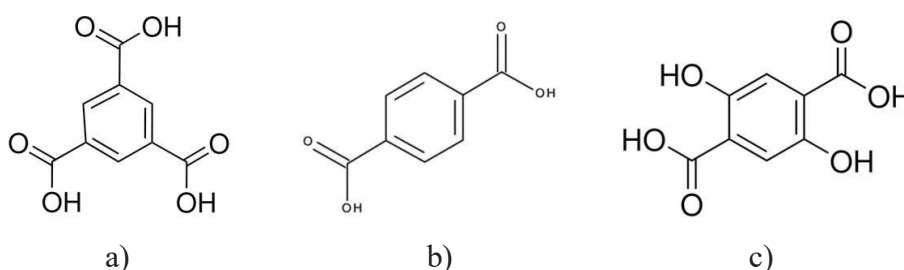


Fig. 3: imágenes de la estructura orgánica: a) BTC, b) BDC, c) H₄dhtp [17]

2.1 Síntesis de MOF basados en níquel

2.1.1 Síntesis de monometálicos

Se sintetizaron MOFs basados en níquel con tres ligandos orgánicos distintos: Ni-MOF-74 [18], Ni-MOF-BDC y Ni-MOF-BTC [19].

Para la síntesis del catalizador Ni-MOF-74 se usó como ligando orgánico el ácido 2,5-dihidroxitereftálico (H₄dhtp) y acetato de níquel tetrahidratado, Ni(CH₃CO₂)₂·4H₂O, como sal metálica a partir de protocolos publicados previamente [18]. Se disolvieron 2 mmol de la sal metálica de níquel en 137 mmol de DMF. Por otro lado, se disolvió 1 mmol de ligando orgánico, H₄dhtp, en 137 mmol de DMF. Gota a gota se añadió la disolución metálica en la disolución con el ligando, provocando casi de inmediato, una precipitación de sólido. Se mantuvo en agitación 20 horas a temperatura ambiente. El sólido resultante se recuperó mediante centrifugación a 9000 rpm y se lavó dos veces con DMF y tres con metanol. Finalmente, se secó el material en un horno a 60 °C.

Para la síntesis del catalizador Ni-MOF-BDC y Ni-MOF-BTC se usaron como ligandos orgánicos el ácido 1,4-benzenodicarboxílico (BDC) y ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC), respectivamente. Se empleó nitrato de níquel (II) hexahidratado, Ni(NO₃)₂·6H₂O, como sal metálica siguiendo protocolos publicados en literatura [19].

Para el caso del Ni-MOF-BDC se disolvieron 864 mg de la sal metálica de níquel y 498 mg de BDC en 20 mL de DMF. Posteriormente se añadieron 5 ml de NaOH 0.4 M. Una vez se habían disuelto

todos los reactivos, se traspasó a un autoclave de teflón y se mantuvo a 100 °C durante 12 horas. Se recuperó el material resultante mediante centrifugación con etanol y agua desionizada. Tras esto se secó el material en un horno a 60 °C.

Para sintetizar Ni-MOF-BTC se disolvieron 432 mg de la sal metálica de níquel, 1.5 g de polivinilpirrolidona y 150 mg de BTC, el ligando orgánico, en una solución formada por 10 ml de DMF, 10 mL de etanol y 10 mL de agua desionizada. Una vez se habían disuelto todos los reactivos, se traspasó a un autoclave de teflón y se mantuvo a 150 °C durante 10 horas. En cuanto al lavado del sólido resultante se centrifugó la solución varias veces con DMF y etanol. Tras esto se secó el material en un horno a 60 °C.

2.1.2 Síntesis de bimetálicos

En el caso de las síntesis de MOFs bimetálicos, se modificaron los protocolos previamente empleados, añadiendo pequeñas proporciones de la sal metálica de la especie añadida.

En el caso del Ni- M_y -MOF-74, se añadió cinc (Ni-Zn-MOF-74), cobalto (Ni-Co-MOF-74) y cobre (Ni-Cu-MOF-74). Las relaciones entre metales fueron de 1 mmol de sal de níquel y 1 mmol de la segunda sal metálica. Las sales fueron acetato de zinc dihidratado, acetato de cobre monohidratado y acetato de cobalto tetrahidratado.

En el caso del Ni $_x$ - M_y -MOF-BTC, se añadió titanio (Ni-Ti-MOF-BTC), cobalto (Ni-Co-MOF-BTC) y cobre (Ni-Cu-MOF-BTC). Las relaciones entre metales fueron de 5 %, 10 % y 50 % del segundo metal con relación a la cantidad de metal total incorporado. Las sales fueron cloruro de titanio, nitrato de cobre y cloruro de cobalto. Análogamente se prepararon los compuestos bimetálicos como Ni $_x$ - M_y -MOF-BDC, se experimentó con Co, Cu, Ti y Fe al 5 %, 10 % y 50 % en masa al igual que en el caso anterior. Las sales fueron cloruro de titanio, nitrato de cobre y cloruro de cobalto y cloruro de hierro (II).

2.2 Síntesis de MOFs basados en hierro

2.2.1 Síntesis de monometálico

Para la síntesis de Fe-BTC se forma una primera disolución de NaOH 1 M, 23.72 g y 1.676 g de BTC. Por otro lado, se prepara una segunda disolución de agua, 97.2 g y 2341.8 g de FeCl₂. Sobre la disolución con la sal metálica se añade gota a gota la disolución con el ligando orgánico provocando la precipitación del MOF de forma inmediata. Se mantiene en agitación durante 20 horas a temperatura ambiente. El material recuperado por centrifugación es lavado con agua, etanol y metanol y secado finalmente a 60°C.

2.2.2 Síntesis de bimetálicos

Con el fin de experimentar la capacidad del níquel como agente para la catálisis se decidió hacer un material bimetálico de hierro y níquel. Se propuso realizar 3 proporciones de Ni frente a Fe: Un 10%, un 20% y un 40%.

En este caso la síntesis es idéntica a la anterior, tan solo cambia en la cantidad de sal de hierro, cloruro de hierro (II), y se introduce una cantidad de cloruro de níquel con respecto a las proporciones en masa antes expuestas. Los materiales obtenidos se denominaron de forma análoga al material del que provienen:

- Fe₉₀-Ni₁₀-MOF-BTC.
- Fe₈₀-Ni₂₀-MOF-BTC.
- Fe₆₀-Ni₄₀-MOF-BTC.

2.3 Síntesis de carbones basados en MOFs.

Los carbones se sintetizaron a partir de la pirólisis controlada de MOFs [20]. Para ello se tomó entre 0.7 y 1 g de material de partida. El reactor se barrió con una corriente inerte de 20 mL/min de N₂. Desde temperatura ambiente, se comenzó a subir la temperatura durante una hora hasta alcanzar los 600 grados centígrados. Esto equivale a unos 10 °C/min durante una hora. En este tiempo se considera que todo el oxígeno en forma de gas alojado en el interior del material, así como el agua y restos de disolvente han sido desplazados y la pirolisis no formará óxidos sino carbonos con los centros metálicos en su estructura. Se mantuvo el material a 600 grados centígrados durante 3 horas y se dejó enfriar hasta que alcanzara la temperatura del laboratorio. .

La forma de nombrar dichos carbonos es poniendo el sufijo “@c” tal y como se muestra en el siguiente ejemplo: Ni₉₀-Cu₁₀-BDC@C.

2.4 Caracterizaciones fisicoquímicas.

Se analizaron los materiales sintetizados a través de la adsorción de gases mediante los métodos B.E.T., Langmuir y t-plot y las características químicas mediante espectroscopía FTIR.

En primer lugar, se eligió hacer uso de la adsorción de gases para conocer la estructura del material. A partir de la porosidad de las familias de los materiales sintetizados se podía especular si el metal había coordinado en la estructura porosa, formándose efectivamente el MOF. La información sobre el tipo de porosidad y tamaño de poro es interesante para este trabajo porque permite estimar la capacidad de adsorción de CO₂. El uso de la espectroscopía FTIR da información sobre el grado de coordinación de los núcleos metálicos de los MOFs con el ligando orgánico. También puede dar a conocer si en el material sigue habiendo disolventes y el grado de humedad. Con la espectroscopía se espera ver la vibración de determinados grupos funcionales para saber si la estructura se ha formado mediante los enlaces esperados. En caso de hacerlo, también se puede ver si se rompen o generan nuevos grupos funcionales.

2.4.1 Adsorción de gases.

El análisis de adsorción de N₂ a 77K se realizó en el equipo Micromeritics GEMINI V 2380. El material se dejaba una noche desgasificando a 150 °C en atmósfera inerte (N₂).

A partir de la isoterma de adsorción de N₂ recogida se calculaba el área superficial siguiendo el modelo de Langmuir, BET o t-plot dependiendo de la tipología de material. Estos métodos matemáticos se explican en detalle en Anexos.

2.4.2 FTIR.

El método de caracterización FTIR (Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier, por sus siglas en inglés) es una técnica analítica utilizada para estudiar las propiedades químicas de los materiales mediante la interacción de la radiación infrarroja con las vibraciones moleculares.

El equipo utilizado fue FT/IR-4700 (Jasco) empleando la técnica de reflectancia total atenuada (ATR) en el rango de longitud de onda entre 4000 y 400 cm⁻¹.

La espectroscopía FTIR involucra la emisión de radiación infrarroja a la muestra y la medición de la cantidad de radiación que es absorbida a diferentes frecuencias infrarrojas. Cada grupo funcional tiene vibraciones moleculares únicas que corresponden a ciertas frecuencias infrarrojas. Estas vibraciones se deben a los cambios en los momentos dipolares de los enlaces químicos a medida que las moléculas vibran. El método FTIR difiere de los espectrómetros infrarrojos convencionales en que utiliza la transformada de Fourier para adquirir datos. En lugar de analizar la intensidad de la radiación en función de la longitud de onda, la espectroscopía FTIR mide la intensidad en función del número de onda, que es inversamente proporcional a la longitud de onda. Esto permite una mayor resolución y precisión en la determinación de las frecuencias de vibración.

El proceso de caracterización FTIR implica los siguientes pasos:

1. Emitir un rango de radiación infrarroja a través de la muestra.
2. La radiación que pasa a través de la muestra se separa en diferentes longitudes de onda utilizando un interferómetro.
3. Las señales infrarrojas resultantes se transforman utilizando la transformada de Fourier, lo que proporciona un espectro infrarrojo. Este espectro muestra las bandas de absorción que corresponden a las vibraciones moleculares.
4. El espectro resultante se compara con bases de datos de espectros infrarrojos conocidos para identificar los grupos funcionales presentes en la muestra y determinar la composición química.

2.5 Caracterización de la actividad catalítica.

La actividad catalítica del material se evaluó a partir de la metanación de CO₂. La planta de catálisis consta de dos partes: el reactor y el cromatógrafo de gases [Fig. 4]. Ambas están conectadas a diferentes líneas de gases, aunque solo se usaron dos: H₂ para hidrogenar el material antes de analizarlo y arrastrar los gases tanto de la instalación como los alojados en el interior del material y gas de síntesis que consta de CO₂, H₂ y N₂, como patrón interno, para reaccionar en el seno del material catalítico y poder medir su actividad.

Las proporciones de estos gases son de 72% de nitrógeno, 18% de dióxido de carbono y un 10% de hidrógeno molecular, relación estequiométrica según la reacción de Sabatier.

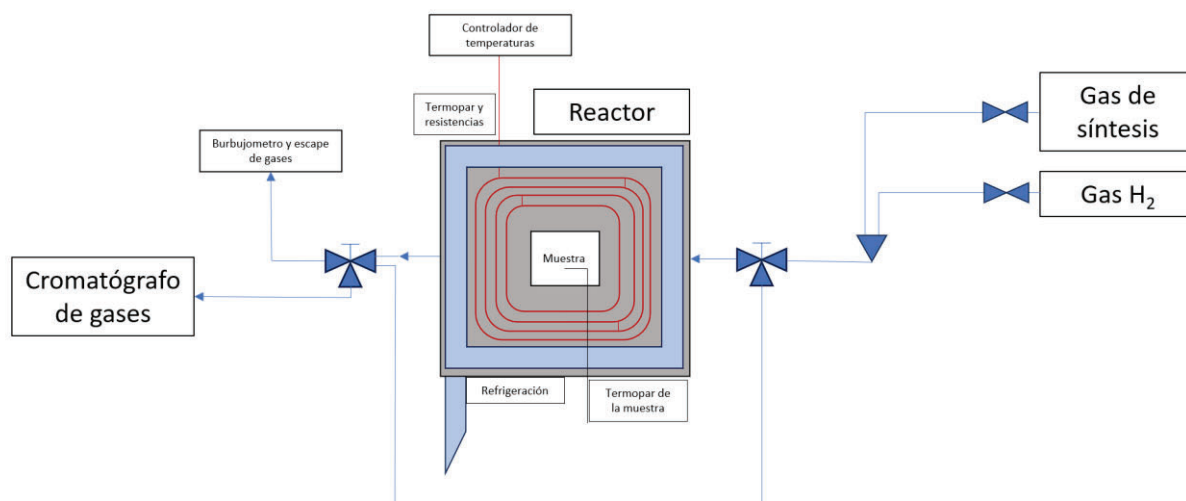


Fig. 4: Diagrama de la planta de catálisis

Por otro lado, para analizar la composición química de la corriente de salida del reactor se encontraba, un Sistema Micro GC Agilent 990 PRO, un cromatógrafo de gases de altísima sensibilidad y precisión con tres columnas cromatográficas y un detector de conductividad térmica para medir la cantidad de CH₄ y CO producidos, así como la cantidad de patrón interno (N₂) y poder establecer valores cuantitativos.

La cámara de reacción era refrigerada con un circuito de agua y contaba con dos termopares: uno en el seno del equipo de reacción, donde se colocaba el material a analizar, y el otro dentro del reactor que controlaba los calefactores de la planta. La planta de reacción también cuenta con la capacidad de suministrar luz para comparar la capacidad fotocatalítica de los materiales. No obstante, por cuestiones de limitación temporal, el estudio de la actividad fotocatalítica del material no pudo ser realizado.

El material era pretratado previamente al análisis con una corriente de 15 mL/min de H₂ a 350 °C durante 1 h y a temperatura ambiente durante la noche con el objetivo de reducir el Ni del catalizador. Una vez reducido el Ni, el material era homogenizado térmicamente a 80 °C. A continuación se hacía circular el gas de reacción mientras se elevaba la temperatura del lecho hasta los 475 °C.

Para los cálculos tanto de la tasa en mmol·g⁻¹·h⁻¹ como del rendimiento se tuvo que tener en cuenta las cantidades estequiométricas de la reacción de Sabatier. Estas relaciones entre moles de la reacción son las mismas que las proporciones de CO₂, H₂ y N₂ que contiene la línea de alimentación del gas de síntesis. Se tomaban 3 medidas antes de empezar a analizar las muestras para establecer un cero y poder sacar conclusiones cuantitativas. Los datos que daba el cromatógrafo al final del análisis estaban expresados en porcentaje de cada elemento analizado por muestra tomada. Con el N₂ como patrón interno inerte, conociendo las concentraciones iniciales y la cantidad de muestra que toma el cromatógrafo se pueden conocer la cantidad de analito por muestra. Para el cálculo del rendimiento tan solo es necesario conocer la cantidad de CO₂ que hay en el gas de síntesis y la cantidad producida de CH₄ y CO en cada momento.

3 Resultados y discusión

3.1 Resultados de las síntesis de los MOFs y los carbones.

A continuación, se muestran los resultados más relevantes de los materiales sintetizados. Esta ordenado de la siguiente forma:

- Familia de Ni-MOF-74.
- Ni-MOF-BDC, Ni-MOF-BDC-NH₂ y Ni-MOF-BTC.
- Ni-MOF-BTC con Cu, Co y Ti al 5% y 10%.
- Ni-MOF-BDC con Cu, Co, Ti y Fe al 5% y 10%.
- Familia de Fe-MOF-BTC.

Las síntesis de esta familia de MOFs fueron muy poco eficientes dando cantidades de masa mucho más pequeñas de lo esperado o características físicas no deseadas. Por consecuencia de la escasez de material y la mala apariencia del MOF obtenido, por comparación con otros materiales similares, se trató de modificar el proceso de síntesis [Fig. 5].

La inestabilidad térmica del ambiente del laboratorio en las horas que debiera estar en agitación llevó a plantear las siguientes modificaciones: Se mantuvo la reacción en agitación con un baño de hielo para controlar que la temperatura estuviera por debajo de 0 °C y, por otro lado, se mantuvo otra reacción en agitación a 50 °C. Los resultados fueron similares. Entonces la contra hipótesis formulada fue la inestabilidad térmica al secar el MOF por lo que se le seco al vacío y con otras medidas de lavado. Aunque aparentemente el MOF mejoró seguía sin reunir las características físico químicas deseadas y se descartó el continuar estas síntesis.

Material	Ni-MOF-74						Ni-Zn-MOF-74	Ni-Zn-MOF-74	Ni-Co-MOF-74	Ni-Cu-MOF-74
Masa (mg)	3516,3	296,6	308,2	321,6	401,2	790,5	296,6	296,6	300,4	300,4



Fig. 5: Fotografía de izquierda a derecha de los seis materiales de la familia Ni-MOF-74 y los cuatro bimetalicos, dos de Zn, uno de Co y el ultimo de Cu.

A continuación, se presentan los MOFs sintetizados basados en níquel de las familias con BDC y BTC [Fig. 6]. Estos MOF tenían mejores características físicas, como una densidad menor y una apariencia pulverulenta, al contrario que la anterior síntesis que producía solidos muy compactos y densos, por lo que se pudo trabajar con ellos para formar los bimetalicos y, posteriormente, los carbones activos.

Material	Ni-MOF-BTC-NH ₂	Ni-MOF-BTC	Ni-MOF-BDC
Masa (mg)	2966	559.5	494,6



Fig. 6: Imagen de las tres muestras de los MOFs, a la izquierda con BDC-NH₂, en el centro con BDC y a la derecha con BTC

En este caso se procedió a sintetizar los MOFs bimetálicos de BTC [Fig. 7]. Todos los bimetálicos al 10% tenían una apariencia similar, pulverulenta. Los MOFs del 5% presentaban una dureza y una densidad mucho mayor al resto de los materiales de la misma familia.

Material	Ni ₉₅ -Co ₅ -MOF-BTC	Ni ₉₅ -Cu ₅ -MOF-BTC	Ni ₉₅ -Ti ₅ -MOF-BTC	Ni ₉₀ -Co ₁₀ -MOF-BTC	Ni ₉₀ -Cu ₁₀ -MOF-BTC	Ni ₉₀ -Ti ₁₀ -MOF-BTC
Masa (mg)	676,7	107,7	221,3	520,4	1884,6	621,8

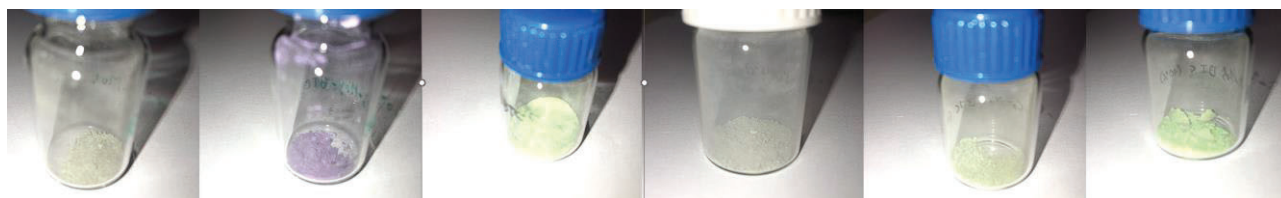


Fig. 7: Muestras de cada MOF bimetálico de BTC. De izquierda a derecha se encuentran los tres MOF de Co, Cu y Ti al 10% y los otros tres al 5%

Material	Ni ₉₅ -Co ₅ -MOF-BDC	Ni ₉₅ -Cu ₅ -MOF-BDC	Ni ₉₅ -Ti ₅ -MOF-BDC	Ni ₉₀ -Co ₁₀ -MOF-BDC	Ni ₉₀ -Cu ₁₀ -MOF-BDC	Ni ₉₀ -Ti ₁₀ -MOF-BDC	Ni ₉₀ -Fe ₁₀ -MOF-BDC
Masa (mg)	547,1	616,4	437,8	1689,1	1919,8	1790,3	611,2

En este caso se procedió a sintetizar los MOFs bimetálicos de BDC [Fig. 8]. Al igual que en el caso anterior, los MOF al 10% resaltaban por su apariencia pulverulenta y menos densa con respecto a los MOF con un 5 % del otro metal. En este caso el MOF con hierro resulto en varias fases, probablemente no coordinen el níquel y el hierro en la misma estructura.



Fig. 8: Muestras de cada MOF bimetálico de BDC. De izquierda a derecha, arriba encuentran los cuatro MOF de Cu, Co, Ti y Fe al 10%. Abajo se encuentran los cuatro MOF de Co, Cu y Ti al 5%.

En cuanto a los resultados de la familia Fe-MOF-BTC [Fig. 9], resultan más esperanzadores: la estética general es pulverulenta y muy poco densa el rendimiento de la síntesis es claramente mayor con respecto a las otras síntesis y el material es completamente homogéneo. Siendo la síntesis más suave y ecológica de todas resulta ser la que mejor resultados da con respecto a cantidad de material sintetizado.

Material	Fe-MOF-BTC	Fe ₉₀ -Ni ₁₀ -MOF-BTC	Fe ₈₀ -Ni ₂₀ -MOF-BTC	Fe ₆₀ -Ni ₄₀ -MOF-BTC
Masa (mg)	1958	2531,5	2459,6	1971,3



Fig. 9: Muestras del Fe-MOF-BTC y Fe₆₀-Ni₄₀-MOF-BTC

En el caso de la pirolisis los materiales se organizan en las tres familias de MOF seleccionados para formar los carbonos activos:

- Familia de Ni-BDC@C con Cu, Co y Ti al 10%.
- Familia de Ni-BTC@C con Cu, Co y Ti al 10%.
- Familia de Fe-BTC@C.

La masa del carbón se ve reducida con respecto al MOF original entre un 30% y un 40%, con la excepción del Ni₉₀-Co₁₀-BTC@C que perdió alrededor de un 60% de la masa

Material	Ni ₉₀ -Co ₁₀ -BDC@C	Ni ₉₀ -Cu ₁₀ -BDC@C	Ni ₉₀ -Ti ₁₀ -BDC@C
Masa del MOF de origen (mg)	1689.1	1919.8	1790.3
Masa del MOF restante (mg)	711.1	1155.8	987.3
Masa antes de pirolizar (mg)	978	764	803
Masa después de pirolizar (mg)	297.7	213.3	260.1
Masa perdida (mg)	680.3	550.7	542.9

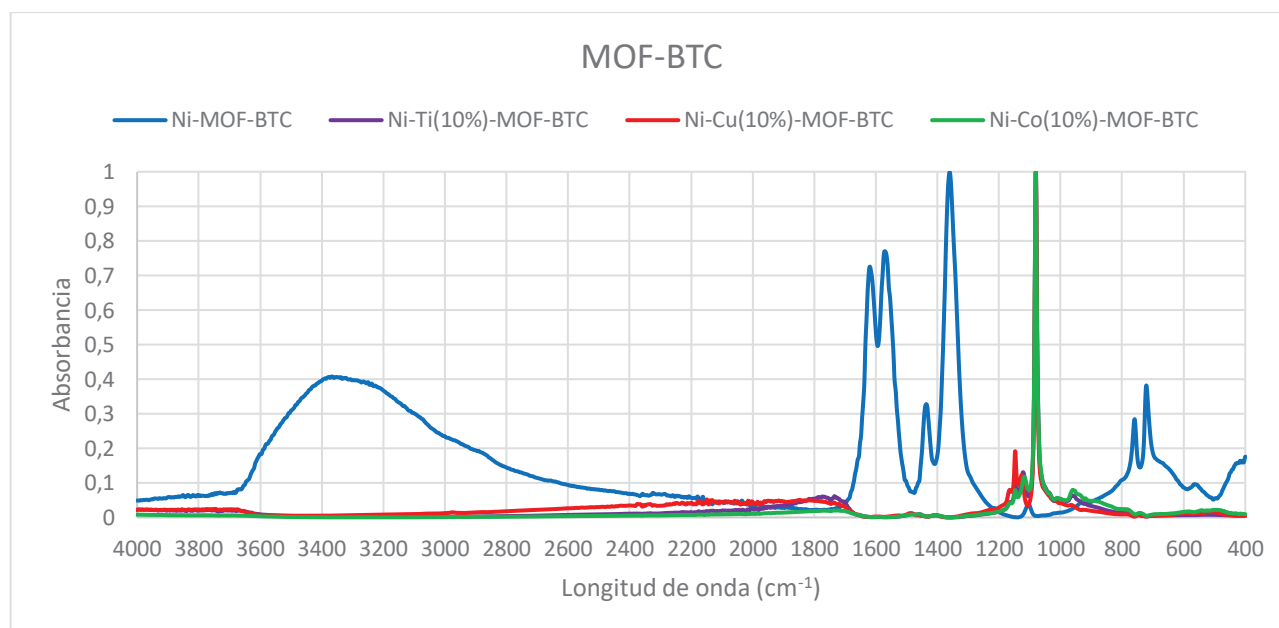
Material	Ni ₉₀ -Co ₁₀ -BTC@C	Ni ₉₀ -Cu ₁₀ -BTC@C	Ni ₉₀ -Ti ₁₀ -BTC@C
Masa del MOF de origen (mg)	520.4	1884.6	621.8
Masa del MOF restante (mg)	307.4	1572	202.8
Masa antes de pirolizar (mg)	213	312.6	419
Masa después de pirolizar (mg)	128.1	129.6	173
Masa perdida (mg)	84.9	183	246

Material	Fe ₉₀ -Ni ₁₀ -BTC@C	Fe ₉₀ -Ni ₁₀ -BTC@C	Fe ₉₀ -Ni ₁₀ -BTC@C
Masa del MOF de origen (mg)	2531.5	2459.6	1971.3
Masa del MOF restante (mg)	2242.5	1989.6	1223.3
Masa antes de pirolizar (mg)	289	470	748
Masa después de pirolizar (mg)	109.8	157.1	328
Masa perdida (mg)	179.2	312.9	420

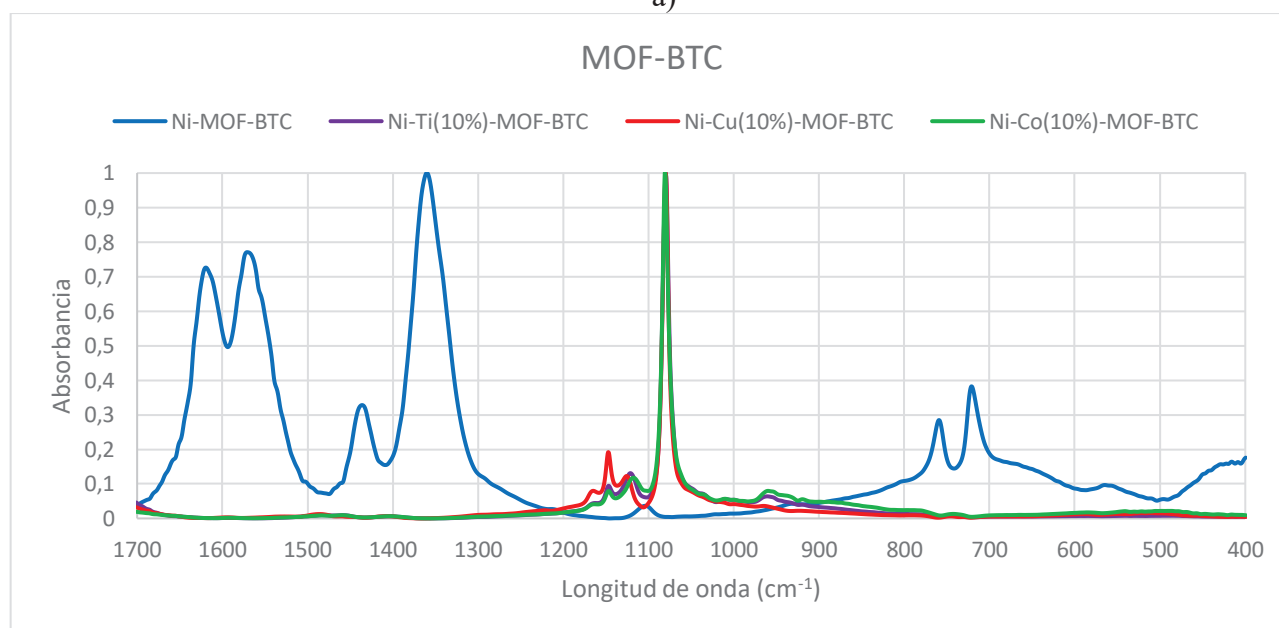
3.2 Resultados de la espectroscopía FTIR.

A raíz de los resultados de síntesis obtenidos y de las cualidades morfológicas observadas se seleccionaron las familias de materiales basadas en níquel con los ligandos orgánicos BTC y BDC y la familia de MOF con el hierro. Los MOFs dentro de las familias basadas en níquel seleccionados para la caracterización mediante espectroscopia de infrarrojo mediante transformada de Fourier fueron los de cobalto, cobre y titanio al 10%, además del MOF monometálico de níquel.

En las siguientes graficas se recogen los resultados de los materiales ordenados para las familias basadas en níquel:



a)



b)

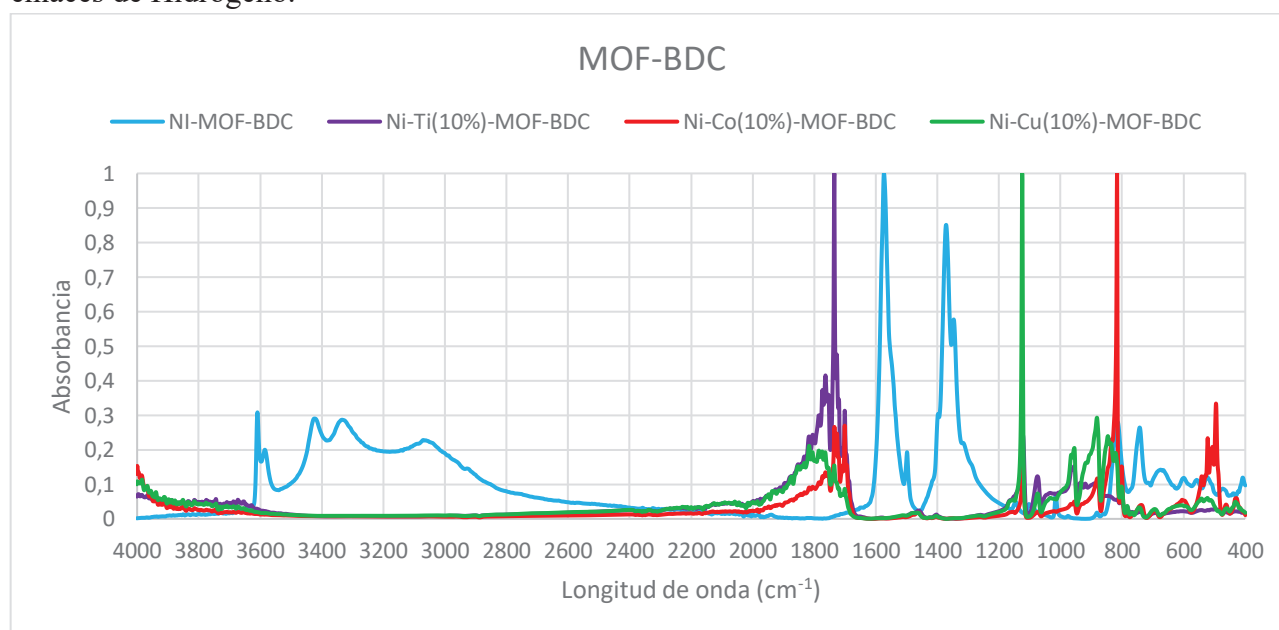
Fig. 10: a) Resultados de la espectroscopia FTIR para la familia de Ni-MOF-BTC. b) Una ampliación para destacar el rango entre 1700 y 400 cm^{-1} de los resultados anteriores.

En general, salvo en el Ni-MOF-BTC, no existe presencia de agua u otros disolventes con gran cantidad de enlaces de Hidrogeno, por lo que los materiales están secos. Estas bandas altas y anchas de agua o alcoholes suelen estar presentes en un amplio rango entre los 2400 y 3700 cm^{-1} como ocurre con el MOF monometálico de níquel sobre BTC [Fig. 10, A] [21].

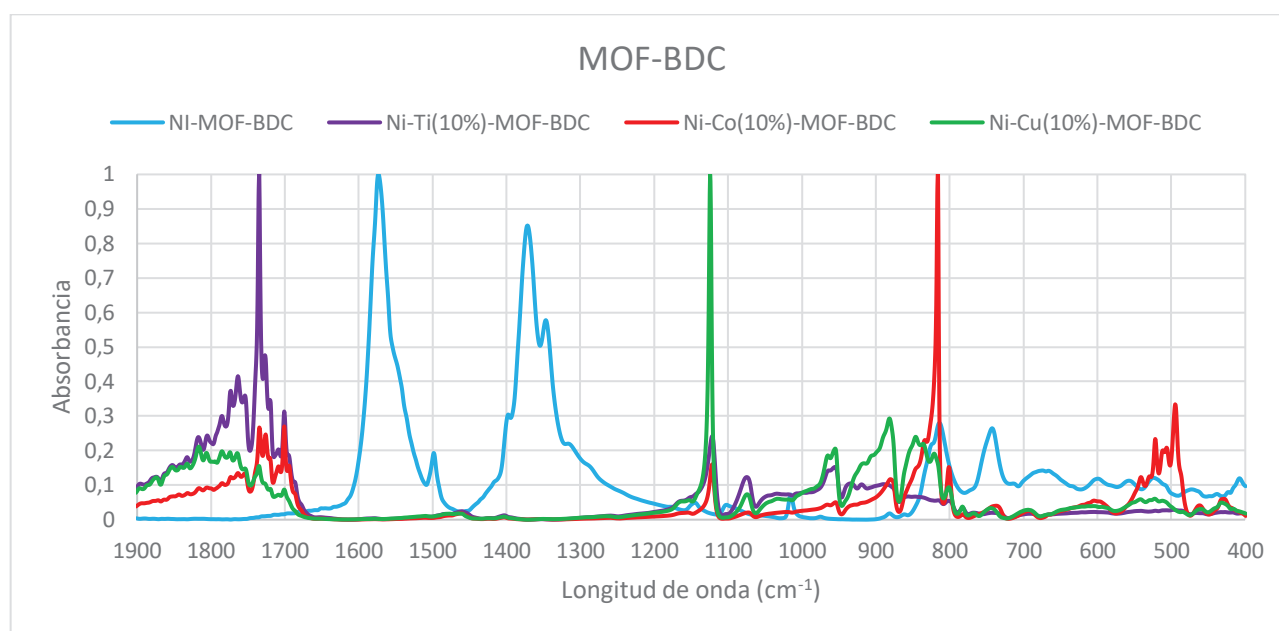
El caso de Ni-MOF-BTC es inusual frente al resto de materiales de su familia, dejando aparte el hecho de que se encuentre húmedo se puede apreciar un comportamiento anómalo. Mientras que el resto de los materiales forman un pico prominente a 1080 cm^{-1} y unos pequeños picos que dejan a su izquierda, que se asocian a los enlaces metálicos con la estructura orgánica. El MOF original muestra picos anchos y grandes en 1617 cm^{-1} , 1570 cm^{-1} , 1430 cm^{-1} , 1359 cm^{-1} siendo el más prominente y dos picos sobre una base ancha por encima del resto de materiales a 757 cm^{-1} y 719 cm^{-1} [Fig. 10, B]. Los dos primeros picos mencionados se suelen asociar a tensiones de alquenos o cetonas insaturadas. De 1440 cm^{-1} a 1390 cm^{-1} se suele asociar a ácidos carboxílicos no sustituidos y hasta 1330 cm^{-1} a grupos alcohol [21]. El BTC contiene tres grupos carboxilos por donde se forman los enlaces para formar la estructura policarbonada, esta parece haberse roto y puede ser que el níquel haya coordinado en estos grupos carboxilo, al contrario que en el resto de los materiales de su familia.

Por lo tanto, el Ni-MOF-BTC podría presentar una estructura muy distinta al resto de MOFs y se descarta este material como precursor. Sin embargo, los MOFs bimetálicos al 10% comparten estructura, siguen siendo interesantes para el estudio.

En el caso de la familia de NI-MOF-BDC, se obtienen unos resultados análogos a los anteriores. El MOF original presenta entre 3600 cm^{-1} y 2400 cm^{-1} muestra una banda ancha con varios picos [Fig. 11, A]. Podría tratarse en parte a algo de agua o disolvente del material, pero muestra un paralelismo con el Ni-MOF-BTC a partir de los 1700 cm^{-1} . Además, en 3600 cm^{-1} , 3582 cm^{-1} , 3419 cm^{-1} y 3325 cm^{-1} lo normal es encontrar vibraciones de los grupos alcohol o ácidos carboxílicos que forman enlaces de Hidrogeno.



a)



b)

Fig. 12: a) Resultados de la espectroscopia FTIR para la familia de Ni-MOF-BDC. b) Una ampliación para destacar el rango entre 1900 y 400 cm⁻¹ de los resultados anteriores.

Tal y como se apreciaba con el Ni-MOF-BTC se detectan picos en el Ni-MOF-BDC un poco menores a 1600 cm⁻¹ y a 1400 cm⁻¹ que se habían asociado a grupos carboxilo no sustituidos o grupos alcohol, y como el resto de los materiales de la familia no lo presentan se adoptan las mismas conclusiones, este compuesto puede contener ácido carboxílicos no sustituidos [Fig. 11, B].

Por otro lado, los MOFs bimetalicos presentan en esta ocasión un gran número de picos distintos entre sí. Entre 1900 cm⁻¹ y 1650 cm⁻¹ se observan gran cantidad de perturbaciones y tres picos prominentes a 1760 cm⁻¹, 1734 cm⁻¹ y 1700 cm⁻¹, especialmente en el Ni₉₀-Ti₁₀-MOF-BTC. Se suelen asociar a aldehídos conjugados o a ácidos conjugados y el de 1760 cm⁻¹ a ácidos carboxílicos. También, existe un pico en los tres MOF a 1124 cm⁻¹, especialmente en el de Cu, que suele ser asociado a alcoholes secundarios o terciarios. Y un último pico prominente a 817 cm⁻¹ por parte del material con cobalto que se podría asociar a un carbono 1,4 disustituido con el metal [Fig. 11, B].

Estos enlaces comentados para los materiales bimetalicos parecen ser aquellos carbonos por donde los metales coordinan. Al encontrarse en el compuesto orgánico solo dos grupos carboxilos, los metales rompen la malla orgánica para poder coordinarse, al contrario que ocurre en el BTC. Esto puede explicar la presencia de enlaces -OH que se muestran entre 3600 cm⁻¹ y 2600 cm⁻¹ del Ni-MOF-BDC.

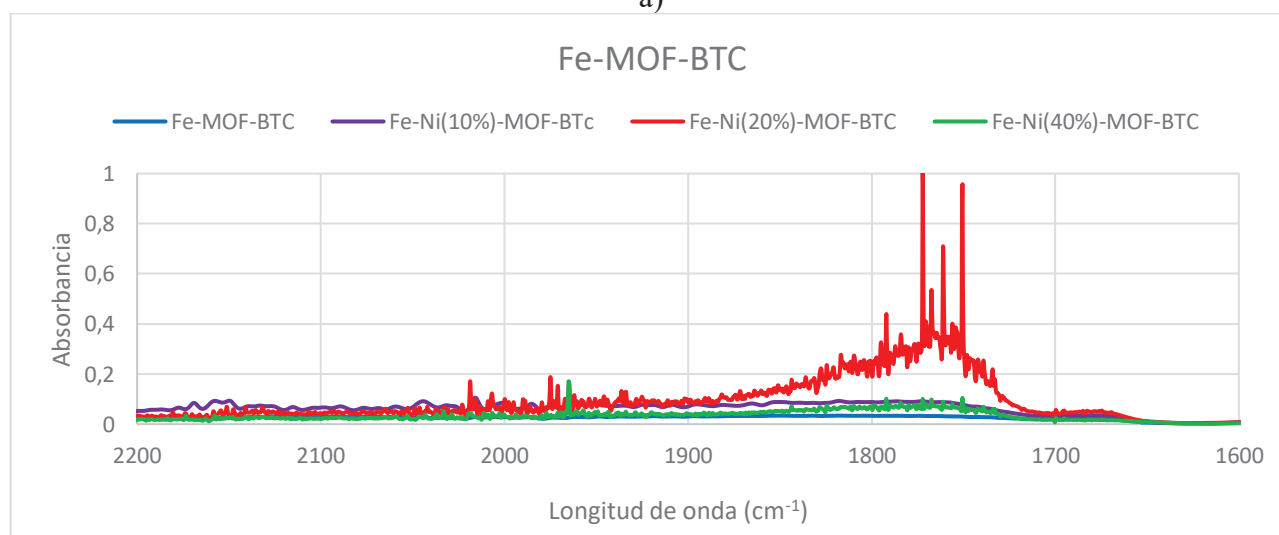
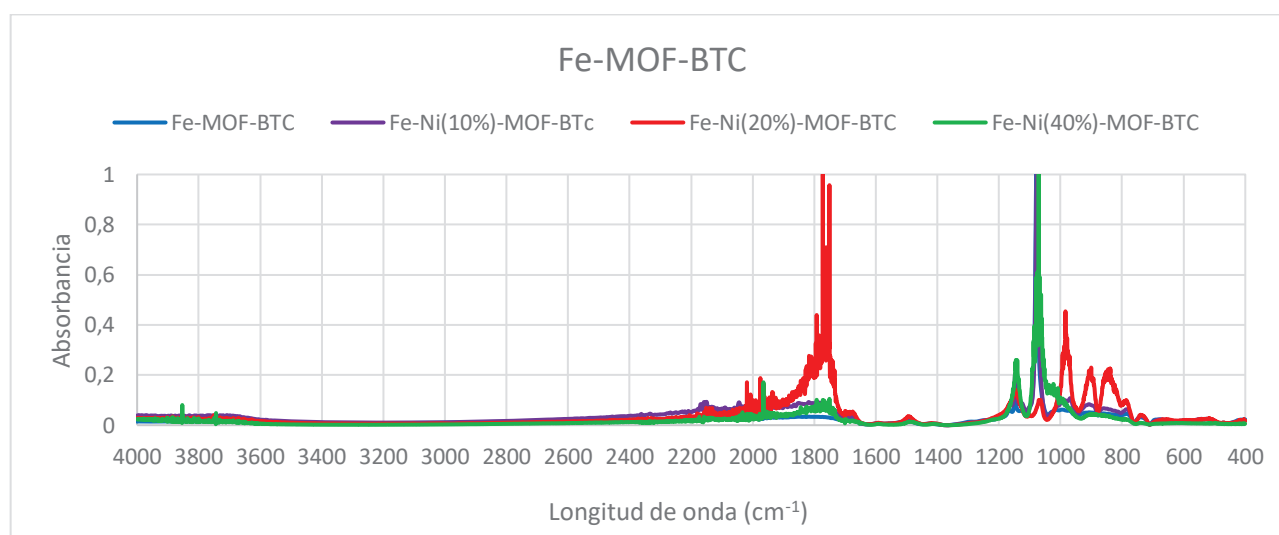
En el caso de los MOFs basados en Fe [Fig. 12, A] no se observa la presencia de agua u otro disolvente que forme enlaces de Hidrogeno. Tan solo existen dos zonas donde se aprecian picos que están entre 2200 cm⁻¹ y 1660 cm⁻¹ y entre 1200 cm⁻¹ y 720 cm⁻¹ [Fig. 12, A].

Las perturbaciones, interferencias y el ruido no permiten discernir muy bien los picos, sin embargo, en torno a 1770 cm⁻¹ se aprecia el máximo de un pico que se forma por el Fe₈₀-Ni₂₀-MOF-BTC lo que corresponde con un aldehído o un ácido conjugados, lugar donde el níquel o el hierro deben de

estar formando el complejo con la estructura. Por otro lado, existen las perturbaciones entre 1200 cm^{-1} y 720 cm^{-1} donde se pueden ver vibraciones de todo el resto de los materiales [Fig. 12, B]. Entre 1070 cm^{-1} y 1080 cm^{-1} se ve un máximo que comparten todos los materiales salvo el $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}\text{-MOF-BTC}$, en el caso del de 40% existe gran cantidad de perturbaciones por ruido o resonancias de la señal. En 1140 cm^{-1} aproximadamente se encuentra otro pico de todos los materiales. Estas señales suelen ser de alcoholes primarios o secundarios, carbón por el que probablemente se coordinen los metales.

Por último, el caso del MOF con 20% de hierro se observa un espectro inusual y se ven tres picos mas a 984 cm^{-1} , 900 cm^{-1} y 837 cm^{-1} , que suelen deberse a flexiones de alquenos disustituídos, en forma de vinilideno o monosustituídos [Fig. 12, C]. Por lo que el $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}\text{-MOF-BTC}$ podría presentar una estructura anómala frente al resto de los materiales de su familia

Para la familia basada en Fe el grafico obtenido del FTIR es muy diferente a los otros obtenidos:



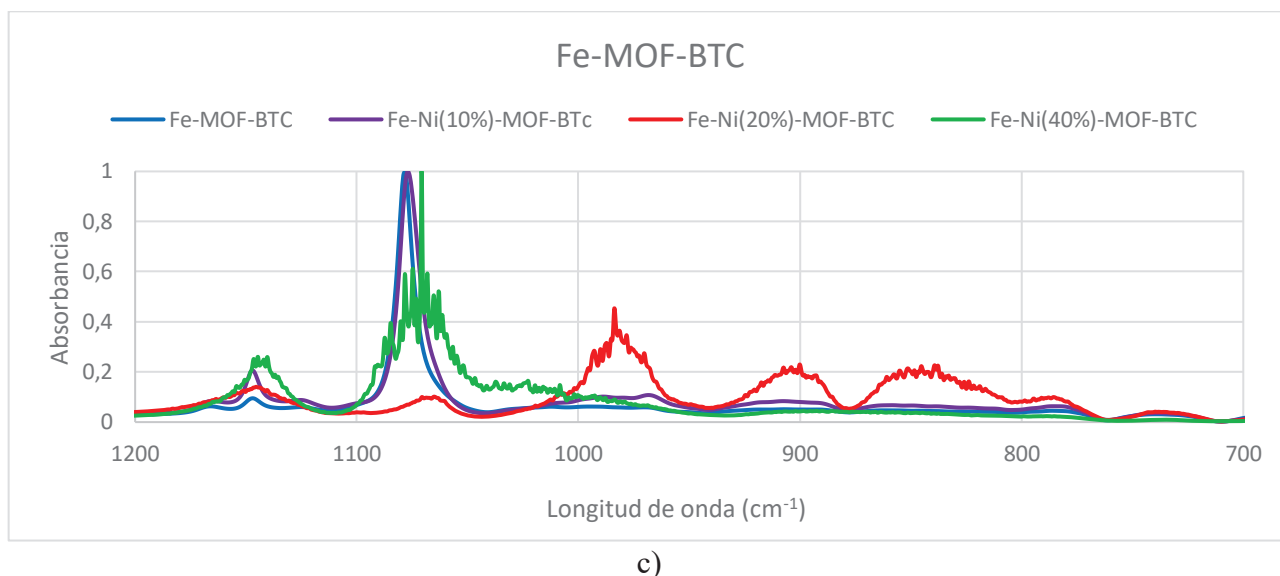


Fig. 12: a) Resultados de la espectroscopia FTIR para la familia de Fe-MOF-BTC. b) Una ampliación para destacar el rango entre 2200 y 1600 cm^{-1} de los resultados anteriores. c) Una ampliación para destacar el rango entre 1200 y 700 cm^{-1} de los resultados anteriores.

3.3 Resultados de la caracterización textural.

Los resultados de los materiales analizados se ordenan en familias:

1. Materiales basados en níquel con BDC como ligando.
2. Materiales basados en níquel con BTC como ligando.
3. Materiales basados en hierro con distintas concentraciones de níquel.
4. Carbonos de estos mismos materiales.

Para los MOF con ácido 1,2-bencenodicarboxílico (BDC) se estudiaron los materiales que contenían un 10% en Co, Cu y Ti. La siguiente figura [Fig. 13] representan las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K. De estas se obtiene la información necesaria para obtener los resultados sobre la porosidad.

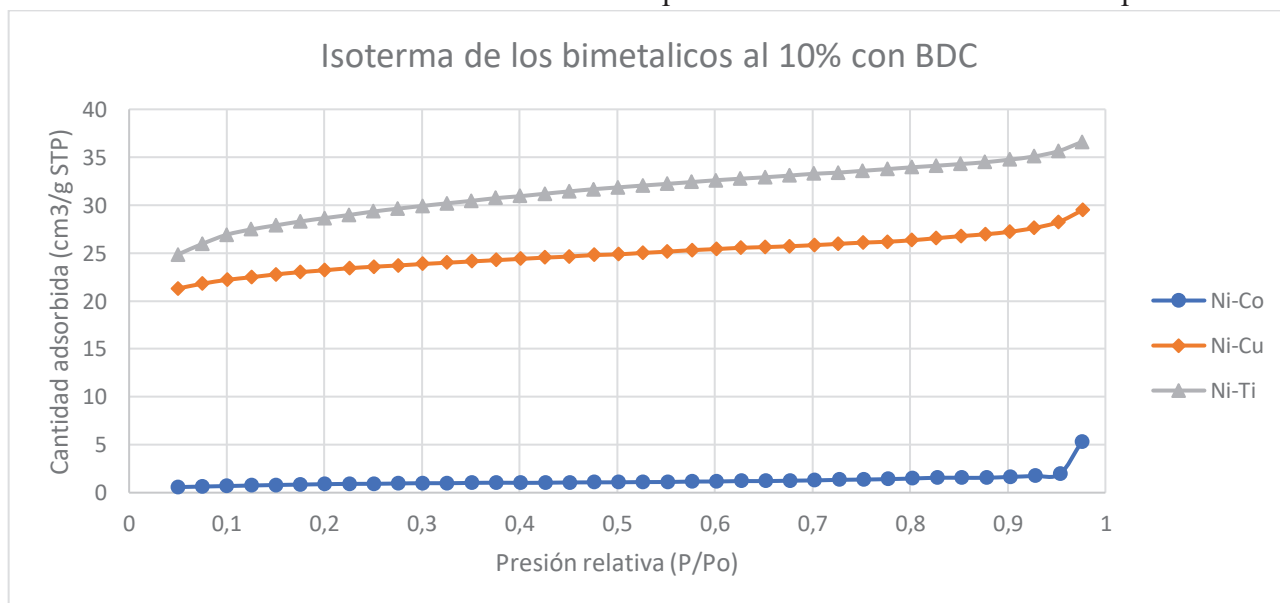


Fig. 13: Isotermas de los MOFs bimetalicos de la familia Ni-MOF-BDC.

Las diferencias entre la primera isoterma, la del MOF de níquel con Co, y las otras dos, es clara. La forma es distinta, mientras que la segunda y la tercera se ajustan claramente a una isoterma tipo III, la primera se podría ajustar a la misma isoterma pero la cantidad adsorbida es prácticamente nula [22]. De este apunte se puede deducir que el Ni₉₀-Co₁₀-MOF-BDC, a través de su tipo de isoterma, presenta una estructura prácticamente no porosa, lo que concuerda con la poca cantidad adsorbida. Y los otros dos materiales presentan un comportamiento característico de materiales meso- y macroporosos con un tamaño de poro de tamaño no homogéneo [23], aunque la cantidad adsorbida es muy pequeña con respecto a lo esperado, entre 80 y 100 m²/g.

En la siguiente tabla se reúnen los resultados de porosidad de estos materiales:

	Ni ₉₀ -Co ₁₀ -MOF-BDC	Ni ₉₀ -Cu ₁₀ -MOF-BDC	Ni ₉₀ -Ti ₁₀ -MOF-BDC
Micropore Area:	-	59.361 m ² /g	63.994 m ² /g
External Surface Area	3.513 m ² /g	20.070 m ² /g	35.452 m ² /g
Correlation Coefficient	0.9864	0.9947	0.9979
Total Surface Area (BET)	3.357 ± 0.054 m ² /g	79.432 ± 1.382 m ² /g	99.447 ± 1.746 m ² /g

Análogamente al apartado anterior se realizó el estudio para los MOFs con ligante orgánico el ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC), con los mismos metales a un 10% y mismas condiciones. Las siguientes isotermas resumen los resultados:

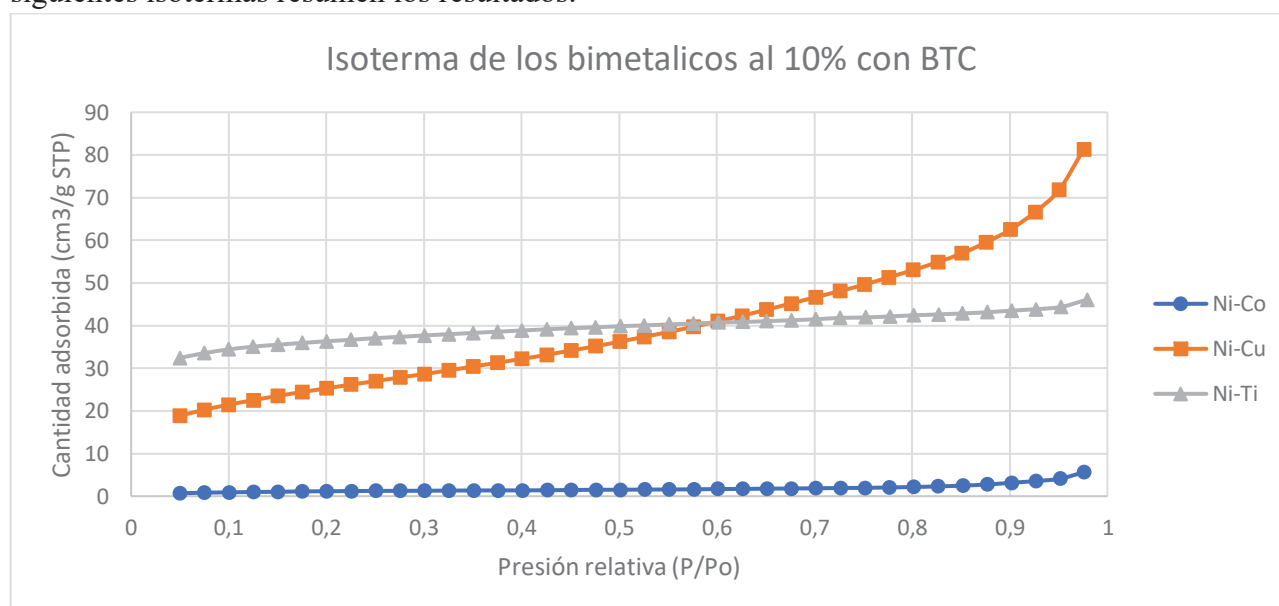


Fig. 14: Isotermas de los MOFs bimetalicos de la familia Ni-MOF-BTC.

En este caso las diferencias se dan entre la última isoterma, la del MOF de níquel con Cu, y las otras dos. La forma de la isoterma de Co y la de Ti parecen encajar a la isoterma de tipo III. De nuevo el material con Co presenta una porosidad muy limitada. Para el último material la isoterma encaja con la de tipo III, sin embargo, esta adsorbe más a presiones relativas mayores, se asemeja más a un material mesoporoso frente a los otros materiales que prácticamente no son porosos [Fig. 14] [23] [22].

Por lo que se puede deducir que el Ni₉₀-Co₁₀-MOF-BTC y el Ni₉₀-Cu₁₀-MOF-BTC a través de su tipo de isoterma, presenta una estructura prácticamente no porosa, lo que concuerda con la poca

cantidad adsorbida. El Ni₉₀-Cu₁₀-MOF-BTC por otro lado parece presentar mesoporosidad y la superficie del poro según el método BET mayor en estas familias.

En la siguiente tabla se reúnen los resultados de porosidad de estos materiales:

	Ni ₉₀ -Co ₁₀ -MOF-BTC	Ni ₉₀ -Cu ₁₀ -MOF-BTC	Ni ₉₀ -Ti ₁₀ -MOF-BTC
Micropore Area:	-	7.622 m ² /g	86.910 m ² /g
External Surface Area	5.246 m ² /g	83.852 m ² /g	38.291 m ² /g
Correlation Coefficient	0.9920	0.9998	0.9966
Total Surface Area (BET)	4.585 ± 0.045 m ² /g	91.474 ± 0.225 m ² /g	125.200 ± 2.195 ^a m ² /g

En el caso de los MOFs bimetalicos de hierro se estudiaron tres, uno al 10% de níquel, otro al 20% y el último al 50%, en las mismas condiciones de estudio que en los casos anteriores. Las siguientes isotermas resumen los resultados:

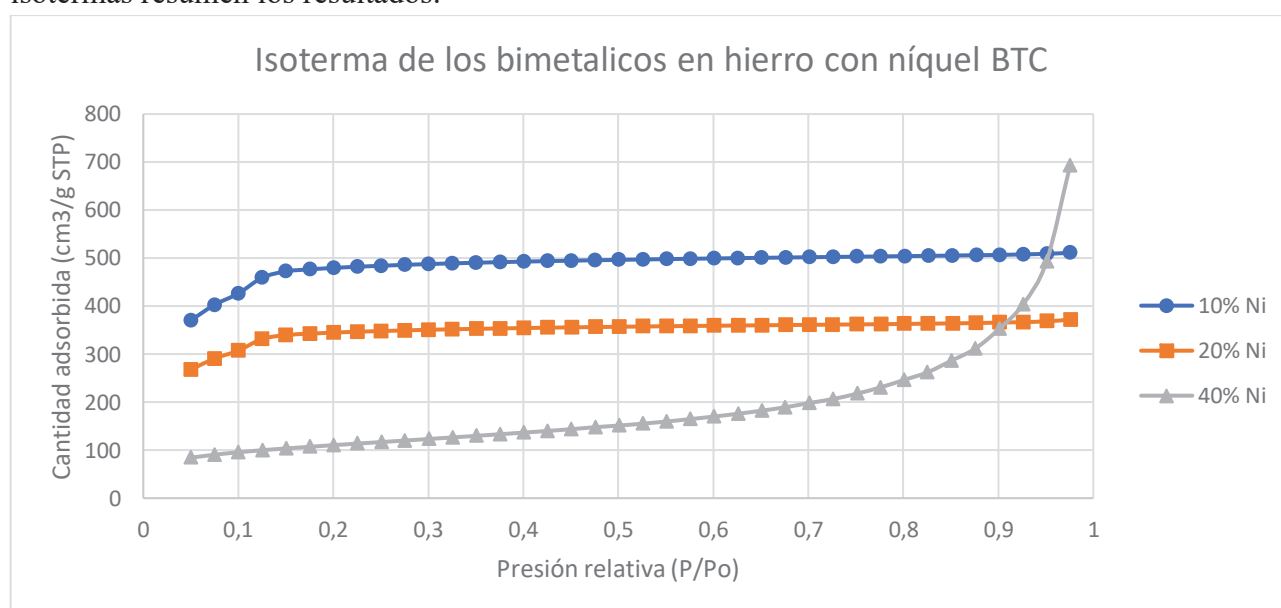


Fig. 15: Isotermas de los MOFs con níquel de la familia Fe-MOF-BTC.

Las dos primeras isotermas encajan con las de tipo I, para el Fe₆₀-Ni₄₀-MOF-BTC la isoterma encaja con la de tipo III [Fig. 15] [22] [23]. Como se observa, los materiales resultantes presentan una elevada porosidad, con áreas superficiales de hasta 1744.838 ± 50.623 m²/g para el caso del Fe₉₀-Ni₁₀-MOF-BTC.

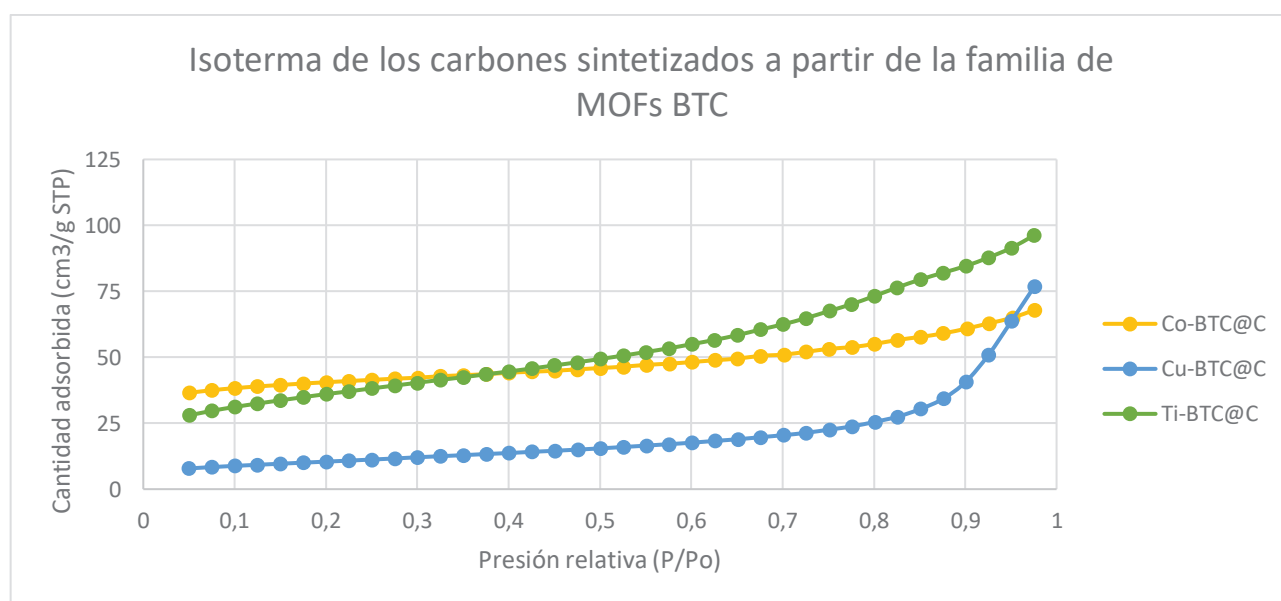
En la siguiente tabla se reúnen los resultados de porosidad de estos materiales:

	Fe ₉₀ -Ni ₁₀ -MOF-BTC	Fe ₈₀ -Ni ₂₀ -MOF-BTC	Fe ₆₀ -Ni ₄₀ -MOF-BTC
Micropore Area:	1491.994 m ² /g	1068.422 m ² /g	75.778 m ² /g
External Surface Area	252.844 m ² /g	183.236 m ² /g	320.549 m ² /g
Correlation Coefficient	0.9895	0.9902	0.9997
Total Surface Area (BET)	1744.838 ± 50.623 m ² /g	1251.657 ± 36.794 m ² /g	396.326 ± 1.693 m ² /g

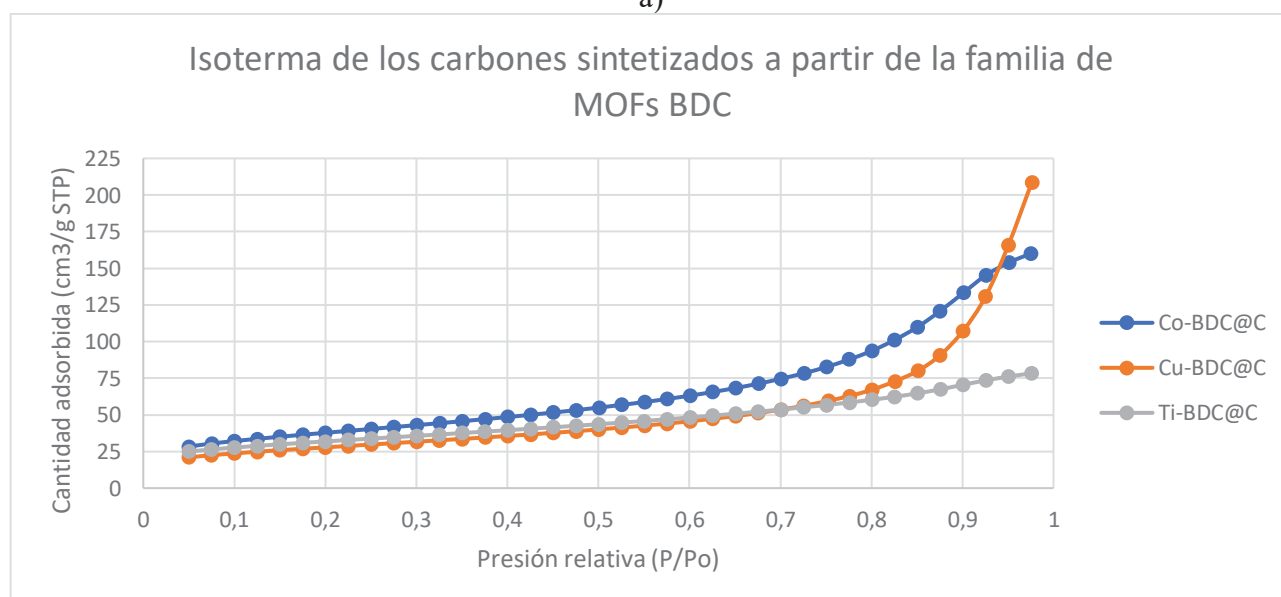
Para este caso también es señalarle el descenso del área porosa según se va añadiendo níquel al MOF. Por los resultados del FTIR se podía intuir que serían las estructuras mejor formadas y, por ende, las

más porosas, sin embargo, la estructura interna es mucho más densa en el Fe₆₀-Ni₄₀-MOF-BTC que en el Fe₉₀-Ni₁₀-MOF-BTC. En concreto 19.7 veces más área microporosa y 4.4 mayor el área BET.

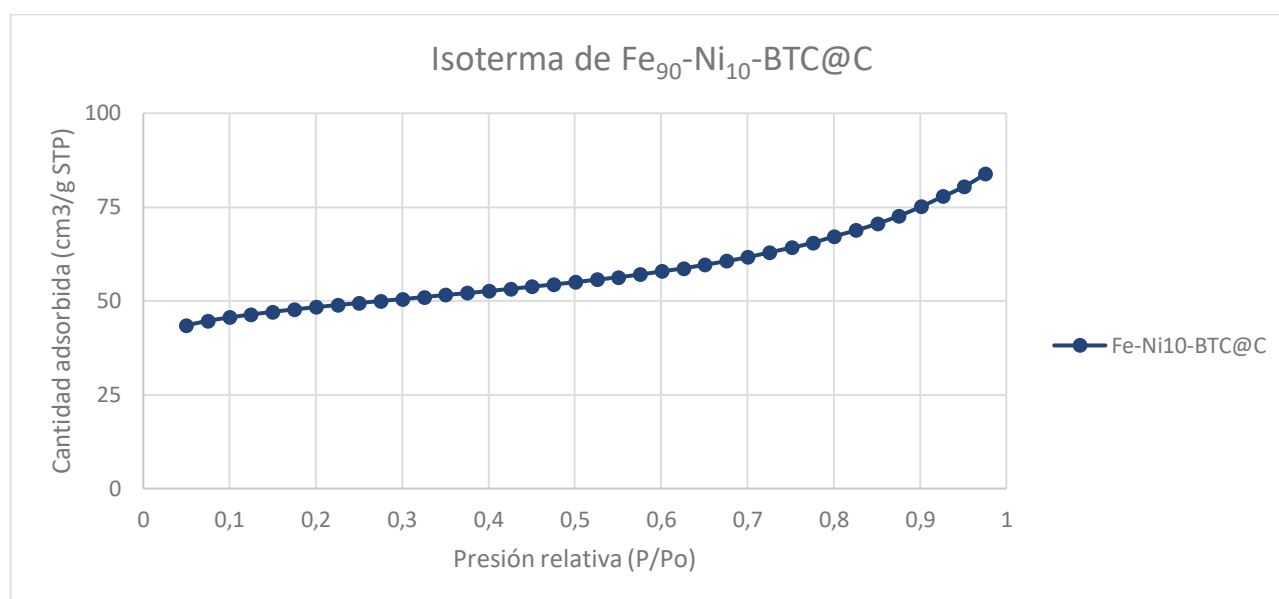
Por último, se estudiaron los carbones de todos los materiales antes expuestos a excepción del Fe₈₀-Ni₂₀-MOF-BTC y el Fe₆₀-Ni₄₀-MOF-BTC, ya que se esperaban similares al carbón de Fe₉₀-Ni₁₀-MOF-BTC por haberlos pirolizado y los datos obtenidos en el FTIR. Como era esperable todas las isotermas a continuación mostradas encajan con isotermas de tipo II y II [Fig. 16] [22]. Al pirolizar los MOFs se colapsa la estructura manteniendo los metales formando complejos y heredando las propiedades de los MOFs originales, por lo que el material sigue siendo poroso.



a)



b)



c)

Fig. 16: Isotermas de los Carbones. a) Carbones en base de la familia de MOF-BDC. b) Carbones en base de la familia de MOF-BTC. c) $\text{Fe}_{90}\text{-Ni}_{10}\text{-BTC@C}$

En las siguientes tablas se resumen todos los resultados de porosidad de cada carbón activo:

	$\text{Ni}_{90}\text{-Co}_{10}\text{-BDC@C}$	$\text{Ni}_{90}\text{-Cu}_{10}\text{-BDC@C}$	$\text{Ni}_{90}\text{-Ti}_{10}\text{-BDC@C}$
Micropore Area:	9.907 m^2/g	8.026 m^2/g	20.614 m^2/g
External Surface Area	126.240 m^2/g	92.208 m^2/g	93.026 m^2/g
Correlation Coefficient	0.999995	0.99996	0.99998
Total Surface Area (BET)	$136.147 \pm 0.269 \text{ m}^2/\text{g}$	$100.234 \pm 0.233 \text{ m}^2/\text{g}$	$113.640 \pm 0.261 \text{ m}^2/\text{g}$

	$\text{Ni}_{90}\text{-Co}_{10}\text{-BTC@C}$	$\text{Ni}_{90}\text{-Cu}_{10}\text{-BTC@C}$	$\text{Ni}_{90}\text{-Ti}_{10}\text{-BTC@C}$
Micropore Area:	92.007 m^2/g	-	21.398 m^2/g
External Surface Area	47.216 m^2/g	37.131 m^2/g	107.219 m^2/g
Correlation Coefficient	0.9990	0.9998	0.99993
Total Surface Area (BET)	$139.223 \pm 2.089 \text{ m}^2/\text{g}$	$37.571 \pm 0.166 \text{ m}^2/\text{g}$	$128.617 \pm 0.201 \text{ m}^2/\text{g}$

	$\text{Fe}_{90}\text{-Ni}_{10}\text{-BTC@C}$
Micropore Area:	109.761 m^2/g
External Surface Area	57.523 m^2/g
Correlation Coefficient	0.9991
Total Surface Area (BET)	$167.284 \pm 1.651 \text{ m}^2/\text{g}$

En los carbones activos continúa siendo notablemente mayor la cantidad de área total según el método BET del carbón de Fe frente al resto, así como el área de microporo. Con la información estructural de área de los MOFs basados en Fe obtenidos de la espectroscopía FTIR, así como la clarísima mayor área porosa que exhiben frente al resto de materiales se decantó finalmente en elegir a la familia de MOFs de hierro sintetizados para estudiar sus propiedades catalíticas.

Conversión del CO₂.

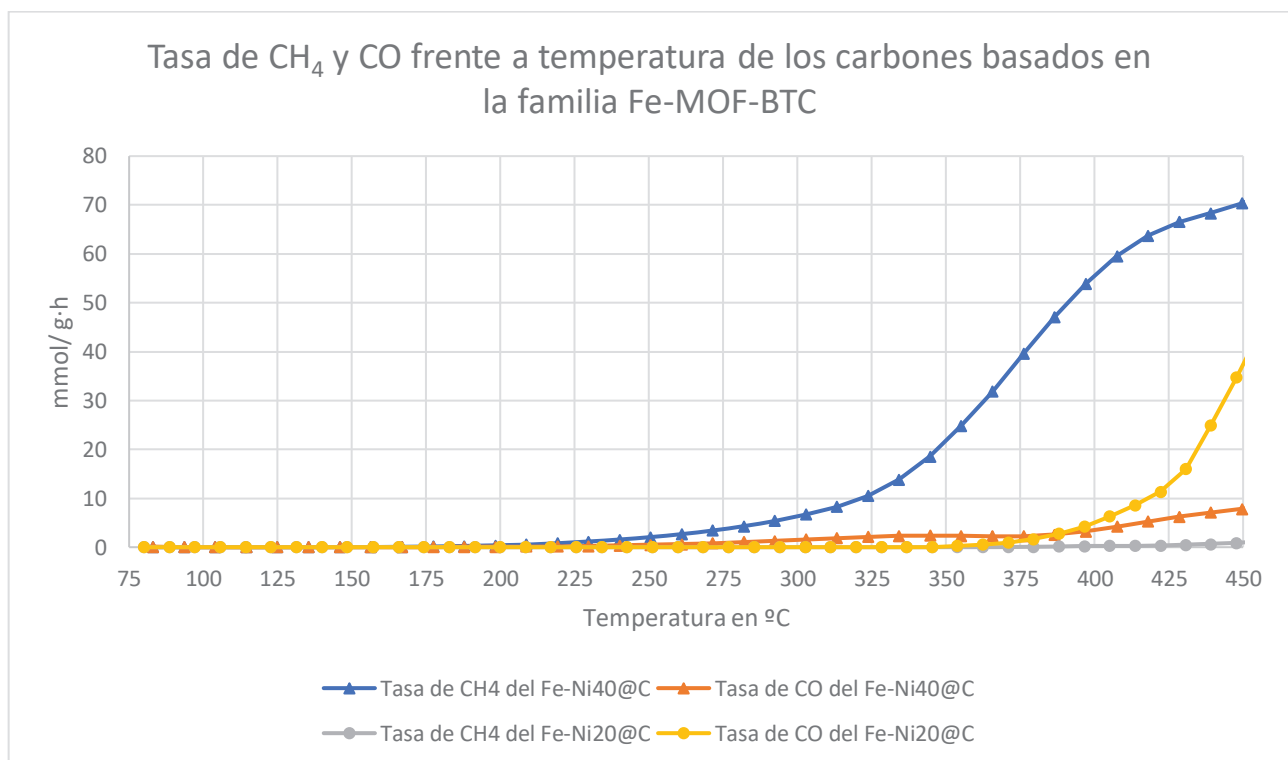
Por limitaciones temporales, se decidió estudiar los materiales que mejor reflejaran el trabajo realizado. Se optó por estudiar los MOFs de Fe al ser los materiales que mejores características presentaban en cuanto a porosidad, a la homogeneidad en las estructuras de los MOFs y al ser los más respetuosos con el medio ambiente, por la capacidad de escalabilidad de la síntesis y por la facilidad de obtención de los reactivos necesarios. Estos materiales cumplían con todas las características esperadas al iniciar el trabajo, así como se adecuan a los objetivos del proyecto.

En lo sucesivo a el análisis en la planta para cuantificar la capacidad de catálisis se optó por analizar los siguientes materiales:

- Fe₈₀-Ni₂₀-BTC@C
- Fe₆₀-Ni₄₀-BTC@C

Los carbones activos resultan mucho más interesantes de analizar en cuanto a la capacidad de catálisis que los MOFs originales. Esto es debido a la estructura porosa heredada del material y a la liberación de sus centros activos para la catálisis. Aunque pierdan la capacidad de absorber la mayor parte de CO₂ en el proceso de pirolisis, siguen siendo porosos.

Las siguientes graficas [Fig. 17] muestran los resultados obtenidos:



a)

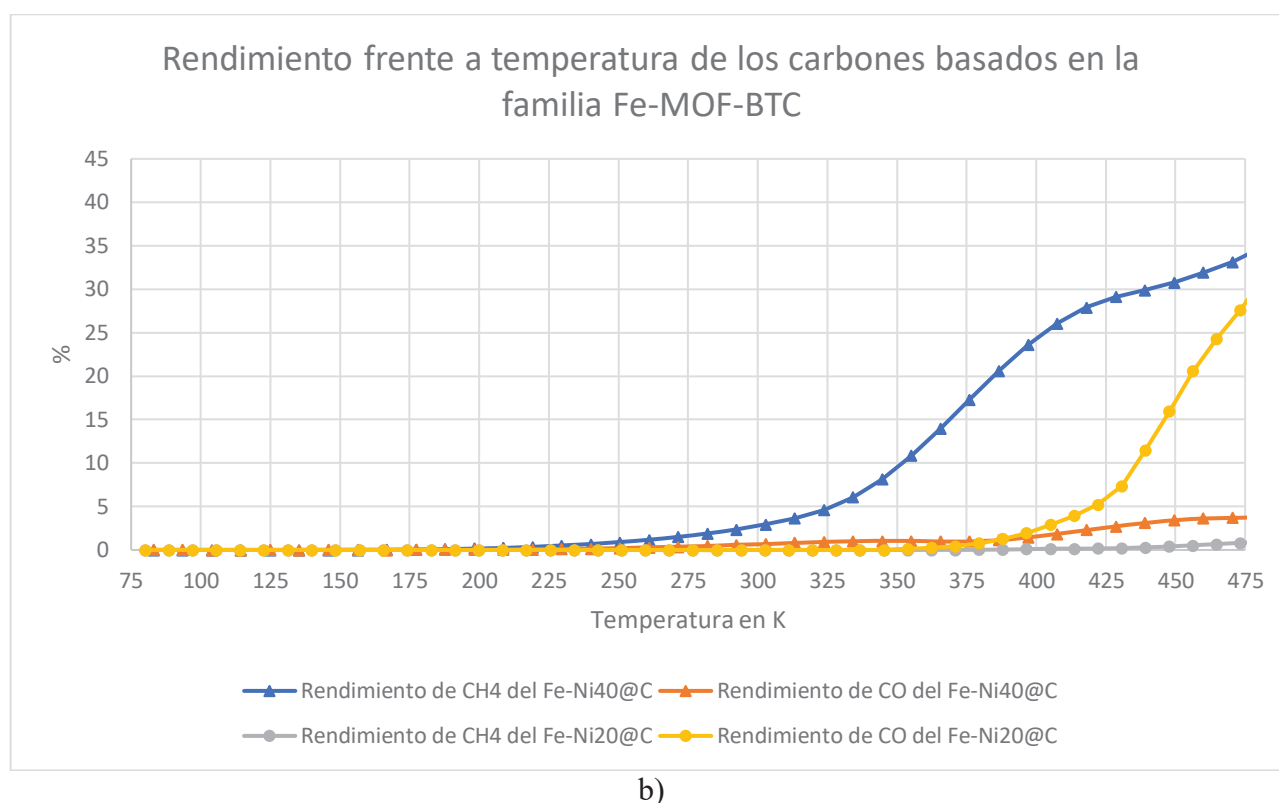


Fig. 17: A, Tasa de CH₄ y CO frente a la temperatura de Fe₈₀-Ni₂₀-BTC@C y Fe₆₀-Ni₄₀-BTC@C. B, Rendimiento frente a la temperatura de Fe₈₀-Ni₂₀-BTC@C y Fe₆₀-Ni₄₀-BTC@C.

Siguiendo con el siguiente material, la esperanza es que el níquel, al ser más activo que el hierro, catalice mejor la reacción. La relación en masa entre ambos metales se encontraba en un 20% de níquel y 80% de Fe. Hasta llegar a unos 350 grados centígrados no se apreciaba reacción, a partir de esta temperatura se comienza a producir monóxido de carbono de forma muy selectiva, la cantidad de metano es insignificante en comparación. Se alcanza un máximo de $44.9 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ de CO [Fig. 17, A]. El rendimiento exhibe el mismo comportamiento [Fig. 17, B].

Aunque la cantidad sintetizada de monóxido de carbono sea apreciable, el carbón con un 20% de níquel alcanzando una temperatura de 400 grados centígrados sintetizó la cantidad de CO de $6.3 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ y a una temperatura de 475 grados centígrados fue de $61 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, aproximadamente [Fig. 17, A]. Estos resultados parecen indicar que la presencia del Ni no produce el efecto deseado, bien sea por una mala dispersión dentro de la matriz carbonosa, una baja exposición en la interfase o una baja proporción de metal en el catalizador.

Por otro lado, el último material refleja las expectativas que se tenían al introducir níquel en el MOF de hierro BTC. La proporción esta vez era de un 40% de Ni y un 60% de Fe, lo que concuerda con los estudios de algunos autores que reportan una relación óptima de Ni:Metal de 3:1 [24]. El material presenta una selectividad en la metanación en vez de en la formación de monóxido de carbono. A una temperatura de 475 grados centígrados se encuentra un máximo en la formación de CH₄ con una tasa de $75.7 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. En este punto también se encuentra el máximo de monóxido de carbono, $8.6 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ [Fig. 17, A].

El rendimiento exhibe el mismo comportamiento [Fig. 17, B].

4 Conclusiones

Con respecto a los objetivos propuestos en el presente trabajo fin de grado se puede afirmar que se han completado todos ellos. Las síntesis de todos los materiales fueron realizadas con éxito, obteniendo abundante material para los ensayos correspondientes e incluso para futuras aplicaciones. Fueron un total de 46 materiales distintos finalmente sintetizados. Este dato refleja la gran cantidad de trabajo autónomo realizado en el laboratorio con diferentes métodos e instrumentos, uno de los objetivos personales. De los 47 la gran mayoría son síntesis nuevas que partían de MOFs ya conocidos con diferentes metales.

En cuanto a la caracterización, por limitaciones temporales no se pudo analizar todos los materiales, sin embargo la selección de materiales analizados resulta representativa de las posibilidades que de cada una de las familias de MOFs sintetizadas. En los MOFs de níquel sintetizados se puede ver que las estructuras no eran homogéneas, aunque la incorporación de otras especies metálicas como Co, Cu o Ti favorece la coordinación del ligando orgánico con los nodos metálicos. En los FTIR realizados se aprecia como en los MOFs monometálicos se encontraba gran cantidad de ácidos carboxílicos sin coordinar, por lo tanto, o se rompía la malla orgánica o el níquel coordinaba de tal manera que dejaba gran cantidad de estos grupos funcionales como ramificaciones en la estructura. En cuanto se añadían otros metales estos grupos funcionales no aparecían en la espectroscopía FTIR lo que indica que o bien el resto de los metales coordinaban sobre los ácidos carboxílicos restantes o que obligaban a coordinarse con el material de una forma más eficiente. Lo que se ve representado en la porosidad de estos materiales. Por otro lado, los MOFs basados en Fe muestran que no hay gran cantidad de ácidos carboxílicos u otros grupos funcionales sin coordinar. Por lo tanto, la estructura es mucho más homogénea con respecto al MOF original y se reafirma por la cantidad de superficie porosa que tienen con respecto al resto de materiales. En cualquier caso, los materiales sintetizados presentan una elevada hidrofobicidad.

A raíz de los resultados de caracterización obtenidos con los carbones derivados del MOF de Fe, se seleccionaron para evaluar su actividad catalítica para la metanación de CO_2 . En dichas pruebas se puede ver como los MOFs de hierro con menor cantidad de níquel favorecen la conversión del gas de reacción hacia el CO. Sin embargo, en el $\text{Fe}_{60}\text{-Ni}_{40}\text{-MOF-BTC}$ se obtuvo una respuesta completamente distinta a consecuencia de una mejor coordinación de la especie huésped en la estructura del MOF precursor y, por tanto, a una mayor dispersidad de este dentro del carbón resultante. Los resultados muestran una tasa de conversión hacia CH_4 de hasta $75.7 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ a 475°C , con un rendimiento de conversión del 30 % y una elevada selectividad hacia el CH_4 .

Con respecto a la sensación personal final. En cuanto a la capacidad de trabajo autónomo en un laboratorio ha sobrepasado mis expectativas: podía ver reflejados los conocimientos adquiridos en las diferentes asignaturas de química y física dentro del laboratorio y plasmarlos en la realidad para comprender y predecir todo aquello con lo que trabajaba. Tanto el tema como los instrumentos estaban acotados por la rama de investigación que seguían mis directores, pero eso no ha impedido que adquiriera conocimiento suficiente para adecuarme a cualquier investigación de esta índole. Los tiempos en los que he realizado este escrito, así como las síntesis, caracterizaciones y pruebas de los materiales se quedaron cortos con respecto al trabajo realizado, sin embargo, estoy satisfecho con lo obtenido.

5 Trabajo futuro.

Dada la extensión del trabajo propuesto, han surgido a lo largo de la investigación varias líneas de trabajo futuro que sería interesante explorar.

En primer lugar, sería aconsejable realizar una caracterización fisicoquímica exhaustiva de los materiales sintetizados, principalmente de aquellos basado en MOFs de Fe con Ni, así como de los carbones resultantes. Entre otras, serían interesantes las siguientes:

- Difracción de rayos X, XRD, para conocer la estructura cristalina del material
- Microscopía electrónica, TEM y SEM, para estudiar las propiedades morfológicas de los distintos catalizadores.
- Termogravimetría, TGA, para estudiar la estabilidad térmica y optimizar las condiciones de pirólisis de los MOFs usados como precursores.
- Análisis químico elemental, SEM-EDX o TEM-EDX, para estudiar la distribución de la especie huésped dentro del material tanto del precursor como del carbón resultante

Con estos ensayos se conocería suficiente información para determinar la estructura y las propiedades de los MOF, así como, se permitiría obtener la información para conocer si los carbones mantienen las estructuras que interesan de los MOFs tras colapsar la malla metal-orgánica en la pirólisis.

Los resultados llevan a profundizar en el efecto sinérgico del Ni en los MOFs de Fe. Optimizando la proporción de Ni : Fe de cara a mejorar las propiedades catalíticas del material resultante.

Por otro lado, aunque los materiales sintetizados tengan por fin última su aplicación como fotocatalizadores, por falta de tiempo solo se ha podido evaluar la actividad termocatalítica en únicamente dos materiales. Sería interesante analizar tanto la actividad termocatalítica del resto de materiales sintetizados, como ensayar la actividad fotocatalítica con distintas intensidades lumínicas con el fin de optimizar las condiciones de catálisis [Ver Anexo 7.4].

De forma paralela, y aunque no ha sido objeto de este trabajo, [Ver Anexo 7.5] se funcionalizó una serie de MOFs mediante la adición y reducción in situ de pequeñas cantidades (~2 %wt) de Ru en su estructura. Esta podría tratarse de otra línea de investigación, una ramificación muy interesante con respecto a la catálisis ya que podría dar lugar a materiales con varios centro catalíticos distribuidos en toda la estructura que actuaran de forma sinérgica junto con el Ni mejorando potencialmente la actividad fotocatalítica del material resultante.

6 Bibliografia

1. Pacto Verde Europeo - Consilium. (n.d.). Retrieved September 8, 2023, from <https://www.consilium.europa.eu/es/policies/green-deal/>
2. Crippa, M., Guizzardi, D., Pisoni, E., Solazzo, E., Guion, A., Muntean, M., Florczyk, A., Schiavina, M., Melchiorri, M., & Hutter, A. F. (2021). Global anthropogenic emissions in urban areas: patterns, trends, and challenges. *Environmental Research Letters*, 16(7), 074033. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/AC00E2>
3. Ondrej Pribyl, Robbin Blokpoel, Michal Matowicki, Addressing EU climate targets: Reducing CO2 emissions using cooperative and automated vehicles, *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, Volume 86, 2020, 102437, ISSN 1361-9209, <https://doi.org/10.1016/j.trd.2020.102437>.
4. Navarro, J. C., Centeno, M. A., Laguna, O. H., & Odriozola, J. A. (2018). Policies and Motivations for the CO2 Valorization through the Sabatier Reaction Using Structured Catalysts. A Review of the Most Recent Advances. *Catalysts* 2018, Vol. 8, Page 578, 8(12), 578. <https://doi.org/10.3390/CATAL8120578>
5. Schmitz, O. J., & Sylvén, M. (2023). Animating the Carbon Cycle: How Wildlife Conservation Can Be a Key to Mitigate Climate Change. <https://doi.org/10.1080/00139157.2023.2180269>, 65(3), 5–17. <https://doi.org/10.1080/00139157.2023.2180269>
6. Seo, Y. K., Yoon, J. W., Lee, J. S., Lee, U. H., Hwang, Y. K., Jun, C. H., Horcajada, P., Serre, C., & Chang, J. S. (2012). Large scale fluorine-free synthesis of hierarchically porous iron(III) trimesate MIL-100(Fe) with a zeolite MTN topology. *Microporous and Mesoporous Materials*, 157, 137–145. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2012.02.027>
7. Mahmoodi, N. M., Abdi, J., Oveisi, M., Alinia Asli, M., & Vossoughi, M. (2018). Metal-organic framework (MIL-100 (Fe)): Synthesis, detailed photocatalytic dye degradation ability in colored textile wastewater and recycling. *Materials Research Bulletin*, 100, 357–366. <https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2017.12.033>
8. Gargiulo, V., Alfè, M., Raganati, F., Lisi, L., Chirone, R., & Ammendola, P. (2018). BTC-based metal-organic frameworks: Correlation between relevant structural features and CO2 adsorption performances. *Fuel*, 222, 319–326. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2018.02.093>
9. Ueckerdt, F., Bauer, C., Dirnau, A., Everall, J., Sacchi, R., & Luderer, G. (2021). Potential and risks of hydrogen-based e-fuels in climate change mitigation. *Nature Climate Change* 2021 11:5, 11(5), 384–393. <https://doi.org/10.1038/s41558-021-01032-7>
10. Kumar, S., Jain, S., Nehra, M., Dilbaghi, N., Marrazza, G., & Kim, K. H. (2020). Green synthesis of metal–organic frameworks: A state-of-the-art review of potential environmental and medical applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 420, 213407. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2020.213407>
11. Chen, J., Shen, K., & Li, Y. (2017). Greening the Processes of Metal–Organic Framework Synthesis and their Use in Sustainable Catalysis. *ChemSusChem*, 10(16), 3165–3187. <https://doi.org/10.1002/CSSC.201700748>
12. Su, X., Xu, J., Liang, B., Duan, H., Hou, B., & Huang, Y. (2016). Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methane: A review of recent studies. *Journal of Energy Chemistry*, 25(4), 553–565. <https://doi.org/10.1016/J.JEACHEM.2016.03.009>

13. Kwawu, C. R., & Aniagyei, A. (2021). A review on the computational studies of the reaction mechanisms of CO₂ conversion on pure and bimetals of late 3d metals. *Journal of Molecular Modeling*, 27(7), 1–10. <https://doi.org/10.1007/S00894-021-04811-3/TABLES/1>
14. Drake, T., Ji, P., & Lin, W. (2018). Site Isolation in Metal-Organic Frameworks Enables Novel Transition Metal Catalysis. *Accounts of Chemical Research*, 51(9), 2129–2138. <https://doi.org/10.1021/ACS.ACCOUNTS.8B00297>
15. Gonçalves, L. P. L., Sousa, J. P. S., Soares, O. S. G. P., Bondarchuk, O., Lebedev, O. I., Kolen'ko, Y. v., & Pereira, M. F. R. (2020). The role of surface properties in CO₂ methanation over carbon-supported Ni catalysts and their promotion by Fe. *Catalysis Science & Technology*, 10(21), 7217–7225. <https://doi.org/10.1039/D0CY01254H>
16. Hao, M., Qiu, M., Yang, H., Hu, B., & Wang, X. (2021). Recent advances on preparation and environmental applications of MOF-derived carbons in catalysis. *Science of The Total Environment*, 760, 143333. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.143333>
17. Merck | Life Science Products & Service Solutions. (n.d.). Retrieved September 9, 2023, from <https://www.sigmaaldrich.com/HR/en>
18. J. Gabriel Flores, Julia Aguilar-Pliego, Nancy Martin-Guaregua, Illich A. Ibarra, Manuel Sanchez-Sanchez, Room-temperature prepared bimetallic nanocrystalline MOF-74 as catalysts in the aerobic oxidations of cyclohexene, *Catalysis Today*, Volumes 394–396, 2022, Pages 295-303, ISSN 0920-5861, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.08.025>.
19. Xue Li, Mingli Fan, Dandan Wei, Maoguo Li, Yinling Wang, Unveiling the real active sites of Ni based metal organic framework electrocatalysts for the oxygen evolution reaction, *Electrochimica Acta*, Volume 354, 2020, 136682, ISSN 0013-4686, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136682>.
20. Yaping Zhang, Jixiang Xu, Jie Zhou, Lei Wang, Metal-organic framework-derived multifunctional photocatalysts, *Chinese Journal of Catalysis*, Volume 43, Issue 4, 2022, Pages 971-1000, ISSN 1872-2067, [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63934-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63934-7).
21. Mohammadi, A. A., Niazi, Z., Heidari, K., Afarinandeh, A., Samadi Kazemi, M., Haghighat, G. A., Vasseghian, Y., Rezania, S., & Barghi, A. (2022). Nickel and iron-based metal-organic frameworks for removal of organic and inorganic model contaminants. *Environmental Research*, 212, 113164. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2022.113164>
22. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. v., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/PAC-2014-1117/MACHINEREADABLECITATION/RIS>
23. Fraile Sainz, J. C. (2022). Utilización de técnicas de adsorción de gases para la caracterización textural de materiales micro y mesoporosos. <https://ddd.uab.cat/record/265700>
24. Zheng, F., Xiang, D., Li, P., Zhang, Z., Du, C., Zhuang, Z., Li, X., & Chen, W. (2019). Highly Conductive Bimetallic Ni-Fe Metal Organic Framework as a Novel Electrocatalyst for Water Oxidation. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(11), 9743–9749. <https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.9B01131>
25. Johannes W. M. Studies in Framework Science Metal-organic Framework Composites BET Theory and Adsorption Reticular Chemistry and DNA Frameworks. Retrieved September 3,

- 2023, from <https://www.repository.cam.ac.uk/items/aace8eb0-c799-4967-88cb-f2e4b8434569>
26. Galarneau, A., Villemot, F., Rodriguez, J., Fajula, F., & Coasne, B. (2014). Validity of the t-plot method to assess microporosity in hierarchical micro/mesoporous materials. *Langmuir*, 30(44), 13266–13274. <https://doi.org/10.1021/LA5026679>
 27. Roles of Ruthenium–Support Interactions of Size-Controlled Ruthenium Nanoparticles for the Product Distribution of Fischer–Tropsch Synthesis Taeyoung Koh, Hyun Mo Koo, Taekyung Yu, Byungkwon Lim, and Jong Wook Bae *ACS Catalysis* 2014 4 (4), 1054-1060 DOI: 10.1021/cs401011
 28. Wenderich, K., & Mul, G. (2016). Methods, Mechanism, and Applications of Photodeposition in Photocatalysis: A Review. *Chemical Reviews*, 116(23), 14587–14619. https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.6B00327/ASSET/IMAGES/LARGE/CR-2016-00327V_0023.JPEG
 29. Yu, J.-W., Li, W.-Z., Zhang, T., Ma, D., & Zhang, Y.-W. (n.d.). Ruthenium nanoclusters dispersed on titania nanorods and nanoparticles as high-performance catalysts for aqueous-phase Fischer–Tropsch synthesis. 6(23), 8355–8363. <https://doi.org/10.1039/C6CY01643J>
 30. Gandara-Loe, J., Reina, T. R., Pastor-Perez, L., Bobadilla, L. F., & Odriozola, J. A. (2021). Understanding the opportunities of metal-organic frameworks (MOFs) for CO₂ capture and gas-phase CO₂ conversion processes: a comprehensive overview *Reaction Chemistry & Engineering* REVIEW Understanding the opportunities of metal-organic frameworks (MOFs) for CO₂ capture and gas-phase CO₂ conversion processes: a comprehensive overview. <https://doi.org/10.1039/d1re00034a>

7.1 Modelo de Langmuir:

El modelo de Langmuir, también conocido como la isoterma de Langmuir, es un modelo matemático utilizado para estudiar la adsorción de moléculas o especies químicas en una superficie sólida. Fue desarrollado por el químico y físico Irving Langmuir en 1916 y se utiliza para describir cómo las moléculas se adhieren y se distribuyen en una superficie sólida en función de la concentración de la especie adsorbida en la fase gaseosa o líquida.

La isoterma de Langmuir se basa en varios supuestos:

- Adsorción monocapa: Se asume que la adsorción ocurre en una única capa de moléculas en la superficie sólida, formando una monocapa.
- Moléculas no interactúan entre sí: Se asume que las moléculas adsorbidas no interactúan entre sí y que cada sitio de adsorción es independiente.
- Superficie homogénea: Se asume que todos los sitios de adsorción son idénticos en términos de afinidad y energía de adsorción.

La isoterma de Langmuir se puede expresar matemáticamente tal y como se muestra a continuación [725]. Como la adsorción sólo tiene lugar en una monocapa, las moléculas adsorbentes agotan la superficie de los sitios de adsorción. Por lo tanto, la cobertura de superficie que ha sido absorbida se puede definir como:

$$\theta = \frac{\text{Numero de moléculas adsorbidas}}{\text{Numero de sitios de adsorción}} = \frac{N}{N_{\text{Tot}}}$$

Entonces el ratio de cambio resulta:

$$\frac{d\theta}{dt} = N P k_1 (1 - \theta) - N k_{-1}$$

donde k_1 y k_{-1} son las constantes de velocidad de adsorción y desorción respectivamente y P es la presión. En el equilibrio estas velocidades se igualan y entonces:

$$\theta = \frac{K P}{1 + K P}$$

Donde $K = k_1/k_{-1}$ es la constante de adsorción y la cantidad de moléculas adsorbidas solo dependen de la presión.

7.2 Modelo BET:

El modelo de B.E.T. (Brunner-Emmett-Teller) es una modelo matemático utilizada para determinar la superficie específica de materiales porosos, como sólidos pulverulentos, partículas finas, catalizadores, adsorbentes, entre otros. Fue desarrollado por Stephen Brunauer, Paul H. Emmett y

Edward Teller en 1938. La técnica se basa en la adsorción de gases inertes en la superficie de los materiales y su posterior análisis.

El principio básico detrás del método B.E.T. es que, cuando un gas se adsorbe sobre una superficie sólida, forma una monocapa de moléculas sobre las superficies del material. A medida que aumenta la presión del gas, más moléculas se adsorben, pero a un ritmo decreciente. El método B.E.T. utiliza la isoterma de adsorción de un gas específico (comúnmente, y como fue en este caso el nitrógeno) a diferentes temperaturas para calcular el área superficial específica.

La ecuación de B.E.T. se utiliza para relacionar la cantidad de gas adsorbido en función de la presión y la cantidad de gas adsorbido en monocapa. A partir de esta ecuación y de la información obtenida experimentalmente, es posible calcular la superficie específica del material.

Una aproximación de la fórmula de la ecuación de B.E.T. [25]:

$$\frac{P}{V \cdot (p_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C - 1}{C \cdot V_m} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Donde:

- P es la presión de equilibrio de adsorción.
- P₀ es la presión de saturación del gas.
- C es una constante relacionada con la cantidad de capas adsorbidas en la superficie.
- V_m es la cantidad de volumen de adsorción monocapa.
- V volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio

Mediante la extrapolación de la isoterma de adsorción hacia la región de baja presión, se puede determinar el valor de C y, por lo tanto, la superficie específica del material.

7.3 Modelo T-plot:

El modelo de t-plot es un modelo matemático utilizada para analizar y cuantificar las propiedades superficiales y porosas de materiales sintetizados. Aunque se estudien los anteriores métodos, no todos los materiales cumplen las condiciones de aplicabilidad de los modelos BET o Langmuir. Este modelo, como los anteriores, se basa en el análisis de isotermas de adsorción y desorción de gases en función de la presión, generalmente utilizando nitrógeno como gas adsorbente.

El t-plot se utiliza para determinar el tamaño y la distribución de los poros en un material, así como su área superficial específica. A diferencia de las técnicas tradicionales de caracterización antes citadas, isoterma de Langmuir y BET, que se centran en la adsorción en una monocapa, el método t-plot analiza la adsorción en múltiples capas. Esto resulta extremadamente útil para la caracterización de carbones y otros adsorbentes que presentan un tamaño de poro no homogéneo.

El modelo del t-plot implica la obtención de isotermas de adsorción y desorción. Se mide la cantidad de gas adsorbido en la muestra a diferentes presiones. Esto resulta en una curva de adsorción

(cantidad de gas adsorbido frente a presión) y una curva de desorción (cantidad de gas desorbido frente a presión) cuando la presión se reduce.

Por otro lado, se construye un gráfico utilizando las isothermas de adsorción y desorción. En este gráfico, la cantidad de gas adsorbido se representa en función de la cantidad de gas desorbido. Las líneas de adsorción y desorción se trazan en el gráfico y se intersectan en un punto conocido como el punto t. Esta intersección se utiliza para determinar la distribución de poros.

Por último, a partir del punto t y de la curva de desorción, se pueden calcular el área superficial específica y el volumen total de poros del material [26].

El método t-plot es particularmente útil para caracterizar materiales con una amplia gama de tamaños de poros y estructuras porosas complejas, como en el caso de los carbones obtenidos a partir de la pirolisis de MOFs. Sin embargo, su aplicación requiere un análisis más detallado y cálculos complejos en comparación con los otros métodos de caracterización.

7.4 Adición de Rutenio

Con el fin de sintetizar materiales más reactivos se introdujo la idea de dopar los ya existentes con un metal noble, una sal de Rutenio. Se eligieron cuatro MOFs de níquel: Ni-MOF-74, Ni-MOF-BDC, Ni-MOF-BTC y Ni-MOF-BTC-NH₂.

La selección de dichos materiales fue para abarcar todo el espectro de familias sintetizadas hasta el momento sin introducir los bimetálicos. El protocolo de incorporación y reducción in situ de Ru fue seguido de otros ya publicados en bibliografía [27] [28], con ciertas modificaciones para adecuarlo a nuestro material.

La idea es similar, introducir nanopartículas de Rutenio al material en una solución acuosa reduciendo el cloruro de rutenio con Borohidruro de sodio con la esperanza de que se distribuyan los átomos del metal de forma homogénea sobre el MOF de partida.

Para la síntesis se tomó 250 mg del MOF de partida, 2.5 mg de cloruro de rutenio RuCl₃ y 6.2 mg de ácido γ -aminobutírico y se disolvieron los reactivos en 10 ml de agua en un matraz redondo de tres bocas conectado a un reflujo. Se calentó la disolución a 98 grados centígrados aproximadamente. Mientras tanto se prepara una segunda disolución en 5 ml de agua con 23 mg de boro hidruro de sodio NaBH₄.

Una vez la primera disolución se encontró a la temperatura indicada se añadió gota a gota la disolución con el boro hidruro y se dejó reaccionar durante 3 horas.

El lavado fue realizado mediante centrifugación con agua destilada y acetona. El material obtenido se secó en un horno a 60 grados centígrados.

Se obtuvieron cuatro muestras del material [Fig. 18] nombradas como:

- 2.5%Ru@Ni-MOF-74
- 2.5%Ru@Ni-MOF-BDC
- 2.5%Ru@Ni-MOF-BTC
- 2.5%Ru@Ni-MOF-BTC-NH₂.



Fig. 18: De izquierda a derecha: 2.5%Ru@Ni-MOF-BDC, 2.5%Ru@Ni-MOF-BTC, 2.5%Ru@Ni-MOF-BTC-NH₂ y 2.5%Ru@Ni-MOF-74

7.5 Procesos foto-catalíticos

La fotocatalisis es un proceso químico que utiliza la energía de la luz para acelerar reacciones químicas. En el contexto de la conversión del dióxido de carbono (CO_2), la fotocatalisis implica el uso de un catalizador que, cuando se ilumina con luz, reduce la energía de activación de la reacción de reducción del CO_2 .

En la fotocatalisis para la conversión del CO_2 , el catalizador actúa como un semiconductor, lo que significa que tiene una banda de energía prohibida entre su banda de valencia (donde los electrones están más cerca del núcleo) y su banda de conducción (donde los electrones tienen energía suficiente para moverse libremente). Cuando la luz incide sobre el catalizador, los fotones que poseen la cantidad adecuada de energía para igualar o superar la banda prohibida son absorbidos por el catalizador.

Este proceso de absorción de fotones eleva a los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Los electrones en la banda de conducción ahora tienen más energía y están libres para moverse por el material. Al mismo tiempo, los huecos, que son las ausencias de electrones en la banda de valencia, actúan como cargas positivas dentro del elemento pudiendo intervenir. La absorción de la luz y la excitación de los electrones en la banda de conducción y la generación de huecos en la banda de valencia resultan en la formación de pares electrón-hueco. Estos pares son temporales y altamente reactivos, y su formación es esencial para llevar a cabo las reacciones químicas fotocatalíticas.

Los electrones en la banda de conducción son capaces de participar en reacciones de reducción, donde pueden transferirse a especies químicas, en este caso concreto el CO_2 , para convertirlas en productos químicos reducidos de mayor interés [Fig. 19]. Los huecos, por otro lado, son lugares donde se necesitan electrones, y estas "ausencias de carga" de electrones pueden participar en reacciones de oxidación, que son necesarias para completar el ciclo redox de la reacción [29].

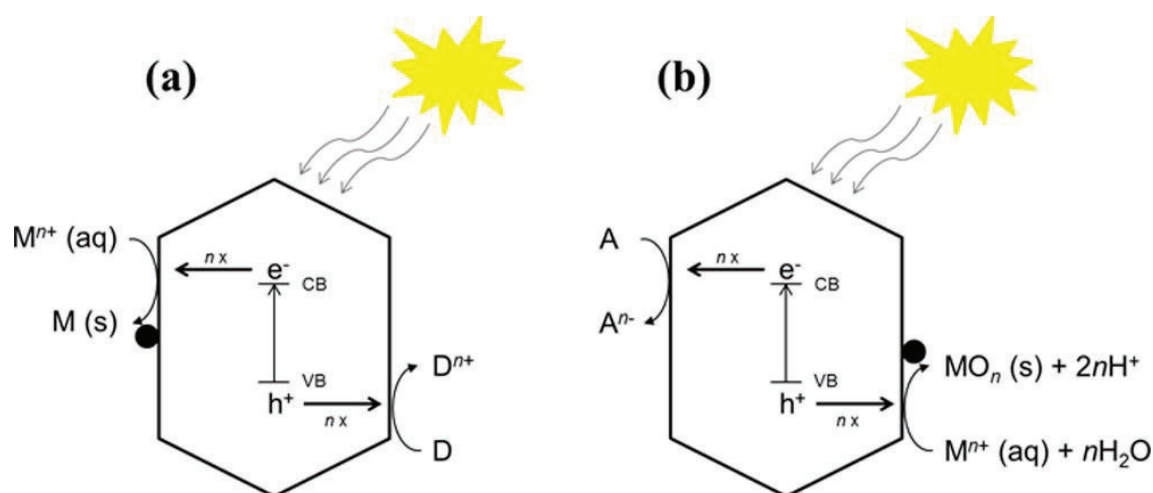


Figura 19. Descripción esquemática de (a) la foto deposición reductiva y (b) la foto deposición oxidativa. VB, banda de valencia; CB, banda de conducción; M, metal; D, donante de electrones; A, aceptor de electrones; n, número de electrones (o huecos) involucrados. [29]

Existen numerosos parámetros experimentales que pueden tener un impacto significativo en la eficiencia y la selectividad de la reacción. La intensidad de la luz incidente y su longitud de onda son críticas por que influyen directamente en la cantidad de energía absorbida por el catalizador. Algunos catalizadores son más sensibles a ciertas longitudes de onda, lo que aumenta su eficiencia. Además, la intensidad de la luz puede afectar la generación de pares electrón-hueco y, por lo tanto, la reactividad del sistema con respecto al proceso catalítico. Optimizar estos parámetros es crucial para maximizar la tasa de conversión y el rendimiento de la reacción.

La reacción de fotocátalisis más buscada es la metanación en donde encajan perfectamente los MOFs y sus derivados, han sido recientemente reportados [30], como catalizadores sólidos y prometedores para la metanación de CO_2 a baja temperatura. Sin embargo, el desarrollo de catalizadores basados en MOFs para la metanación de CO_2 todavía está en desarrollo y los artículos más relevantes se han publicado en los últimos cuatro años.

La hidrogenación del CO_2 es una reacción que depende en su mayoría de la estructura del catalizador y de este depende la actividad fotocatalítica por lo tanto un desarrollo de materiales con el tamaño de las partículas de metal apropiadas implicará la selectividad de la reacción.

En este sentido, la utilización de MOFs como precursores para obtener carbones activos u otros materiales con los metales altamente dispersos ha surgido como una alternativa muy interesante para la síntesis de foto catalizadores altamente estables, selectivos y activos para la metanación de CO_2 .

7.6 Resumen de materiales sintetizados

Familia			MOF	Carbono activo
Basados en Níquel	H4dhtp	Solo Níquel	Ni-MOF-74	
		Zinc	Ni-Zn-MOF-74	
		Cobalto	Ni-Co-MOF-74	
		Cobre	Ni-Cu-MOF-74	
	BDC	Solo Níquel	Ni-MOF-BDC	
		Cobalto	Ni ₉₅ -Co ₅ -MOF-BDC	
			Ni ₉₀ -Co ₁₀ -MOF-BDC	Ni ₉₀ -Co ₁₀ -BDC@C
			Ni-Co-MOF-BDC	
		Cobre	Ni ₉₅ -Cu ₅ -MOF-BDC	
			Ni ₉₀ -Cu ₁₀ -MOF-BDC	Ni ₉₀ -Cu ₁₀ -BDC@C
			Ni-Cu-MOF-BDC	
		Titanio	Ni ₉₅ -Ti ₅ -MOF-BDC	
			Ni ₉₀ -Ti ₁₀ -MOF-BDC	Ni ₉₀ -Ti ₁₀ -BDC@C
			Ni-Ti-MOF-BDC	
		Hierro	Ni ₉₅ -Fe ₅ -MOF-BDC	
			Ni ₉₀ -Fe ₁₀ -MOF-BDC	
			Ni-Fe-MOF-BDC	
		BTC	Solo Níquel	Ni-MOF-BTC
	Cobalto		Ni ₉₅ -Co ₅ -MOF-BTC	
			Ni ₉₀ -Co ₁₀ -MOF-BTC	Ni ₉₀ -Co ₁₀ -BTC@C
			Ni-Co-MOF-BTC	
	Cobre		Ni ₉₅ -Cu ₅ -MOF-BTC	
			Ni ₉₀ -Cu ₁₀ -MOF-BTC	Ni ₉₀ -Cu ₁₀ -BTC@C
			Ni-Cu-MOF-BTC	
	Titanio		Ni ₉₅ -Ti ₅ -MOF-BTC	
			Ni ₉₀ -Ti ₁₀ -MOF-BTC	Ni ₉₀ -Ti ₁₀ -BTC@C
			Ni-Ti-MOF-BTC	
Basados en Hierro	Sin Níquel		Fe-MOF-BTC	Fe-BTC@C
	Con Níquel	Fe ₉₀ -Ni ₁₀ -MOF-BTC	Fe ₉₀ -Ni ₁₀ -BTC@C	
		Fe ₈₀ -Ni ₂₀ -MOF-BTC	Fe ₈₀ -Ni ₂₀ -BTC@C	
		Fe ₆₀ -Ni ₄₀ -MOF-BTC	Fe ₆₀ -Ni ₄₀ -BTC@C	