

INDICE

Materiales compositos MWCNT@MOF FeBTC para la reducción fotocatalítica de CO ₂ a combustibles limpios: fotosíntesis artificial.....	2
Catalizadores bimetálicos de PdCo y PdFe para la oxidación electroquímica de ácido fórmico.....	8
Estudio del sistema TiO ₂ -grafeno en la generación de hidrógeno por medio de procesos fotocatalíticos en la descomposición de la molécula de agua sin asistencia de agentes de sacrificio	13
Procedure to obtain activated carbons from Pecán nutshell.....	19
Avances recientes en materiales compositos nanocarbon-MOFs y su aplicación en fotocatálisis	23
Synthesis of carbon nanotubes by acetylene decomposition in MCM-41 and SBA-15 materials modified with Ni, Fe & Co for H ₂ adsorption	28
Development of filters based in nanostructured carbon materials for gas separation and purification.....	31

Editor Jefe:

M. Olga Guerrero Pérez
Universidad de Málaga

Editores:

Carolina Belver Coldeira
Universidad Autónoma de Madrid

Raúl Berenguer Betrián
Universidad de Alicante

Tomás García Martínez
Instituto de Carboquímica (CSIC)

Manuel J. Pérez Mendoza
Universidad de Granada

Fabián Suárez García
Instituto Nacional del Carbón (CSIC)

Editorial

Editorial

En el presente volumen del Grupo Español de Carbón (GEC) se presentan algunas de las investigaciones que se llevan a cabo en la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) y su colaboración con otras instituciones como el Instituto Politécnico Nacional (ESIQIE-IPN) y el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP). La Universidad Autónoma Metropolitana es una de las tres universidades más importantes en México conformada por cinco unidades (Azcapotzalco, Iztapalapa, Lerma, Cuajimalpa y Xochimilco) en donde se realizan investigaciones en diferentes líneas de investigación tales como en el tratamiento de aguas residuales, electroquímica, fotocatálisis, almacenamiento y captura de CO₂, producción de combustibles limpios (hidrógeno, metanol, etanol, etc), síntesis de materiales carbonosos (nanotubos de carbono, grafeno, etc), entre otras. En casi todas estas líneas de investigación se hace uso de los nanocarbons dado las excelentes propiedades que presentan y sus amplias aplicaciones.

En esta edición se presentan 6 trabajos en donde se muestran algunos de los resultados obtenidos en el uso de los nanocarbons en las diferentes áreas de estudio mencionadas anteriormente.

De los 6 trabajos que se presentan en este volumen cuatro son artículos de investigación, una revisión bibliográfica y una reseña de tesis de investigación. El primer artículo de investigación muestra los resultados obtenidos en el uso de MWCNT's incorporados en el MOF Fe-BTC para la reducción fotocatalítica de CO₂ a combustibles limpios (metanol y etanol). En el segundo artículo se presentan los resultados obtenidos en el uso de catalizadores basados en Pd, Co y Fe en carbono comercial, (Vulcan XC-72R) para la oxidación de ácido fórmico. El tercer artículo muestra los resultados obtenidos en la producción fotocatalítica de hidrógeno usando materiales soportados de rOG/TiO₂ y luz visible

como fuente de radiación usando como co-catalizador Pt y sin agentes de sacrificio. El óxido de grafeno reducido (rOG) permite que el proceso sea posible sin el uso de un agente de sacrificio y que el fotocatalizador sea activo con luz visible. En el cuarto artículo de investigación se presentan los resultados obtenidos en la síntesis de carbono amorfio a partir de la cáscara de nuez de Pecán de México mediante la carbonización seguida de la activación. En la revisión bibliográfica se presentan los estudios más relevantes de materiales compositos basados en nanocarbons-MOFs y sus principales aplicaciones en fotocatálisis. En la reseña de tesis de doctorado se presentan los principales resultados obtenidos en el uso de materiales mesoporosos como la MCM-41 y SBA-15 intercambiadas con Fe, Ni y Co como soporte catalítico para la síntesis de nanotubos de carbono de múltiple pared mediante el método CVD y acetileno como fuente de carbono.

Finalmente, agradecemos al equipo editorial del boletín por la invitación para participar en el presente volumen y por darnos la oportunidad de presentar algunas de las líneas de investigación que se desarrollan en la UAM-México.

Dra Elizabeth Rojas García
Universidad Autónoma Metropolitana-
Unidad Iztapalapa

Dr. Ricardo López Medina
Universidad Autónoma Metropolitana-
Unidad Azcapotzalco

Materiales compositos MWCNT@MOF FeBTC para la reducción fotocatalítica de CO₂ a combustibles limpios: fotosíntesis artificial

MWCNT@MOF FeBTC composite materials for CO₂ photocatalytic reduction to clean fuels: artificial photosynthesis

Gloria Pérez-Soreque¹, Ana M. Maubert-Franco^{1*}

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

*Corresponding author: amf@azc.uam.mx

ABSTRACT

MWCNT/FeBTC composites materials were synthesized by one-step solvothermal method. The MWCNT were incorporated in situ during composites synthesis. The incorporation of MWCNT to MOF did not show a change in the microcrystalline structure of Fe-BTC. In addition, SEM images showed that MWCNT were incorporated into the porous structure of Fe-BTC indicated the close interaction between them. Fe-BTC showed very low activity in the CO₂ photocatalytic reaction under visible light. However, composite materials showed to be selective to methanol and ethanol with maximum productions to methanol of 1566 mmol/gcat*h for 0.5%MWCNT/FeBTC and 1569 mmol/gcat*h for 1%MWCNT/FeBTC, respectively. CNT's into MOF FeBTC allowed increasing the mobility of electrons decreasing the recombination of charge carriers (electron/hole) and increasing the photocatalytic activity. Therefore, these composites materials are very promising systems to convert CO₂ to clean fuels that could replace fossil fuels in the near future.

RESUMEN

Los materiales compositos fueron sintetizados por el método solvotermal de un paso. Los MWCNT's fueron incorporados in situ durante la síntesis de los composites. La incorporación de los MWCNT's dentro del MOF no modifica la estructura microcristalina del FeBTC. Además, las imágenes SEM mostraron que los NTCs fueron incorporados en la estructura porosa del FeBTC indicando una interacción muy estrecha entre ellos. FeBTC mostró una muy baja actividad fotocatalítica en la reacción de reducción de CO₂ bajo luz visible. Sin embargo, los materiales compositos mostraron selectividad hacia la formación de etanol con un máximo de producción a metanol de 1566 µmol/gcat*h para el 0.5%MWCNT/FeBTC y 1569 µmol/gcat*h para el 1%MWCNT/FeBTC, respectivamente. Los NTCs incorporados en los MOFs permitieron incrementar la movilidad de los electrones disminuyendo la recombinación de los portadores de carga (electrón/hueco) e incrementando la actividad fotocatalítica. Por lo tanto, estos materiales compositos podrían ser materiales muy prometedores para convertir el CO₂ (contaminante de desecho) a combustibles limpios que remplazarían a los combustibles fósiles en un

futuro muy cercano.

1. INTRODUCCIÓN

Aproximadamente el 85% de la energía primaria mundial se suministra de los combustibles fósiles (petróleo, carbón, etc); sin embargo, se prevé que en un futuro cercano el uso de éstos se verá limitado por los controles de emisiones que se han acordado en la Organización de las Naciones Unidas. La combustión de los combustibles fósiles (petróleo, carbón, etc) emiten a la atmósfera grandes cantidades de gases de efecto invernadero tales como el CO₂, NOx, SOx, entre otros. Sin embargo, el CO₂ es el que se emite en mayor concentración, siendo el principal responsable del calentamiento global del planeta que está generando graves consecuencias como cambios severos en el clima, deshielo de los polos, desertización de los bosques, etc., [1].

En la actualidad varios procesos están siendo utilizados con el objetivo de disminuir la concentración de CO₂ en la atmósfera, tales como absorción de CO₂ en aminas, captura de CO₂ usando materiales sólidos como adsorbentes y muy recientemente su conversión a productos de valor agregado y combustibles mediante la reacción de reducción fotocatalítica de CO₂ [2]. La reacción de reducción fotocatalítica de CO₂ es un proceso que permite convertir el CO₂ a productos de valor agregado (ácido fórmico, formaldehído, acetaldehído, entre otros) y combustibles (hidrógeno, metano, metanol, etanol, etc.) mediante el uso de un fotocatalizador y luz en la región del visible o ultravioleta. Este proceso es sumamente interesante dado que simula la fotosíntesis natural de las plantas.

Sin embargo, convertir el dióxido de carbono es un proceso muy difícil dado que es una molécula lineal y muy estable, con una energía de enlace C=O de 750 KJ/mol, la cual es más elevada que la de C-C (336 KJ/mol), C-O (327 KJ/mol) y C-H (411 KJ/mol), lo cual implica que son necesarias grandes cantidades de energía para que ésta reaccione con otros compuestos. Además, para reducir a la molécula de CO₂ es necesario un potencial de reducción de -1.9 eV.

Una gran variedad de fotocatalizadores (TiO₂, BiVO₄, BiWO₆) están siendo utilizados en la reacción de reducción fotocatalítica de CO₂; sin embargo, hasta el momento no ha sido posible obtener un fotocatalizador con un potencial de reducción

superior a -1.9 eV, ya que permitiría llevar acabo la reacción de una manera más favorable y directa.

Los materiales metal-orgánicos (MOFs por sus siglas en inglés) no sólo han demostrado poseer una elevada área específica y porosidad, sino también presentan propiedades photocatalíticas [3]. Los últimos estudios se han basado en la facilidad de controlar la síntesis de los MOFs, su riqueza de nodos metálicos y combinación de ligandos orgánicos ha hecho que muchos de ellos presenten propiedades catalíticas y fotosensibles, siendo ambas propiedades photocatalíticas deseables para la reacción de reducción photocatalítica del CO₂ [4].

Otros materiales poco investigados en el proceso de la reducción photocatalítica del CO₂ son los materiales carbonosos como los nanotubos de carbono (NTCs; CNTs por sus siglas en inglés). Los NTCs pueden ser usados como fotosensibilizadores o modificadores de la banda prohibida (band gap). Además, debido a sus excelentes propiedades ópticas y de transferencia de electrones, los materiales carbonosos se han estudiado ampliamente para mejorar la fotoactividad de los semiconductores. Muy recientemente, la incorporación de nanomateriales carbonosos en semiconductores ha mostrado muy buenos resultados, ya que estos materiales compositos no sólo modifican la superficie del catalizador, también facilitan el transporte de electrones, así como disminuir la recombinación de los portadores de carga [5].

En el presente trabajo se sintetizaron materiales compositos basados en MWCNT/MOF FeBTC mediante el método solvothermal de un paso. Los materiales compositos fueron caracterizados por diferentes técnicas analíticas y evaluados en la reacción de reducción photocatalítica de CO₂ a combustibles limpios como el metanol y etanol, usando luz en la región del visible y condiciones suaves de reacción.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Todos los materiales fueron usados sin tratamiento alguno. Nitrato de hierro nonahidratado (Fe(NO₃)₃·9H₂O, Sigma-Aldrich, 98%+), N,N-dimetilformamida (DMF, Merk, 99.5%), ácido trimésico (C₉H₆O₆, Sigma-Aldrich, 95%), Nanotubos de carbono de multipared (MWCNT's, D x L 110-120 nm x 5-9 µm, Sigma Aldrich, >90%), etanol (Sigma-Aldrich, 99.5%), metanol anhídrico (Sigma-Aldrich, 99.8%).

2.2 Síntesis de los materiales compositos

Los materiales compositos fueron sintetizados por el método solvothermal de un paso, en donde los MWCNT's funcionalizados fueron incorporados *in situ* [6]. Primero se pesaron 3.52 g de nitrato de hierro hexahidratado y se adicionaron en 30 mL de DMF, posteriormente se incorporaron 1.76 g de ácido trimésico y la cantidad de MWCNT correspondiente al porcentaje a sintetizar (0.5, 1, 1.5, 2.5 y 5% peso).

Esta disolución se llevó en ultrasonido por 5 minutos, pasado este tiempo se adicionaron 30 mL de etanol y se mantuvo por 5 minutos más en ultrasonido para finalmente adicionar 30 mL de agua desionizada y se colocó 30 minutos más en ultrasonido. La mezcla anterior se colocó en baño de arena con agitación a 85 °C durante 24 horas. El sólido obtenido se filtró y lavó con metanol por triplicado dejando en agitación por 24 horas cada lavado, finalmente el material obtenido se secó a 80 °C por 24 horas. Esta misma metodología fue utilizada para obtener el MOF Fe-BTC pristino.

2.3 Funcionalización de los MWCNT's

Los MWCNT's antes de ser incorporados a los MOFs fueron funcionalizados siguiendo la siguiente metodología: se pesaron 500 mg de MWCNTs y se adicionaron en 50 mL de una mezcla de H₂SO₄/HNO₃ concentrados en proporción 1:1. Esta mezcla se mantuvo en baño de arena con agitación a 80 °C durante 6 horas. Pasado este tiempo la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y fue diluida en 1L de agua desionizada, posteriormente se filtraron y lavaron con abundante agua desionizada. Finalmente, se secaron en una estufa a 100 °C durante 24 horas.

2.4 Caracterización de los materiales

Una vez sintetizados los materiales éstos fueron caracterizados por diferentes técnicas analíticas tales como: difracción de rayos-X (X'Pert PRO, Philips) con ánodo de CuKα ($\lambda = 0.154178$ nm) y un tamaño de paso de 0.02 °/min, espectroscopia Raman (In Via, Renishaw) usando un láser verde y 5 acumulaciones de 10 min. Microscopía Electrónica de Emisión de Campo (S-4700 FESEM, Hitachi) con una resolución de 1.5 nm a 15 kV, que permite la variación en el voltaje de aceleración de 0.5 a 30 kV. El voltaje de trabajo empleado fue de 20 kV y espectroscopia Uv-Vis (Cary 100, Agilent Technologies) en un intervalo de longitud de onda de 190 hasta 800 nm.

2.5 Evaluación photocatalítica

La evaluación photocatalítica de los materiales fue llevada a cabo en condiciones normales de presión y temperatura, usando un reactor de cuarzo de tres bocas. Se pesaron 25 mg del catalizador y se adicionaron en el reactor con 40 mL de agua desionizada. A esta solución se le hizo burbujear CO₂ (99.8 % pureza, extra seco) mediante un difusor, a un flujo constante de 2.8 mL/min durante 30 minutos, sin radiación de ningún tipo; además de mantenerse en agitación constante por medio de un agitador magnético. Posteriormente, se le hizo irradiar luz en la región del visible, tomando alícuotas de 0.5 mL usando una jeringa y haciendo pasar la muestra por un acrodisco que filtró la solución a un vial. Posteriormente, se tomaron muestras a los tiempos (0, 10 min, 30 min, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8 horas). Finalmente, los productos de la reacción fueron analizados en un cromatógrafo de gases (Agilent Technologies, HP6890) equipado con un detector de ionización de flama y una columna capilar DB-Wax (HP-1 (Crosslinked Methyl Siloxane)

30 m X 0.25 mm X 0.25 μm Thickness). Previamente, con el objetivo de determinar la concentración de las muestras conocidas, el cromatógrafo de gases fue calibrado con los reactivos de referencia, como metanol, etanol, ácido fórmico y formaldehido a diferentes concentraciones.

3. Resultados y discusiones

En la Figura 1 se observan los patrones de difracción de rayos-X de polvos del MOF FeBTC y de los materiales composites. En el patrón de difracción de rayos-X del Fe-BTC se observan picos anchos en $2\theta = 10.54$, 18.89 y 23.91 $^\circ$, siendo similares a los

observados en la literatura por lo que confirmamos la formación del MOF FeBTC [6,7,8]. Estos mismos picos fueron observados en los materiales composites indicando que la incorporación de los MWCNT no modifica la estructura del MOF.

Los espectros Raman del FeBTC y materiales composites son mostrados en la Figura 1B. En el espectro Raman de los MWCNT se aprecian bandas en 1377, 1608 y 2693 cm^{-1} correspondientes a la banda D (desorden), banda G (grafito) y banda 2D (armónico de segundo orden), respectivamente.

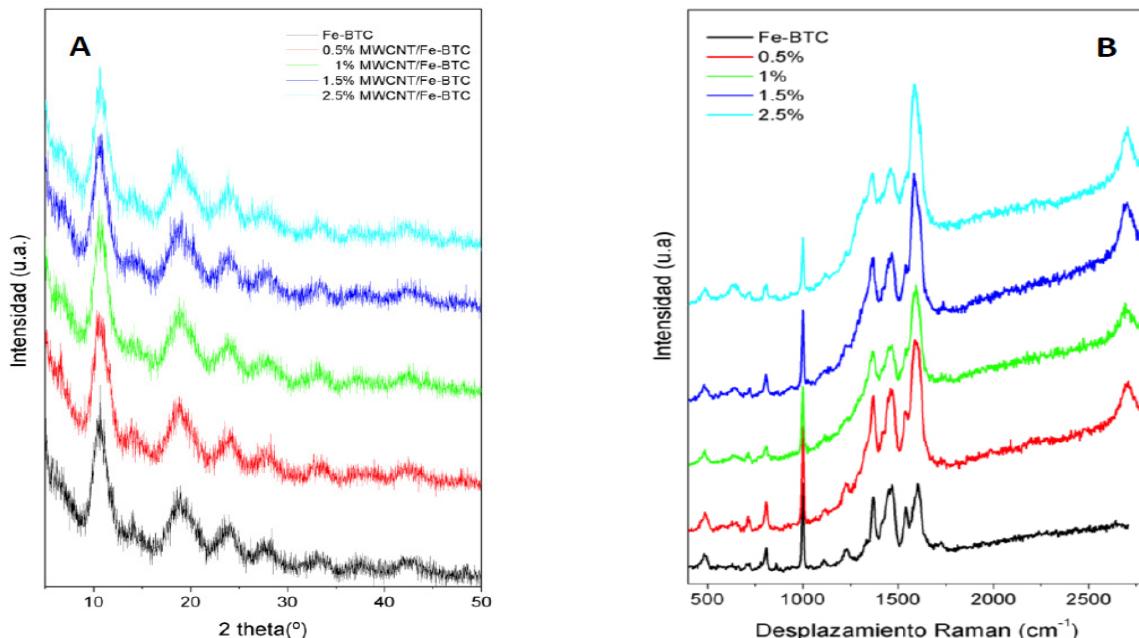


Figura 1. A) Patrones de DRX del MOF FeBTC y de los materiales composites con diferentes porcentajes de MWCNT, y B) Espectros Raman de los MWCNT, MOF FeBTC y de los materiales composites.

Figure 1. A) X-ray diffraction patterns of MOF FeBTC and composite materials with MWCNT percentage different, y B) Raman spectra of MWCNT, FeBTC pristine and composites materials.

Para el caso del espectro FeBTC, éste se puede dividir en dos zonas: la primera en el rango de 1750-700 cm^{-1} muestra bandas características de las vibraciones correspondientes al ligando orgánico y la segunda zona: en el rango de 700-400 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de las unidades básicas secundarias o SBU's (clúster metálico) y la interacción entre las SBU's y el ligando orgánico. Todos los espectros Raman de los materiales composites muestran ambas zonas y las correspondientes a

los nanotubos de carbono, indicando la presencia de los NTC's. La Figura 2 muestran las imágenes SEM de los materiales composites 1%MWCNT/FeBTC y 1.5%MWCNT/FeBTC. En ambas imágenes se puede observar la morfología típica del FeBTC constituida de partículas irregulares con tamaños en el rango de los micrómetros. Además, se observan a los NTC's incorporados en el MOF, indicativo de una interacción muy estrecha entre ellos.

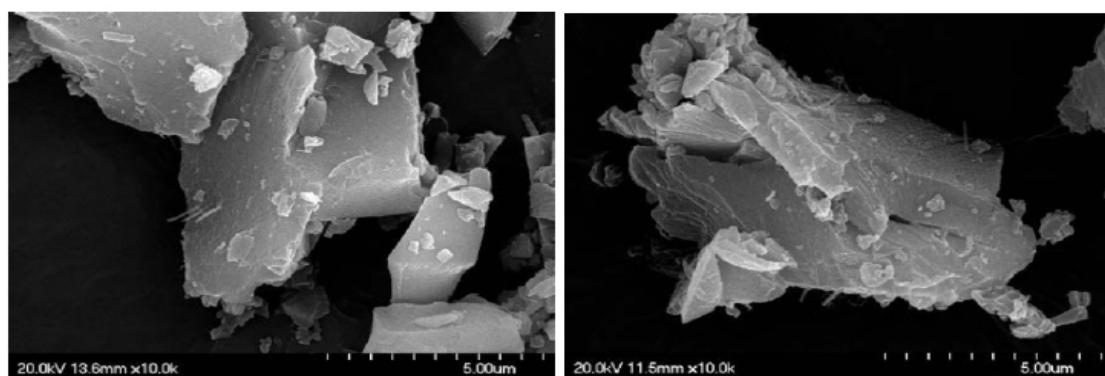
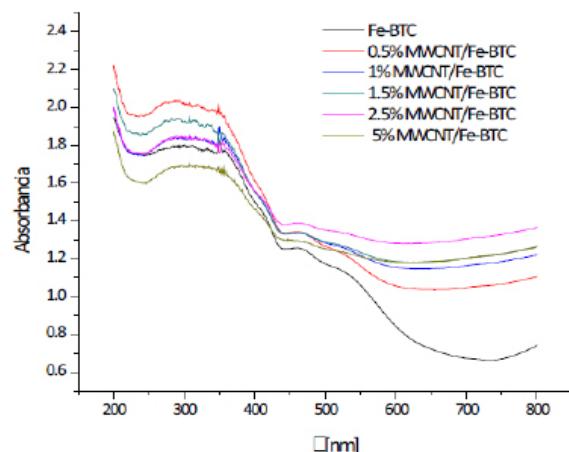


Figura 2. Imagen SEM del material compuesto 1%MWCNT/FeBTC (derecha) y 1.5%MWCNT/FeBTC (izquierda).

Figure 2. SEM image of 1%MWCNT/FeBTC (right) and 1.5%MWCNT/FeBTC (left).

En la Figura 3 se muestran los espectros UV-Vis de todos los materiales. Todos ellos muestran bandas de absorción en la región del visible, así como una banda ancha en la región del ultravioleta debido al

anillo bencénico del ligando orgánico. Además, se muestra la brecha energética de todos los materiales, mostrando que son capaces de absorber en la región del visible-infrarrojo.



Material	Brecha energética (eV)
Fe-BTC	2.50
0.5%MWCNT/Fe-BTC	2.35
1%MWCNT/F-eBTC	2.20
1.5%MWCNT/Fe-BTC	2.20
2.5%MWCNT/Fe-BTC	2.05
5%MWCNT/Fe-BTC	1.3

Figura 3. A) Espectros UV-Vis del MOF Fe-BTC y materiales composites, y B) Tabla de la banda prohíbida de todos los materiales
Figure 3. A) UV-Vis spectra of MOF FeBTC and composite materials , and B) Table of band gap of all materials.

En la Figura 4 se muestran las isotermas de adsorción de CO₂ a 298 K y presión atmosférica para el FeBTC y materiales composites. Este análisis se realizó con el fin de cuantificar la cantidad de CO₂ que los materiales pueden adsorber en su superficie, lo cual nos dará información importante acerca del comportamiento de éstos para la reacción photocatalítica. Se puede observar que el material que muestra mayor capacidad de adsorción es el 1.5%MWCNT/Fe-BTC con 55.6 cm³/g, seguido del 1%MWCNT/Fe-BTC. La activación del CO₂ es muy importante en la reacción de reducción de CO₂ dado que al ser adsorbido en la superficie del material composite, éste toma geometrías tipo blending que disminuye de manera importante su potencial de reducción.

Los resultados de la actividad photocatalítica son mostrados en la Figura 5. Se puede observar como todos los materiales mostraron actividad photocatalítica y mayor a la mostrada para el Fe-BTC pristino. El material con mayor producción hacia metanol es el 0.5%MWCNT/Fe-BTC con 1566 µmoles/gramo de catalizador*hora, seguido del 1.5%MWCNT/Fe-BTC con 1440 µmoles/gramo de catalizador*hora, siendo ambas superiores al Fe-BTC. Mientras, el material composite 1%MWCNT/Fe-BTC presenta una producción más elevada hacia etanol que la obtenida para el Fe-BTC; con esto podemos observar la influencia de los nanotubos de carbono en los resultados de actividad catalítica, reflejándose un aumento en la producción de combustibles en los materiales composites, respecto del Fe-BTC pristino.

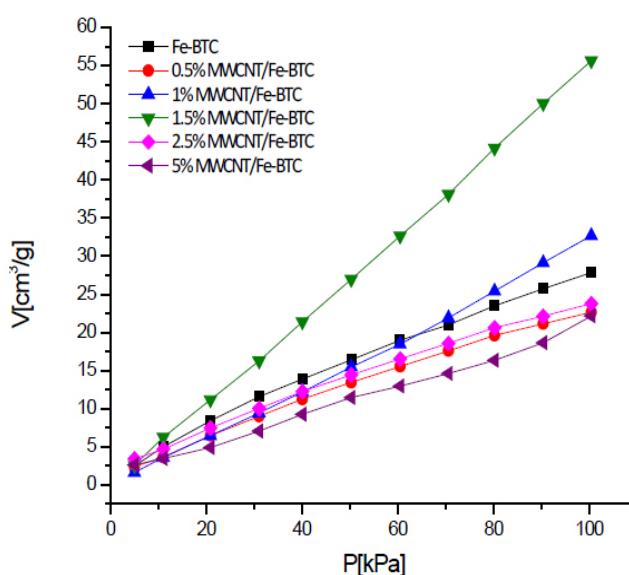


Figura 4. Isotermas de adsorción de CO₂ a 298 K para el FeBTC pristino y de los materiales composites.

Figure 4. CO₂ adsorption isotherm at 298 K and atmospheric pressure for Fe-BTC pristine and composite materials.

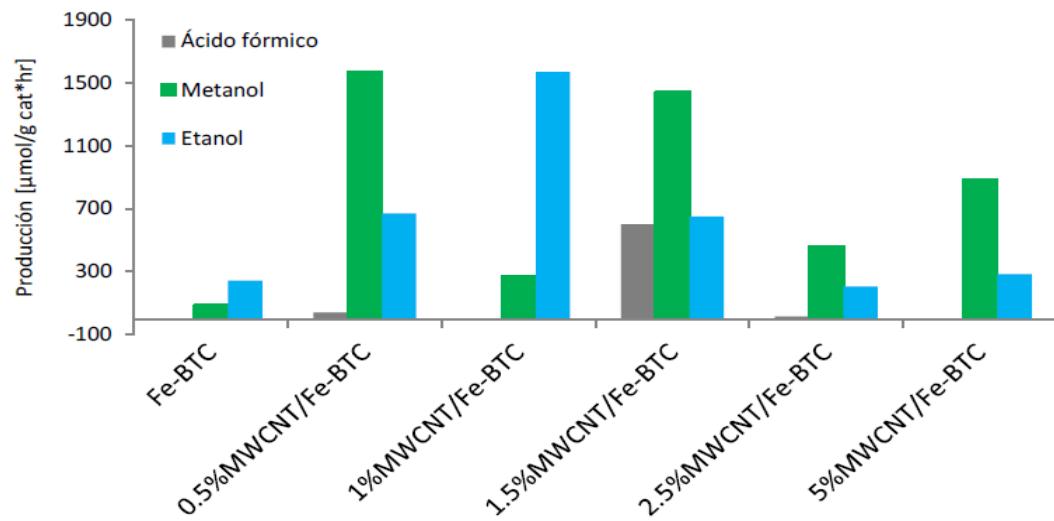
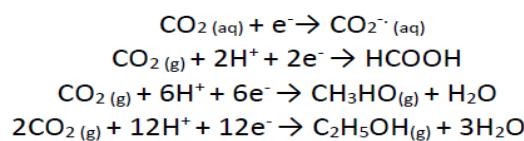


Figura 5. Valores máximos de producción obtenidos para el Fe-BTC y materiales compositos.

Figure 5. Maximum productions values obtained for Fe-BTC and composite materials.

La Figura 6 muestra un posible mecanismo para la reacción fotocatalítica de CO_2 utilizando a los materiales compositos MWCNT/Fe-BTC. Como se observó en los espectros UV-Vis, el Fe-BTC y materiales compositos puede activarse en la región del visible. Una vez formados los portadores de carga (electrón-hueco), el electrón de la banda de conducción es atrapado por los nanotubos de carbono debido a su elevada capacidad de

aceptar electrones. Esto último permite disminuir la recombinación de los portadores de carga. Una vez adsorbido el CO_2 en los materiales, éste se reduce para posteriormente llevar a cabo la reacción química. Mientras, los huecos llevan a cabo la oxidación del agua a H^+ y O_2 . Los protones, electrones y CO_2 adsorbido, reaccionan para formar al ácido fórmico, etanol y metanol [9].



$$\begin{aligned}E_0 \text{ vs NHE: } &-1.9 \text{ eV} \\ E_0 \text{ vs NHE: } &-0.52 \text{ eV} \\ E_0 \text{ vs NHE: } &-0.3 \text{ eV} \\ E_0 \text{ vs NHE: } &-0.33\end{aligned}$$

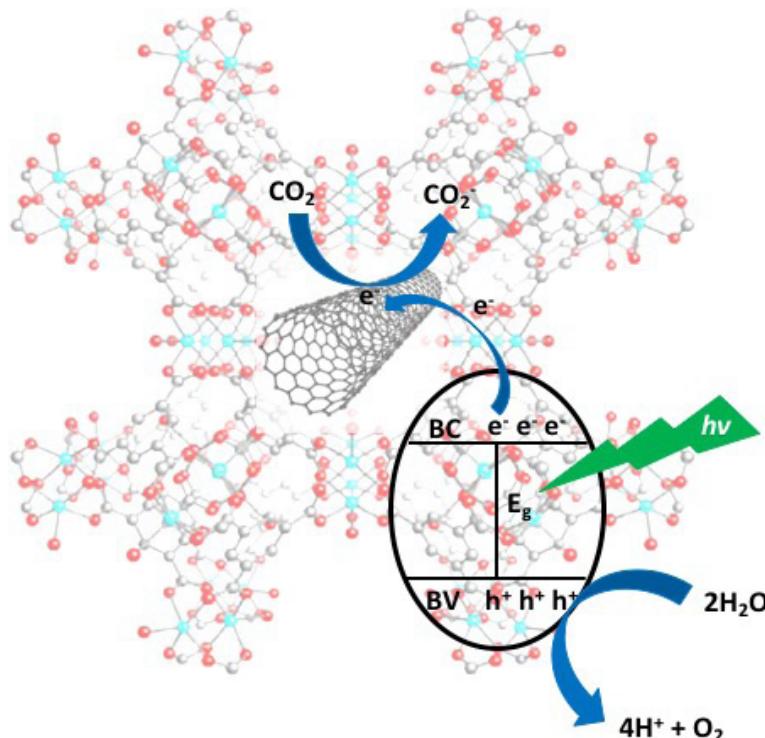


Figura 6. Posible mecanismo para la reducción fotocatalítica del CO_2 en los materiales compositos MWCNT/MOF.

Figure 6. Possible mechanism for CO_2 photocatalytic reduction in the MWCNT/Fe-BTC composite materials.

4. CONCLUSIONES

La incorporación de los MWCNT en el MOF Fe-BTC no modifica la estructura del MOF. Los análisis de espectroscopía Raman mostraron la presencia de los NTCs en los materiales; además, en los análisis SEM se observaron a los NTCs embebidos en las partículas del FeBTC indicando una estrecha interacción entre ellos. Esta estrecha interacción permitió obtener materiales compositos más activos y selectivos hacia la formación de etanol y metanol, debido a un incremento en la movilidad de los electrones y una disminución en la recombinación de los portadores de carga fotogenerados. Por ello, estos materiales mostraron ser sistemas muy prometedores en la conversión fotocatalítica de CO₂ a combustibles limpios como el metanol y etanol.

5. AGRADECIMIENTOS

G. Soreque agradece al CONACYT por la beca otorgada para realizar la Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [¹] Schwartz SE. Uncertainty in climate sensitivity: Causes, consequences, challenges. Energy & Environmental Science 2008; 1(4): 430-453.
- [²] Fujita S, Arai M, Bhalchandra MB. Direct transformation of carbon dioxide to value-added products over heterogeneous catalysts. In: M. B. Bhalchandra and A. Masai, Springer (2014), p. 39-53.
- [³] Gomes Silva C, Corma A, García H, Metal–organic frameworks as semiconductors, J. Mater. Chem., 2010; 20: 3141–3156
- [⁴] Wang CC, Zhang YQ, Li J, Wang P. Photocatalytic CO₂ reduction in metal–organic frameworks: A mini review. J Mol Struct 2015; 1083:127-136.
- [⁵] Serpone N. Brief introductory remarks on heterogeneous photocatalysis, Solar Energy Mater. & Solar Cells 1995; 38:369-375.
- [⁶] Rojas García E., López Medina R., May Lozano M., Hernández Pérez I., Valero M. J., Maubert Franco A. M. Adsorption of Azo-Dye Orange II from Aqueous Solutions Using a Metal-Organic Framework Material: Iron-Benzenetricarboxylate. Materials 2014; 7(12): 8037–8057.
- [⁷] Zukal A, Opanasenko M, Rubes M, Nachtigall P, Jagiello J. Adsorption of pentane isomers on metal-organic frameworks Cu-BTC and Fe-BTC. Catal. Today 2015; 243:69-75.
- [⁸] Pérez Soreque G. Nanoestructuras de carbono en redes metal-orgánicas para la reducción fotocatalítica de CO₂ a combustibles, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Tesis de Maestría 2018.
- [⁹] Narayanan H, Viswanathan B, Suguna Y. Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide: Issues and Prospects. Current Catalysis 2016; 5(2): 79-107.

Bimetallic PdCo and PdFe electrocatalysts for the electrochemical oxidation of formic acid

Catalizadores bimétálicos de PdCo y PdFe para la oxidación electroquímica de ácido fórmico

L. Juárez-Marmolejo¹, S. Pérez-Rodríguez², M. G. Montes de Oca-Yemha^{1*}, M. Palomar-Pardavé¹, M. Romero-Romo¹, A. Ezeta-Mejía³, M. V. Martínez-Huerta⁴, M. J. Lázaro-Elorri^{2*}

1. Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Materiales, CP02200, CDMX, México

2. Instituto de Carboquímica, CSIC, Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, España

3. Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE. Departamento de Ingeniería Metalúrgica, UPALM Ed. 7, CP07738, CDMX, México

4. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie Curie 2, 28049 Madrid, España

*Corresponding authors e-mails: mgmy@correo.uam.mx (MGMY) and mlazaro@icb.csic.es (MJLE)

ABSTRACT

Pd, PdCo and PdFe catalysts were prepared by the impregnation method, using sodium borohydride (NaBH_4) as the reducing agent and a commercial carbon material (Vulcan XC-72R) as support. The synthesized electrocatalysts were tested for the formic acid oxidation reaction (FAOR) in acid medium (H_2SO_4 0.5 M). The morphology, composition and particle size of the electrocatalysts were characterized by physicochemical techniques as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) and transmission electron microscopy (TEM). The catalytic activity was evaluated by cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry techniques (CA).

RESUMEN

Catalizadores de Pd, PdFe y PdCo fueron preparados por el método de impregnación, usando borohidruro de sodio (NaBH_4) como agente reductor y un material de carbono comercial, (Vulcan XC-72R) como soporte. Los electrocatalizadores sintetizados fueron probados para la reacción de oxidación de ácido fórmico (FAOR, por sus siglas en inglés) en medio ácido (H_2SO_4 0,5 M). La morfología, la composición y el tamaño de partícula de los electrocatalizadores se caracterizaron mediante técnicas físico-químicas como difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido con espectroscopía por energía dispersiva (SEM-EDS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). La actividad catalítica se evaluó mediante técnicas de voltamperometría cíclica (CV) y cronoamperometría (CA).

1. INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible de ácido fórmico directo (DFAFC, Direct Formic Acid Fuel Cell) han generado un interés como tecnología alternativa para la generación de energía limpia, debido a su alta eficiencia y bajas emisiones de contaminantes [1,2]. El uso de ácido fórmico como combustible presenta amplias ventajas ya que se trata de un líquido no tóxico, estable a temperatura ambiente y con un bajo efecto de permeación. Además, puede usarse en altas concentraciones en comparación con otros combustibles, como por ejemplo el metanol [3-6].

La oxidación de ácido fórmico ocurre por medio de dos rutas de reacción: directa e indirecta. En el primer

caso, el ácido fórmico es oxidado directamente a dióxido de carbono, mientras que la ruta indirecta lleva a la formación de especies adsorbidas de monóxido de carbono que son posteriormente oxidadas a dióxido de carbono [7-10].

Los electrocatalizadores de Pt soportados en materiales de carbono han sido ampliamente estudiados para la reacción de oxidación de ácido fórmico por la comunidad científica [11]. El uso del soporte de carbono permite dispersar la fase activa de forma que se obtenga una mejor utilización del metal, obteniéndose una mayor actividad electroquímica a un menor coste del catalizador. Aunque el Pt muestra un buen comportamiento electroquímico hacia la oxidación de ácido fórmico, este metal presenta un gran envenenamiento de la superficie activa por intermedios de la reacción, además de un elevado precio y baja disponibilidad. Por ello, se ha estudiado el uso de otros metales, incluyendo el Pd, el cuál presenta una buena actividad catalítica para la oxidación de ácido fórmico [12-16]. Una estrategia prometedora para mejorar el comportamiento electroquímico y la tolerancia a CO es la síntesis de catalizadores bimétálicos de Pd, mediante la adición de un segundo metal de transición (Fe, Co, Ir, Au, Cu, Pt) [17-27].

En este trabajo, se han sintetizado catalizadores de PdCo y PdFe soportados en Vulcan-XC-72R para estudiar su comportamiento hacia la FAOR. Un catalizador monometálico de Pd (Pd/C) se preparó también utilizando la misma metodología. Además, un catalizador comercial de Sigma Aldrich de Pd ($\text{Pd}_{\text{SA}}/\text{C}$) se evaluó como comparación con los sintetizados.

2. EXPERIMENTAL

Los electrocatalizadores basados en Pd fueron sintetizados por el método de impregnación, usando Vulcan XC-72R como soporte y NaBH_4 como agente reductor. El procedimiento de la síntesis del electrocatalizador monometálico de Pd (Pd/C) consistió en la dispersión del soporte en agua mediante sonicación. Posteriormente, una disolución de Na_2PdCl_4 fue añadida a la suspensión y se ajustó el pH a 5 con NaOH. Despues, se adicionó el NaBH_4 , de forma que el metal fue reducido. El catalizador resultante fue filtrado, lavado y secado a 60 °C.

El mismo método de síntesis fue seguido para los electrocatalizadores bimetálicos. Las sales precursoras de Co o Fe empleadas fueron nitratos: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para el electrocatalizador bimetálico PdCo/C, y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en el caso del catalizador PdFe/C. La relación molar de los metales PdCo fue 1:1, así como la composición másica fue 20 % metal y 80% soporte. Para el catalizador comercial la composición másica fue 30% metal y 70% soporte.

Los electrocatalizadores fueron caracterizados por técnicas electroquímicas, para conocer composición, estructura y tamaño de partícula, usando: un microscopio Hitachi S-3400N acoplado con un detector de Si(Li) para el análisis de SEM-EDX, un difractómetro Bruker AXS D8 Advance para el análisis de XRD y un Microscopio JEOL-2000 FXII para el análisis de TEM.

El comportamiento electroquímico de los catalizadores se estudió en una celda de vidrio con tres electrodos, usando Ag/AgCl en KCl 3,0 M como electrodo de referencia y una barra de grafito como contraelectrodo. Como electrodo de trabajo se utilizó una barra de carbón vítreo en la que se depositó una fina película de una tinta electrocatalítica, preparada a partir de una dispersión del correspondiente electrocatalizador en Nafion. Los experimentos electroquímicos se realizaron usando una disolución de H_2SO_4 0,5 M. Para la evaluación de la actividad a la FAOR se usó HCOOH 2,0 M + H_2SO_4 0,5 M.

3. Resultados

Los electrocatalizadores sintetizados fueron caracterizados por XRD, los difractogramas obtenidos indicaron que los electrocatalizadores eran policristalinos al presentar las señales asociadas a los planos de Pd fcc (111), (200) y (220) a $2\theta = 40,09^\circ$, $46,63^\circ$ y $68,08^\circ$ respectivamente. A partir de las posiciones 2θ del pico de mayor intensidad, Pd (111), se observó un desplazamiento a valores de 2θ mayores de los catalizadores bimetálicos en comparación con los basados únicamente en Pd (Tabla 1). Estos resultados sugieren una contracción en la red del Pd debido a la incorporación del segundo metal, sugiriendo la formación de una aleación PdCo o PdFe.

A partir de los resultados obtenidos por SEM-EDX se confirmó la presencia de los elementos que conforman los electrocatalizadores, y a su vez que la carga metálica de los electrocatalizadores base Pd sintetizados fue de 20% en peso.

Los electrocatalizadores se caracterizaron también por TEM para conocer el tamaño de partícula (ver Figura 1). Las imágenes TEM mostraron una buena dispersión del metal en el soporte. Además, se obtuvieron distribuciones estrechas del tamaño de partícula con un valor medio alrededor de 2-3 nm para todos los catalizadores (Tabla 1).

Electrocatalizador	Tamaño de partícula (nm) medido en TEM	Posición 2θ para el pico de <u>Pd (111)</u> medido en XRD
PdCo/C	$2,60 \pm 0,47$	40,33
PdFe/C	$2,20 \pm 0,42$	40,23
Pd/C	$2,98 \pm 0,69$	40,10
Pd _{SA} /C	$7,00 \pm 1,19$	40,09

Tabla 1. Características físicas de los electrocatalizadores de Pd: posición 2θ del pico de Pd (111) a partir de XRD y tamaño de partícula medida por TEM.

Table 1. Physical characteristics of the palladium-based electrocatalysts: position 2θ of the peak of Pd (111) from XRD and particle size measured by TEM.

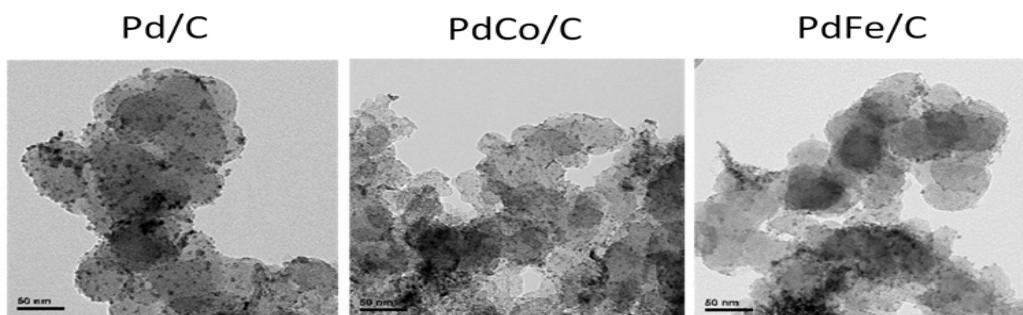


Figura 1. Imágenes TEM de los electrocatalizadores base-paladio sintetizados.
Figure 1. TEM images of synthesized base-palladium electrocatalysts.

La actividad electrocatalítica frente a la FAOR fue evaluada con técnicas de CV y CA. En primer lugar, se realizó una CV durante 20 ciclos en el electrolito base (H_2SO_4 0,5 M), previamente desaireado con N_2 , en un intervalo de potencial de -0,2 a 1,0 V a 500 mVs⁻¹ como etapa de limpieza de la superficie del catalizador. Posteriormente, una segunda CV a 20 mVs⁻¹ fue realizada.

Para estudiar la tolerancia a CO se realizaron oxidaciones de una monocapa de CO previamente adsorbida (CO stripping). En primer lugar, la solución fue burbujeada con CO por 15 min a -0,166 V; seguido de 20 min con N_2 para remover el CO de la solución y finalmente una CV fue llevada a cabo a 20 mVs⁻¹. Durante el barrido de la CV se aprecia un pico característico de la oxidación de CO y a partir de la integración del pico de oxidación (Ver Figura 2a) de CO, se obtuvo el área catalítica electroactiva (AEA/cm²), que indica el área efectiva para las reacciones electroquímicas. Debido a que Co y Fe no tienen actividad para la oxidación de CO, el AEA se determinó considerando la densidad de carga reportada para la oxidación de una monocapa de CO adsorbida sobre Pd ($Q = 320 \mu\text{Ccm}^{-2}$) [18]. Todas las corrientes han sido normalizadas con respecto a esta área (obteniendo las densidades de corriente, j). La Figura 2a muestra que el electrocatalizador comercial requiere mayor potencial (con un único pico de oxidación con su máximo a 723 mV) para oxidar al CO, mientras que los electrocatalizadores sintetizados requieren

menores potenciales, siendo PdCo/C el sistema que presenta la máxima oxidación de CO a potenciales más bajos (707 mV).

La FAOR se estudió en HCOOH 2,0 M + H_2SO_4 0,5 M, realizando un barrido cíclico de potencial desde -0,2 a 1,0 V a 20 mVs⁻¹. Los resultados se muestran en la Figura 2b. Se puede observar, que el barrido inicia del sentido catódico al anódico y a medida que el potencial aumenta, la corriente aumenta hasta llegar a un máximo (200-300 mV) donde se alcanza la mayor velocidad de oxidación del HCOOH . Una vez alcanzado el máximo la corriente disminuye; no hay oxidación de HCOOH debido a la formación de óxidos de Pd que no son activos en esta reacción. En el barrido inverso, los óxidos se reducen y por tanto la superficie del electrocatalizador vuelve a ser activa para la oxidación de HCOOH . Los resultados indicaron que el electrocatalizador comercial presenta la mayor densidad de corriente para la FAOR pero el máximo de oxidación ocurre a potenciales más positivos (640 mV). Por el contrario, los electrocatalizadores sintetizados presentaron una menor densidad de corriente con un menor potencial de oxidación. Además, la incorporación del segundo metal, favoreció la oxidación a menores potenciales (PdCo/C: 270 mV; PdFe/C: 273 mV) en comparación con el catalizador sintetizado por el mismo procedimiento (Pd/C, 448 mV).

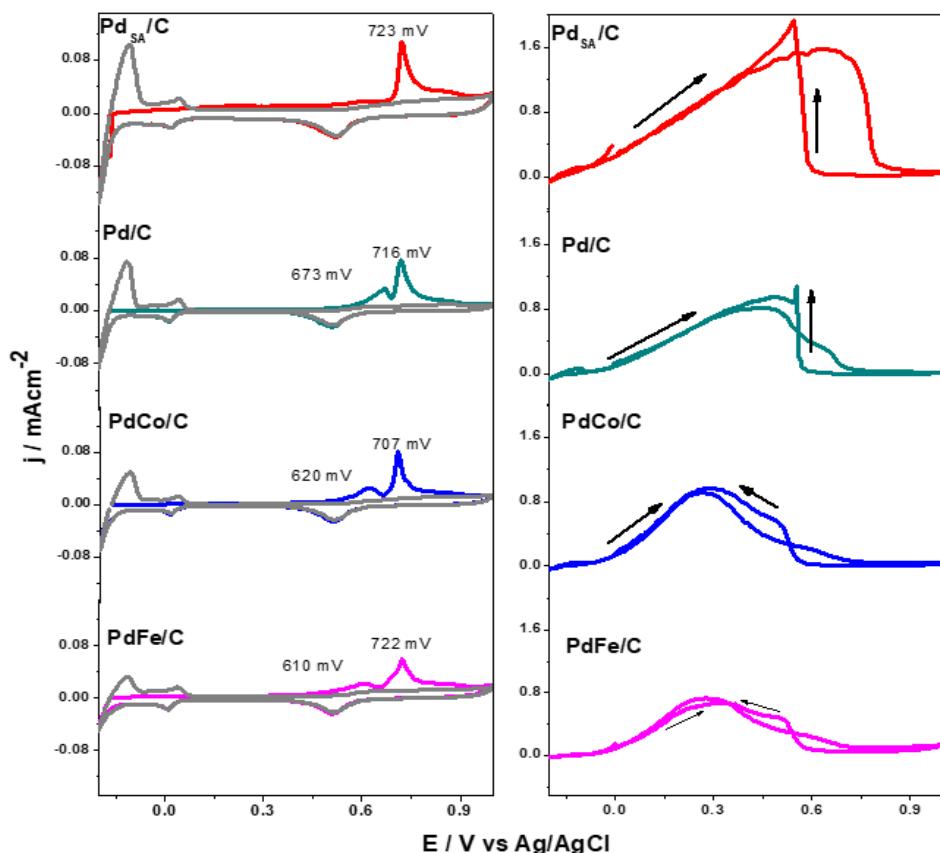


Figura 2. Voltamperogramas de a) adsorción-oxidación de CO y b) FAOR de los electrocatalizadores base Pd.
Figure 2. Voltammograms of a) adsorption-oxidation of CO and b) FAOR of the electocatalysts base-Pd.

La densidad de corriente en estado estacionario (j_{ss}) fue evaluada con cronoamperometrías a 0,4 V durante 900 segundos. La figura 3 muestra los resultados obtenidos para los electrocatalizadores sintetizados y el comercial. A medida que el tiempo transcurre, se aprecia una disminución de la corriente de oxidación hasta llegar a un valor prácticamente constante. El orden decreciente de la actividad electroquímica es: PdCo/C > PdFe/C > Pd_{SA}/C > Pd/C. Estos resultados indican que los electrocatalizadores bimetálicos PdCo y PdFe muestran una mayor actividad catalítica hacia la oxidación de ácido fórmico que los monometálicos de Pd. Además, el catalizador PdCo/C muestra una mayor densidad de corriente que PdFe/C, indicando que la adición de Co favorece la FAOR. Cabe destacar que el catalizador PdCo también mostró la máxima corriente de oxidación de CO a potenciales más negativos.

Adicionalmente, se sintetizaron electrocatalizadores de PdCo y PdFe utilizando sales de cloruros (CoCl₂·6H₂O y FeCl₃), para comparar con los sistemas catalíticos ya estudiados, obtenidos a partir de nitratos. El objetivo del estudio era conocer el efecto que tienen los precursores de Fe y Co de los catalizadores basados en Pd frente a la FAOR en medio ácido. Los resultados XRD mostraron un menor desplazamiento del pico de difracción de Pd (111) a 2θ mayores para los catalizadores obtenidos a partir de cloruros, en comparación

con sus análogos (obtenidos a partir de nitratos). Además, se observaron picos de difracción debidos a la formación de óxidos de Co y Fe (Fe₃O₄ y Co₃O₄). Por tanto, el uso de cloruros como base precursora favoreció una mayor formación de óxidos y una menor aleación entre PdFe o PdCo en comparación con las muestras obtenidas a partir de nitratos [28]. Estas características fisicoquímicas de los catalizadores condicionaron la actividad hacia la reacción de oxidación de ácido fórmico y de CO. Los estudios de CV y CA mostraron que los electrocatalizadores obtenidos a partir de cloruros presentaron un mayor sobrepotencial y una menor densidad corriente de oxidación de ácido fórmico, comparado con sus análogos respectivamente [28].

De manera general se concluye que, la adición de Co y Fe a los sistemas catalíticos basados en Pd mejora la actividad catalítica frente a la FAOR, así como a la oxidación de CO. De hecho, los electrocatalizadores bimetálicos PdCo/C y PdFe/C presentan un menor sobrepotencial hacia la oxidación de ácido fórmico y CO, en comparación con los electrocatalizadores monometálicos (Pd/C y Pd_{SA}/C). Además, los estudios de CA mostraron que el catalizador PdCo/C mostró una mayor densidad de corriente de oxidación de ácido fórmico que su análogo sintetizado a partir de Fe, mostrando un mejor comportamiento en para la FAOR.

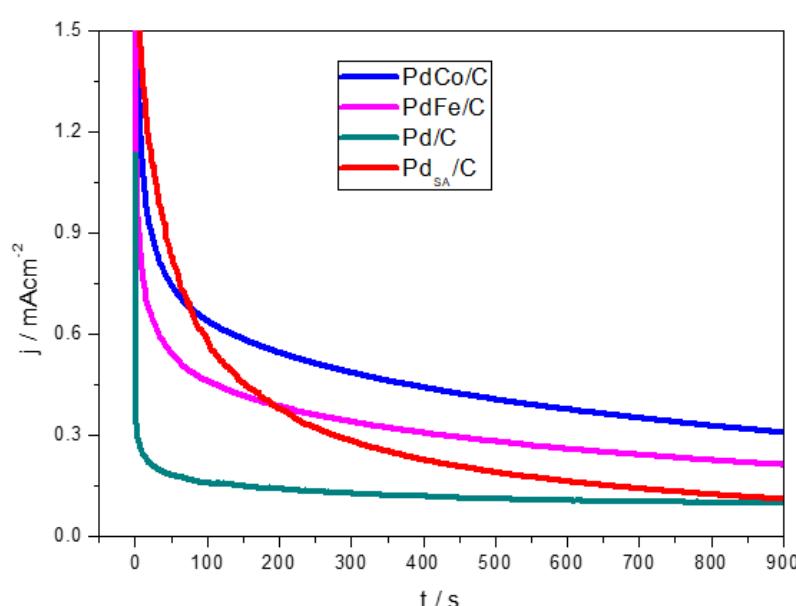


Figura 4. Densidad de corriente en estado estacionario a 0,4 V por 900 s.

Figure 4. Current density at steady state, at 0,4 V for 900 s.

4. AGRADECIMIENTOS

LJM agradece a CONACyT por la beca otorgada para la realización de los estudios de Maestría, así como a UAM-A, ICB, IPN por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo. MGMY, MRR, MEPP y AEM agradecen al SNI. MGMY agradece a L'oreal-UNESCO-CONACyT-AMC por la beca en Mujeres en la Ciencia 2016. MJL and SPR agradecen al Gobierno de Aragón (DGA) y FEDER por la financiación a través del *Grupo de Investigación Conversión de Combustibles* (T06_17R).

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Rice C, Ha S, Masel RI, Waszczuk P, Wieckowski A, Barnard T. Direct formic acid fuel cells. *J. Power Sources* 2002; 111(1): 83-89.
- [2] Rice C, Ha S, Masel RI, Wieckowski A. Catalysts for direct formic acid fuel cells. *J. Power Sources* 2003; 115: 229-235.
- [3] Rhee YW, Ha SY, Masel RI. Crossover of formic acid through Nafion® membranes.» *J. Power Sources* 2003; 117: 35-38.
- [4] Yu X, Pickup PG. Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC). *J. Power Sources* 2008; 182: 124-132.

- [⁵] Zhu Y, Kang Y, Zou Z, Zhou Q, Zheng J, Xia B, Yang H. Facile preparation of carbon-supported Pd nanoparticles for electrocatalytic oxidation of formic acid. *Fuel Cells Bulletin* 2008; 7: 12-15.
- [⁶] Aslam NM, Masdar MS, Kamurudin SK, Daud WRW. Overview on Direct Formic Acid Fuel Cells (DFAFCs) as an Energy Sources. *APCBE Procedia* 2012; 3: 33-39.
- [⁷] Cuesta A, Cabello G, Osawa M, Gutiérrez C. Mechanism of the Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid on Metals. *ACS Catalysis* 2012; 2: 728-738.
- [⁸] Jiang K, Zhang HX, Zou S, Cai WB. Electrocatalysis of formic acid on palladium and platinum surfaces: from fundamental mechanisms to fuel cell applications. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014; 16: 20360-20376.
- [⁹] Jeon H, Jeong B, Joo J, Lee J. Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid: Closing the Gap Between Fundamental Study and Technical Applications. *Electrocatalysis* 2015; 6: 20-32.
- [¹⁰] Cai W, Li J, Jiang Y, Liu C, Ma L, Xing W. Formic acid electro-catalytic oxidation at high temperature in supporting electrolyte free system: Mechanism study and catalyst stability. *J. Electroanal. Chem.* 2016; 761: 68-73.
- [¹¹] Lee H, Habas SE, Somorjai GA, Yang P. Localized Pd Overgrowth on Cubic Pt Nanocrystals for Enhanced Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid. *J. Am. Chem. Soc.* 2008; 130: 165406-5407.
- [¹²] Zhang XG, Arikawa T, Murakami Y, Yahikizawa K, Takasu Y. Electrocatalytic oxidation of formic acid on ultrafine palladium particles supported on a glassy carbon. *Electrochim. Acta* 1995; 40: 1889-1897.
- [¹³] Zhou WP, Lewera A, Larsen R, Masel RI, Bagus PS, Wieckowski A. Size Effects in Electronic and Catalytic Properties of Unsupported Palladium Nanoparticles in Electrooxidation of Formic Acid. *J. Phys. Chem. B* 2006; 110: 13393-13398.
- [¹⁴] Ge J, Xing W, Xue X, Liu C, Lu T, Liao J. Controllable Synthesis of Pd Nanocatalysts for Direct Formic Acid Fuel Cell (DFAFC) Application: From Pd Hollow Nanospheres to Pd Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* 2007; 11146: 17305-17310.
- [¹⁵] Li H, Sun G, Jiang Q, Zhu M, Sun M, Xin Q. Synthesis of highly dispersed Pd/C electro-catalyst with high activity for formic acid oxidation. *Electrochim. Commun.* 2007; 9: 1410-1415.
- [¹⁶] Montes de Oca MG, Plana D, Celorio V, Lazaro MJ, Fermín DJ. Electrocatalytic Properties of Strained Pd Nanoshells at Au Nanostructures: CO and HCOOH Oxidation. *J. Phys. Chem. C* 2012; 116: 692-699.
- [¹⁶] Wang X, Xia Y. Electrocatalytic performance of PdCo-C catalyst for formic acid oxidation. *Electrochim. Commun.* 2008; 10: 1644-1646.
- [¹⁷] Morales-Acosta D, Ledesma-Garcia J, Godinez LA, Rodríguez HG, Álvarez-Contreras L, Arriaga LG. Development of Pd and Pd-Co catalysts supported on multi-walled carbon nanotubes for formic acid oxidation. *J. Power Sources* 2010; 195: 461-465.
- [¹⁸] Celorio V, Montes de Oca MG, Plana D, Moliner R, Fermín DJ, Lázaro MJ. Electrochemical performance of Pd and Au-Pd core-shell nanoparticles on surface tailored carbon black as catalyst support. *Int. J. Hydrog. Energy* 2012; 37: 7152-7160.
- [¹⁹] Celorio V, Montes de Oca MG, Plana D, Moliner R, Lázaro MJ, Fermín DJ. Effect of Carbon Supports on Electrocatalytic Reactivity of Au-Pd Core-Shell Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* 2012; 116: 6275-6282.
- [²⁰] Mazumder V, Chi M, Mankin MN, Liu Y, Metin O, Sun D, More KL, Sun S. A Facile Synthesis of MPd (M = Co, Cu) Nanoparticles and Their Catalysis for Formic Acid Oxidation. *Nano Lett.* 2012; 12: 1102-1106.
- [²¹] Ji Y, Zhao R, Zhang G, Chen Y, Tang Y, Lu T. Room-temperature synthesis and electrocatalysis of carbon nanotubes supported palladium-iron alloy nanoparticles. *Electrochim. Acta* 2013; 111: 898-902.
- [²²] Liao M, Hu Q, Zheng J, Li Y, Zhou H, Zhong CJ, Chen BH. Pd decorated Fe/C nanocatalyst for formic acid electrooxidation. *Electrochim. Acta* 2013; 111: 504-509.
- [²³] Zhang L, Wan L, Ma Y, Chen Y, Zhou Y, Tang Y, Lu T. Crystalline palladium-cobalt alloy nanoassemblies with enhanced activity and stability for the formic acid oxidation reaction. *App. Catal. B: Environmental* 2013; 138-139: 229-235.
- [²⁴] Al-Akraa IM, Mohammad AM, El-Deab MS, El-Anadouki BE. Advances in Direct Formic Acid Fuel Cells: Fabrication of Efficient Ir/Pd Nanocatalysts for Formic Acid Electro-Oxidation. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2015; 10: 3282-3290.
- [²⁵] Vafaei M, Rezaei M, Tabaian SH, Mahboubi F, Haghshenas DF. Facile synthesis of a highly active Pd/Co bimetallic nanocatalyst on carbon fiber cloth via a two-step electrodeposition for formic acid electrooxidation. *J. Solid State Electrochem.* 2015; 19: 289-298.
- [²⁶] Mao H, Huang T, Yu A. Electrochemical surface modification on CuPdAu/C with extraordinary behavior toward formic acid/formate oxidation. *Int. J. Hydrog. Energy* 2016; 41: 13190-13196.
- [²⁷] Zhou Y, Du C, Han G, Gao Y, Yin G. Ultra-low Pt decorated PdFe Alloy Nanoparticles for Formic Acid Electro-oxidation. *Electrochim. Acta* 2016; 217: 203-209.
- [²⁸] Juárez-Marmolejo L, Pérez-Rodríguez S, Montes de Oca-Yemha M. G, Palomar-Pardavé M, Romero-Romo M, Ezeta-Mejía A, Morales-Gil P, Martínez-Huerta M. V, Lázaro M. Carbon supported PdM (M = Fe, Co) electrocatalysts for formic acid oxidation. Influence of the Fe and Co precursors. *J. Int. J. Hydrogen Energy*. 2019; 44, 1640-1649.

Study of the TiO₂-graphene system in the generation of hydrogen by means of photocatalytic process in the decomposition of the water molecule without the assistance of sacrificial agents

Estudio del sistema TiO₂-grafeno en la generación de hidrógeno por medio de procesos fotocatalíticos en la descomposición de la molécula de agua sin asistencia de agentes de sacrificio

Bianca Yazmin Alejandre Zúñiga, José Luis Contreras Larios, Ricardo López Medina *

Área de Procesos de la Industria Química, Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, C. P. 02200

*Corresponding author: rilome@azc.uam.mx

ABSTRACT

The production of hydrogen by means of the photocatalytic decomposition of the water molecule and its use as an energy vector is one of the most important subjects of study at present, in addition, if in this process a TiO₂-graphene catalyst system is used and the use of solar energy without the addition of any sacrificial agent, the subject is promising to develop a sustainable and environmentally friendly process. In many studies of the photocatalytic system based on carbon material, it is essential to use an agent that is sacrificed which, from an industrial point of view, detracts from its value, since the use of these chemicals to generate hydrogen from water becomes indispensable. In this study, the TiO₂-graphene system is used in photocatalytic processes in the decomposition of the water molecule with the use of solar energy.

RESUMEN

La producción de hidrógeno por medio de la descomposición fotocatalítica de la molécula del agua y su uso como vector energético es uno de los temas de estudio más importantes en la actualidad, además, si en este proceso se usa un sistema catalítico TiO₂-grafeno y el uso de energía solar sin la adición de ningún agente de sacrificio, el tema se presenta prometedor para desarrollar un proceso sustentable y amigable ambientalmente. En muchos estudios del sistema fotocatalítico a base del material de carbono es indispensable el uso de un agente se sacrificio el cual desde un punto de vista industrial le resta valor ya que se vuelve impresindible el uso de estos químicos para generar hidrógeno a partir del agua. En este estudio se utiliza el sistema TiO₂-grafeno en procesos fotocatalíticos en la descomposición de la molécula del agua con el uso de energía solar.

1. INTRODUCCIÓN

El grafeno es uno de los materiales a base de carbono con arreglo bidimensional que tiene hibridación sp² el cual ha llamado la atención debido a sus propiedades únicas en procesos fotocatalíticos en la generación de hidrógeno a partir de la descomposición de la

molécula del agua, en estudios de degradación fotocatalítica de contaminantes y por supuesto en la incorporación de nuevas propiedades catalíticas a sistemas compositos TiO₂-grafeno [1]. En este sistema, los dos materiales son semiconductores que pueden ser activos fotocatalíticamente en la región del espectro electromagnético de luz visible, tienen un área superficial elevada y minimiza la recombinación centros hueco-electrón deslocalizando la carga eléctrica lo que hace más accesible la descomposición de la molécula del agua [2]. El estudio de fotocatalizadores que puedan establecer procesos en forma continua en la generación de hidrógeno a partir de la descomposición de la molécula de agua presente en el ambiente en forma de vapor y que estos materiales se encuentren conformados en forma de monolito es uno de los retos a los cuales se enfrenta el diseño de fotoreactores [3]. Por otro lado, la incorporación de estructuras de grafeno al óxido de titanio modifica las propiedades de ambos materiales de una forma que puede ser aprovechada para diferentes procesos y reacciones catalíticas, por lo cual este sistema compuesto se vuelve muy versátil y sobre todo, muy efectivo al ser aplicado en reacciones fotocatalíticas usando luz en la región visible, la absorción de los fotones se hace con una eficiencia cuántica mayor y se evita mucho mejor la recombinación electrón-hueco al deslocalizar la carga eléctrica con mayor control[4].

2. DESARROLLO DE FOTOCATALIZADORES A BASE DE Pt/TiO₂-GRAFENO

Los catalizadores se sintetizaron por medio de técnicas sol-gel usando butóxido de titanio Sigma Aldrich (80 ml), butanol Sigma Aldrich (50 ml) y agua destilada (100 ml) donde se realizó la reacción de condensación durante 24 horas de agitación a temperatura ambiente, una vez realizado el proceso, la solución se secó a 100 °C durante toda la noche para a continuación poner en contacto una solución que contenía óxido de grafeno Sigma Aldrich delaminado por medios ultrasónicos. Parte del material se impregno con una solución ácido hexacloroplatínico H₂PtCl₆·6H₂O y los materiales fueron calcinados a 450 °C durante dos horas en

flujo de nitrógeno con una rampa de 5°C/minuto. Los photocatalizadores fueron caracterizados por medio de difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, reflectancia difusa de sólidos UV-vis, fisisorción de nitrógeno para determinar áreas específicas y espectroscopia Raman. La reacción se llevo a cabo en una celda Linkam conectada a un micro GC Varian para el análisis de gases no condensables (H_2 y O_2) pasando sobre el photocatalizador un flujo de N_2 húmedo y usando luz UV con (8W) $\lambda = 365$ nm y luz visible (50W).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran los resultados de los patrones de difracción de rayos X de los photocatalizadores en donde podemos distinguir picos de difracción asignados a las fases anatasa [planos cristalográficos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220)] (JCPDS 21-1272)[5] y de la fase brookita los cuales presentan un alta actividad en la descomposición de la molécula de agua[6] para generar H_2 y O_2 . Se pude observar un pequeño pico de difracción en las muestras con Pt alrededor de $2\theta = 40^\circ$ característico del plano cristalográfico del Pt (111)[7].

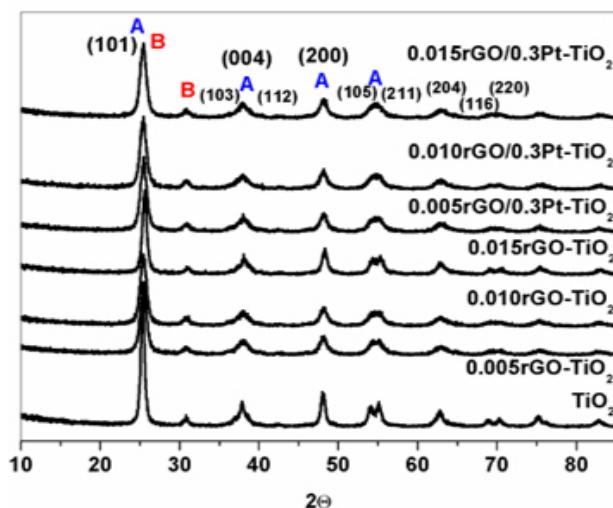


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de los photocatalizadores sin Pt y con Pt, (A) fase anatasa del TiO_2 , (B) fase brookita del TiO_2 .

Figure 1. X-ray diffraction patterns of photocatalysts without Pt and with Pt, (A) anatase phase of TiO_2 , (B) brookite phase of TiO_2 .

El tamaño de cristal de las muestras fue calculado y depende del método de síntesis, el método de sol-gel puede dar materiales muy homogéneos y con tamaños de cristal muy específicos [8]. En la Figura 2 se muestran las micrografías obtenidas mediante HRTEM del photocatalizador, donde se puede observar claramente la existencia de una fuerte interacción entre las láminas de rGO con las nanopartículas de TiO_2 recubiertas, las estructuras de las láminas hexagonales se aprecian en la estructura cristalina del TiO_2 ; en la Figura 2.B), se observan las morfologías esféricas de la superficie del catalizador a 20 nm y una distribución de partícula pequeña. En

la Figura 3 se observa los planos cristalográficos así como la superficie del catalizador interactuando con las láminas de grafeno a 5 nm.

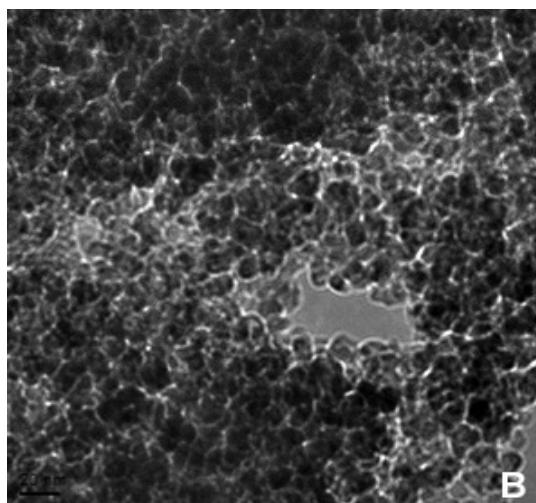
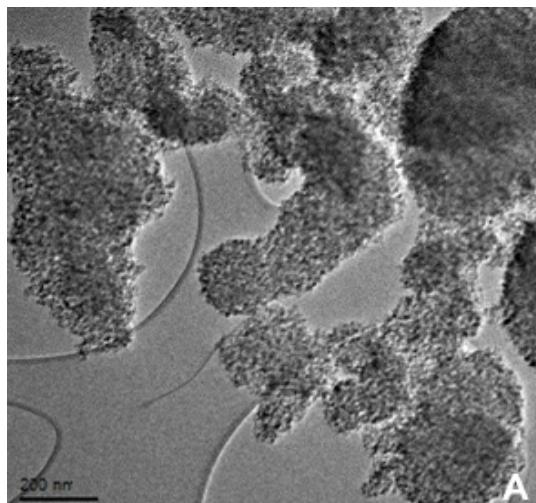
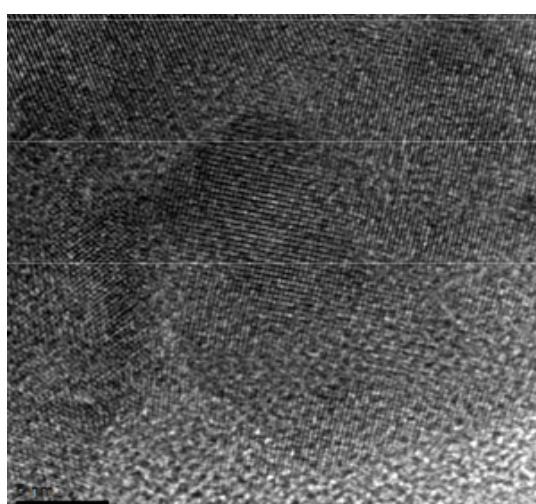


Figura 2. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución del catalizador TiO_2 -Grafeno, (200 nm y 20 nm).

Figure 2. High Resolution Transmission Electron Microscopy of the TiO_2 -graphene catalyst, (200 nm and 20 nm).



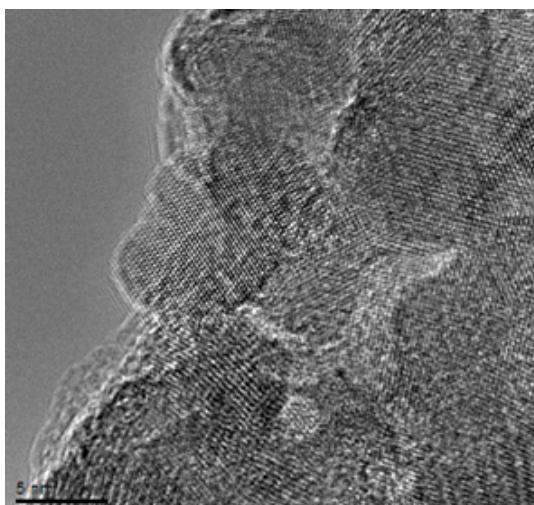


Figura 3. Microscopia Electrónica de Transmisión de alta Resolución del catalizador (5nm).

Figure 3. High Resolution Transmission Electron Microscopy of the catalyst (5nm).

En la Figura 4, los resultados indican la presencia de la estructura anatasa y la orientación cristalográfica (100) de las partículas de TiO_2 . Las áreas de contraste más claro sugieren que las partículas están separadas, lo que se atribuyó a una estructura de grafeno observando claramente las estructuras hexagonales características de las láminas de rGO. Las distancias interplanares de 0.350 nm confirman la presencia de TiO_2 en fase anatasa así como de 0.230 nm la presencia de Pt.

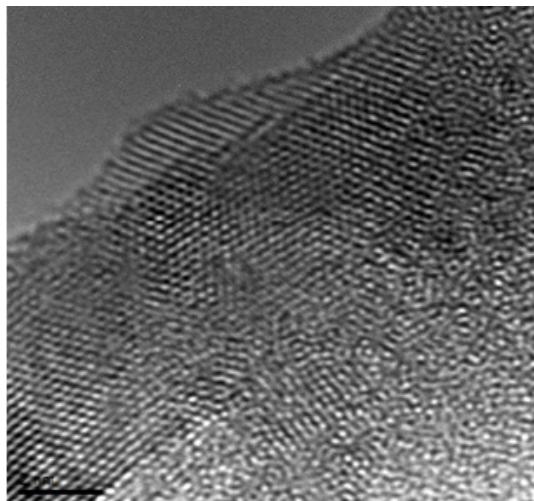


Figura 4. Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución del catalizador, imagen a una resolución de 2nm.

Figure 4. High resolution transmission electron microscopy of the catalyst, image at a resolution of 2 nm.

En la Figura 5, se puede observar el espectro de absorción, el cual muestra que los catalizadores absorben en la región de luz visible a longitudes de onda mayores a los 400 nm característico de materiales interactuando con fotones en la región visible. Mientras que en la Figura 6, el espectro de energía de la banda prohibida muestra que los catalizadores necesitan fotones de energía de alrededor de 3.15 eV.

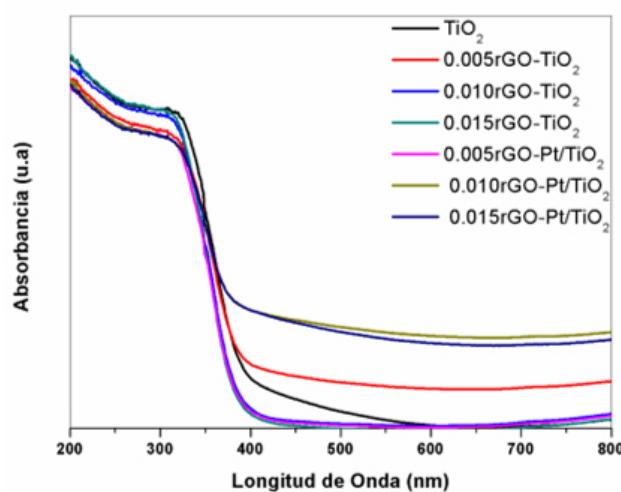


Figura 5. Espectro de absorción variando concentración de grafeno.

Figure 5. Absorption spectra varying concentration of graphene.

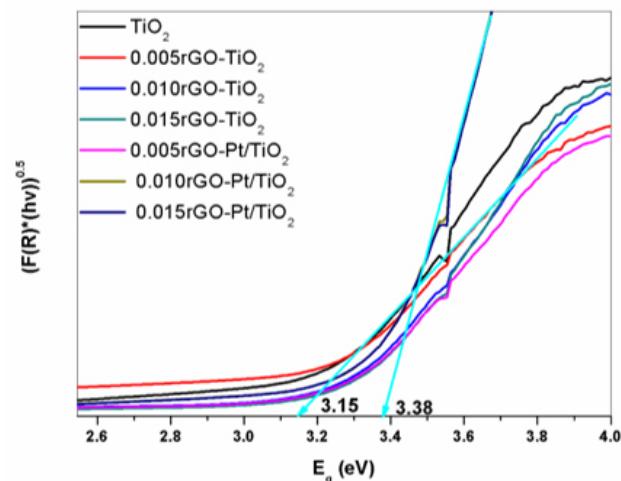


Figura 6. Transformación de Kubelka-Munk y cálculo de la banda de energía prohibida.

Figure 6. Kubelka-Munk transformation and band gap calculation.

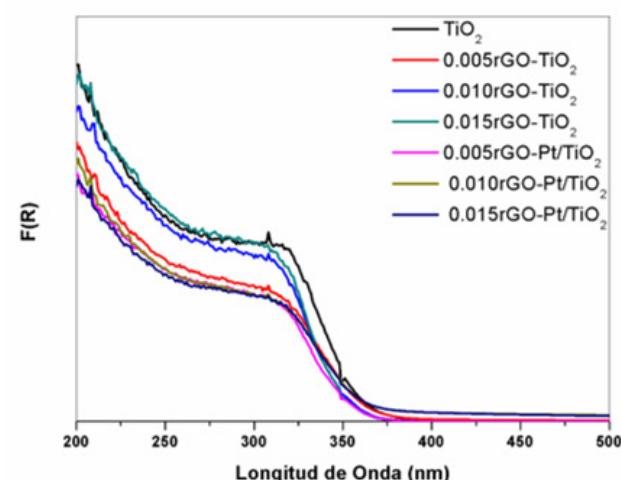


Figura 7. Espectro de reflectancia difusa de cada muestra.

Figure 7. Diffuse reflectance spectrum of each sample.

En la Figura 7, el espectro F(R) muestra que los catalizadores son modificados por el grafeno y el Pt dando como resultados materiales activos con luz visible [9]. En los análisis de fisisorción de N₂ a -196°C se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 8, los catalizadores con mayor contenido en grafeno muestran un incremento en el área superficial debido a las propiedades del mismo material a base de carbono. El óxido de grafeno reducido puede tener áreas específicas de alrededor de 2200 m²/g

lo que le proporciona un efecto de confinamiento cuántico a los electrones deslocalizados a lo largo de las láminas de grafeno evitando o retardando la recombinación electrón-hueco. La distribución de tamaño de poro es de alrededor de 8 nm y las isotermas de adsorción corresponden a las de materiales mesoporosos en donde a mayor cantidad de rGO se obtienen catalizadores con mayor área específica.

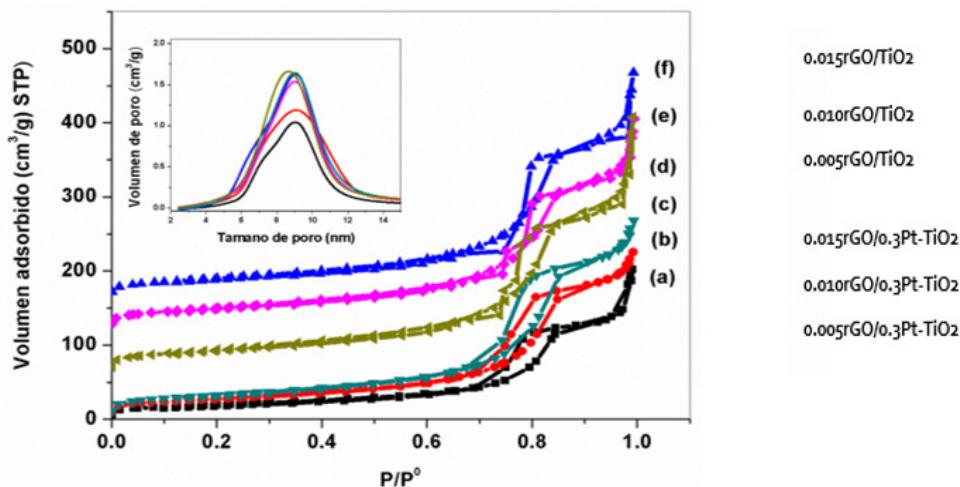


Figura 8. Determinación de área superficial específica por medio de fisisorción de N₂.

Figure 8. Determination of specific surface area by means of physisorption of N₂.

Los espectros Raman de los catalizadores muestran las vibraciones características de las fases anatasa y brookita de los catalizadores, así como las bandas D (1350 cm⁻¹) y G (1580 cm⁻¹) del grafeno en su estructura. La espectroscopía Raman mde los fotocatalizadores confirma junto con los resultados

HR-TEM las vibraciones características de los catalizadores a base de TiO₂, así como las bandas D y G del grafeno en su estructura, localizadas a alrededor 1580 y 1350 cm⁻¹, respectivamente, mostrados en la Figura 9.

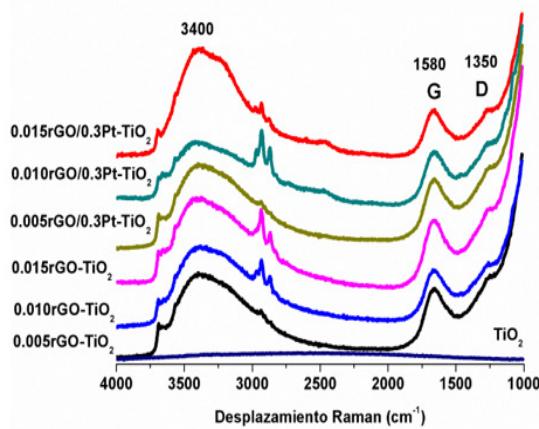


Figura 9. Espectros Raman de los catalizadores usando un láser de longitud de onda de 532 nm.

Figure 9. Raman spectra of the catalysts using a 532 nm wavelength laser.

En la Figura 10 se muestran las vibraciones características de los catalizadores, así como las bandas del TiO₂ en su estructura en donde podemos observar en una ampliación la banda a 141 cm⁻¹ característica de la fase anatasa (636 cm⁻¹, 510 cm⁻¹, 395 cm⁻¹ y 141 cm⁻¹) y como se ensancha al

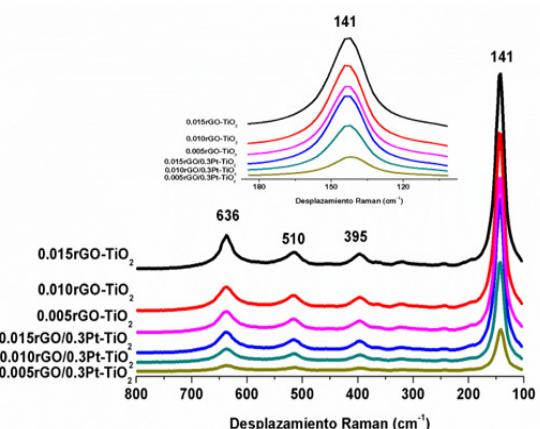


Figura 10. Espectros Raman de las vibraciones pertenecientes a la fase anatasa de la titania.

Figure 10. Raman spectra of the vibrations belonging to the anatase phase of the titania.

incorporar el rGO y el Pt estableciendo la interacción de las estructuras entre sí; mientras que en la Figura 11, se pueden observar las bandas características de vibración de la fase brookita (459 cm⁻¹, 366 cm⁻¹, 322 cm⁻¹ y 247 cm⁻¹) para las distintas muestras utilizadas en la reacción.

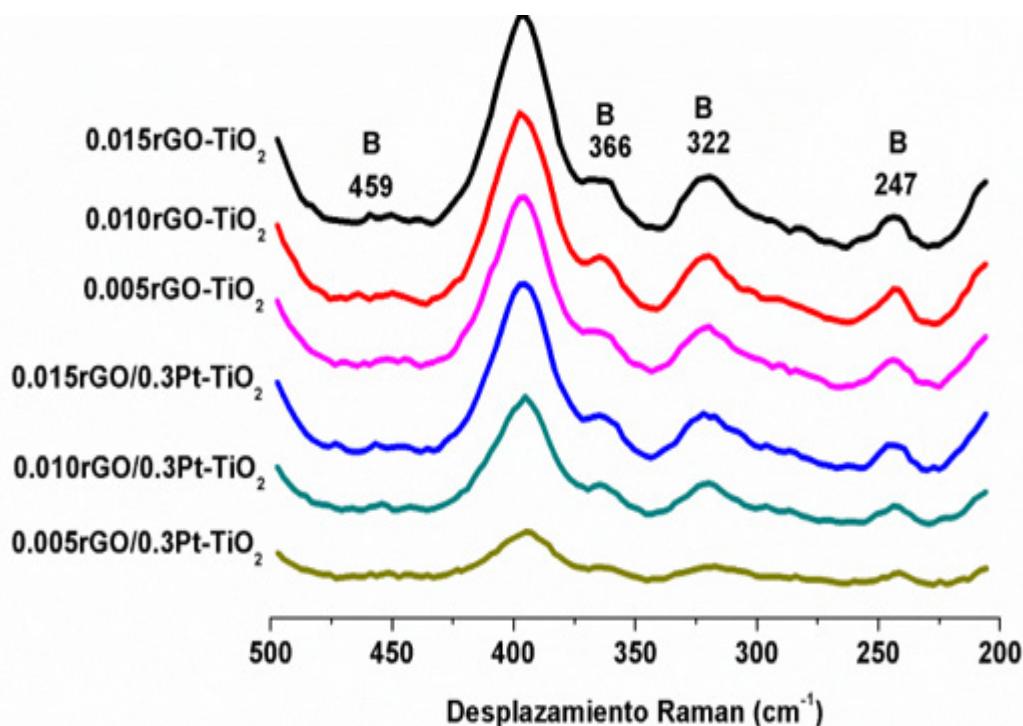


Figura 11. Espectros Raman de las vibraciones pertenecientes a la fase brookita (B) de la titania.

Figure 11. Raman spectra of the vibrations belonging to the brookite phase (B) of the titania.

La actividad catalítica de los photocatalizadores basados en TiO₂-grafeno y TiO₂-grafeno-Pt, se presentan en la Figura 12 y 13, las actividades de los materiales permiten obtener en promedio concentraciones de hidrógeno de 90 µmol y 900 µmol a una hora de reacción, respectivamente, al ser irradiados con una longitud de onda de 365 nm.

La producción de hidrógeno por medio de la descomposición de la molécula de agua por medios photocatalíticos donde al material catalítico debe

tener una banda de energía prohibida reducida que permita un uso eficiente de energía solar en la región del espectro visible, sin el uso de agentes de sacrificio y que realmente el hidrógeno producido sea proveniente de la molécula de agua. Los photocatalizadores comúnmente usados y ampliamente estudiados para esta reacción se basan en TiO₂, los cuales activan la reacción y el grafeno actúa como un agente que evita la recombinación electrón hueco deslocalizando las cargas.

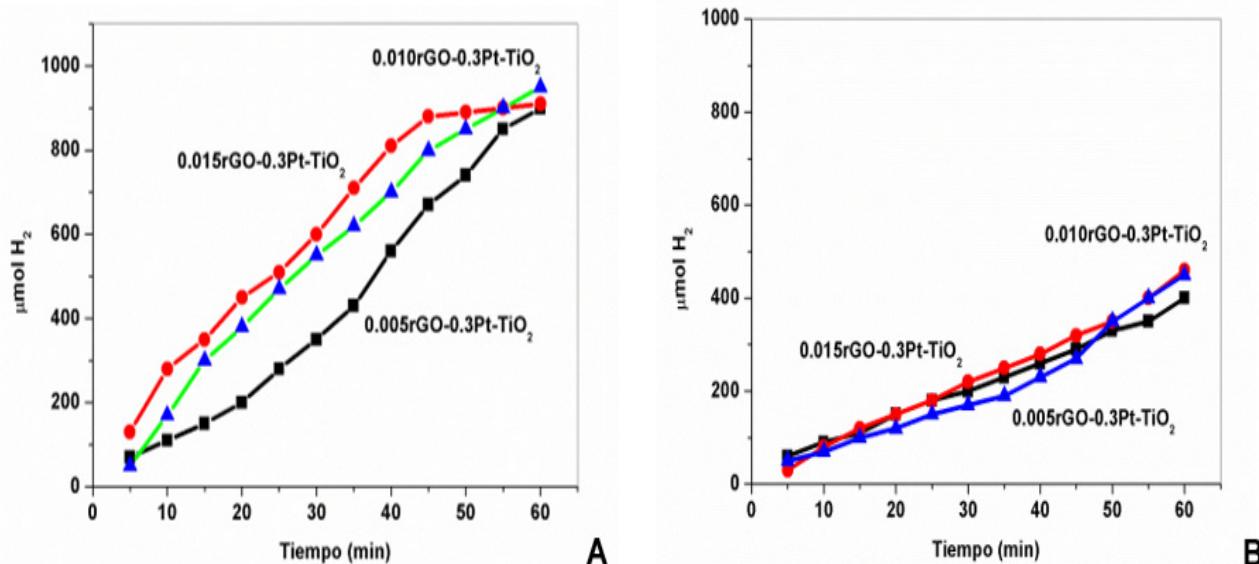


Figura 12. Reacción de descomposición de la molécula de H₂O, A) Luz ultravioleta λ = 365 nm, B) Luz visible (50W).

Figure 12. Decomposition reaction of the H₂O molecule, A) Ultraviolet light λ = 365 nm, B) Visible light (50W).

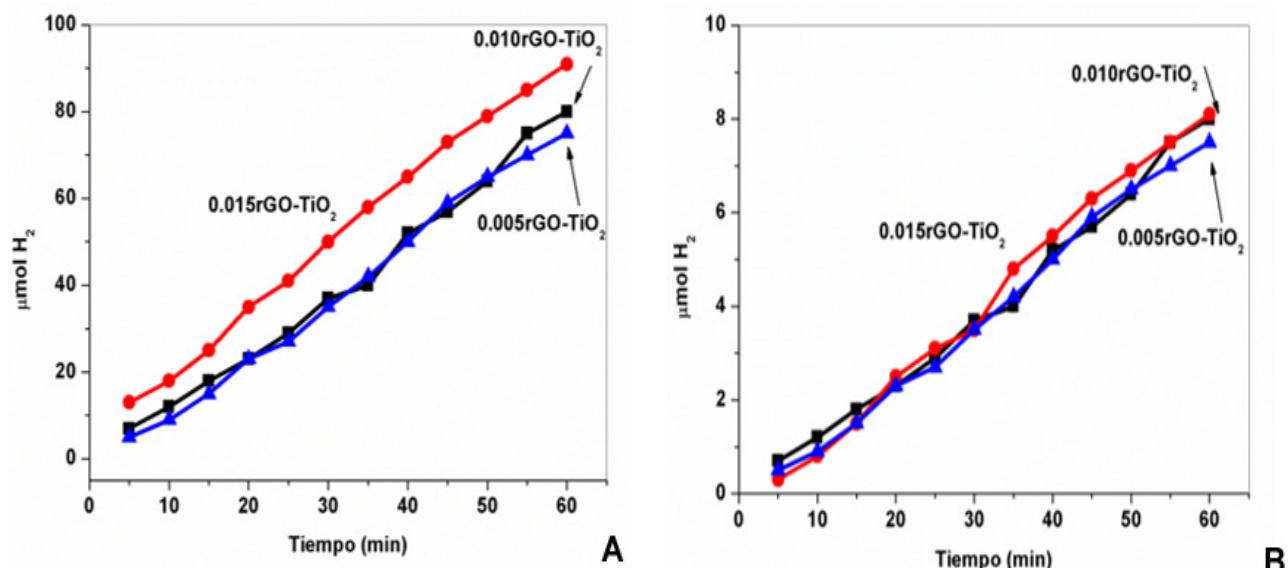


Figura 13. Reacción de descomposición de la molécula de H_2O , A) Luz ultravioleta $\lambda = 365 \text{ nm}$, B) Luz visible (50W).

Figure 13. Decomposition reaction of the H_2O molecule, A) Ultraviolet light $\lambda = 365 \text{ nm}$, B) Visible light (50W).

En la Figura 12 se muestra la evaluación photocatalítica Pt-TiO₂-grafeno, mientras que en la Figura 13 muestra la evaluación photocatalítica TiO₂-grafeno. La actividad se ve claramente aumentada por el uso de la lámpara UV mientras que con la luz visible, el valor máximo de producción de hidrógeno se alcanza con el material con mayor contenido de óxido de grafeno reducido. La adición de Pt como cocatalizador permite aumentar el efecto de deslocalización de carga eléctrica evitando la recombinación electrón hueco y siendo activos con luz de la región visibles del espectro.

En los diagramas cinéticos para la generación de H₂ bajo irradiación de 365 nm y luz visible, para cada muestra en polvo, se observa la generación de hidrógeno de forma prácticamente lineal con el tiempo.

4. CONCLUSIONES

Se ha podido sintetizar catalizadores a base del composito TiO₂-grafeno y como cocatalizador Pt capaces de descomponer photocatalíticamente con luz visible la molécula de agua y producir H₂ sin el uso de agentes de sacrificio. La actividad de los catalizadores se ve mejorada al aumentar la cantidad de óxido de grafeno reducido así como con la presencia de Pt, indicandonos que se puede producir hidrógeno del agua evitando o retardando la recombinación electrón-hueco. El proceso establece que una interacción de las láminas del grafeno con la estructura cristalina del TiO₂ puede generar sitios activos para la reacción, los cuales pueden ser un enlace tipo Ti-O-C que proporciona una zona donde los fotones del espectro visible pueden activar los electrones para la reacción[10].

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Xiang Q, Yu J, Jaroniec M. Graphene-based semiconductor photocatalysts. *Chem. Soc. Rev.* 2012; 41: 782-796
- [2] Tee SY, Win KY, Teo WS, Koh LD, Liu S, Teng CP, Han MY. Recent Progress in Energy-Driven Water Splitting Adv. Sci. 2017; 4(5): 1600337
- [3] Nguyen VH, Wu JCS. Recent developments in the design of photoreactors for solar energy conversion from water splitting and CO₂ reduction. *Appl. Catal. A* 2018; 550: 122-141
- [4] Stengl V, Popelková D, Vlácil P. TiO₂-Graphene Nanocomposite as High Performace Photocatalysts. *J. Phys. Chem. C* 2011; 115: 25209–25218
- [5] Zhang Y, Zhang X, Huang H, Cai J, Huang B, Lin S. Synthesis of TiO₂/rGO composites with different morphologies and their electrocatalysis for the oxygen reduction reaction. *New J. Chem.*, 2018; 42: 1975519-763
- [6] Tay Q, Liu X, Tang Y, Jiang Z, Sum TC, Chen Z. Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production with Synergistic Two-Phase Anatase/Brookite TiO₂ Nanostructures. *J. Phys. Chem. C* 2013; 117: 14973–14982
- [7] Hsieh SH, Chen WJ, Wu CT. Pt-TiO₂/graphene photocatalysts for degradation of AO7 dye under visible light. *Applied Surface Science*, 2015; 340: 9–17
- [8] Rahman, M. Y. a., a. a. Umar, L. Roza, and M. M. Salleh. 2011. "Effect of Optical Property of Surfactant-treated TiO₂ Nanostructure on the Performance of TiO₂ Photo-electrochemical Cell." *Journal of Solid State Electrochemistry* 16 (5) (December 9): 2005–2010.
- [9] Zhang N, Yang MQ, Liu S, Sun Y, Xu YJ. Waltzing with the Versatile Platform of Graphene to Synthesize Composite Photocatalysts. *Chem. Rev.* 2015; 115: 10307–10377
- [10] Pan X, Zhao Y, Liu S, Korzeniewski CL, Wang S, Fan Z. Comparing Graphene-TiO₂ Nanowire and Graphene-TiO₂ Nanoparticle Composite Photocatalysts. *Appl. Mater. Interfaces*. 2012; 4: 3944–3950

Procedure to obtain activated carbons from Pecán nutshell

K. Uribe¹, A. L. Cortés¹, J. L. Contreras^{*1}, L. Nuño¹ Berenice Quintana¹, Ricardo López M.¹ and Tamara Vázquez R²

¹Área de Procesos de la Industria Química, Departamento de Energía, CBI, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco Av. San Pablo 180, C.P. 02200, Mexico City, México., Ciudad de México

²ESIQIE-Instituto Politécnico Nacional. Unidad profesional ALM, Zacatenco C.P. 07738

*Corresponding author: jlcl@correo.azc.uam.mx

ABSTRACT

In the present study, activated carbons were obtained from vegetable Pecán nutshell by physical activation with water vapor, for which an electric furnace and a steam generator were adapted to a tubular rotary pyrolysis reactor where the carbonization of the particles was carried out to proceed immediately to activation. The activation temperature was from 600 to 800 °C and the activation time was from 0.5 to 2.0 h. The activated carbons obtained were characterized by: specific surface area, pore size distribution, pH and moisture content. The obtained N₂ isotherms were adjusted to the Langmuir equation. The minimum specific surface area reached was 246 m²/g and the maximum value was 542 m²/g. The BJH model was used to analyze the results of pore distribution, observing a bimodal behavior where mesoporosity prevails and microporosity remains in second place. The pH varied from 6 to 13 and the moisture content was determined from 1.01 to 6.45%. The temperature and activation time for the largest specific area of 542 m² / g were 800 °C and 2 h, with a pH of 13.

shell (*Carya illinoensis* Koch) that is grown in the states of Chihuahua and Coahuila Mexico, where the first is the first nut producer of the country, with an annual production of 80 413 Tons, being the first world place as a nut producer [1]. In 2014 the mexican production was 126 799 Tons of walnut which represents 20% more than the year 2013. It has a price of MX \$ 55 000 per ton and the international market is 63% of the national production that is destined to the USA, with which around 370 million dollars are obtained annually and 1.8 Ton per hectare can be cultivated.

In the state of Coahuila, Mexico has 13 000 hectares of cultivation [2] and is the center of origin.

Other states of Mexico also contribute to national production such as the state of Durango, Nuevo León, Sonora, Hidalgo, Aguascalientes and the total was 76,627 Tons in 2010. As you can see, the raw material for the manufacture of activated carbon to process the shell is guaranteed.

To develop the production process of activated carbon from the Pecan shell, this work has been initiated, the development of research for the manufacturing process of activated carbon.

Of the existing processes [3], carbon produced by carbonization has a relatively small internal specific area for adsorption applications. To increase the specific area, the carbon can be activated by the action of oxidizing agents, such as water vapor, air or CO₂ at high temperatures, said activation is known as physical activation or thermal activation. Oxidizing gases more easily attack the oxidizable portions of the coal, resulting in the development of a porous structure and a large internal surface.

It is known [4] that activated carbons are carbonaceous materials whose structure and properties are more or less similar to the structure and properties of graphite, which is composed of planes formed of carbon atoms arranged in regular hexagons, similar to those of aromatic compounds. The distance between carbon atoms in a plane is 1.42 Å. The planes have a parallel arrangement whose distance from each other is 3.35 Å and this arrangement is the most common or typical, although in some graphites a certain fraction of the planes form a rhombohedral arrangement.

The structure of activated carbon is not ordered as well as the structure of graphite. Two types of structures have been observed by X-ray studies; the first type is composed of elementary crystallites, which are in two dimensions analogously to graphite, are composed of planes of carbon atoms arranged hexagonally. The structure differs from that of graphite in that the parallel planes are not perfectly oriented with respect to a common perpendicular axis, the angular

RESUMEN

En el presente trabajo se obtuvieron carbones activados a partir de desechos vegetales mediante activación física con vapor de agua, para lo cual fueron adaptados un horno eléctrico y un generador de vapor a un reactor tubular rotatorio de pirolisis donde se llevó a cabo la carbonización de las muestras para en seguida proceder a la activación. El desecho vegetal utilizado fue cáscara de nuez de Pecán de México. La temperatura de activación fue de 600 a 800 °C y el tiempo de activación fue de 0.5 a 2.0 horas. Se caracterizaron los carbones activados obtenidos mediante pruebas de: área específica, distribución de tamaño de poros, pH y contenido de humedad. Las isotermas obtenidas se ajustaron a la ecuación de Langmuir. El área específica mínima alcanzada fue de 246 m²/g y el valor máximo fue de 542 m²/g. Se empleó el modelo BJH para el análisis de los resultados de distribución de poros observando un comportamiento bimodal donde prevalece la mesoporosidad y quedando en segundo término la microporosidad. El pH varió de 6 a 13 y el contenido de humedad se determinó desde 1.01 a 6.45 %. La temperatura y tiempo de activación para la mayor área específica de 542 m²/g fueron 800°C y 2 h y con un pH de 13.

1. INTRODUCTION

In this work, we study the procedure for the manufacture of activated carbon from the Pecan nut

displacement of one plane with respect to another is randomly overlapping each other irregularly. This structure has been called "turbostratic structure".

The orientation between the elementary crystallites is completely random, their dimensions mainly depend on the carbonization temperature. These crystals usually have a length of 2-12 Å and width (or diameter if there is a circular section) of 20-23 Å. From this it is believed that the crystallites are equivalent to 3 parallel planes of graphite, whose diameter is about 9 times the width of a carbon hexagon. The dimensions of elementary crystallites can increase with high temperature treatments.

The second type of structure is formed considering that the carbon hexagon cells have a messy cross-section, which is due to the deflection of the graphite planes. This structure is probably stabilized by hetero atoms, first of all by oxygen, as has been observed in carbons prepared from materials with a high oxygen content. It seems that a good number of carbons develop both types of structures.

In this work, we have designed, built and evaluated an installation consisting of a rotary kiln, a steam condenser and a steam generator to carry out the

activation of carbon. We have evaluated the carbons by studying the effect of: the temperature 600 ° C, 700 ° C and 800 ° C, the activation time from 0.5 h to 2h, on the specific BET area and the texture, keeping the particle size constant between 0.8 at 2 mm and the constant steam flow. In addition, weight loss, pH and moisture percentage have been measured.

2. EXPERIMENTAL

2.1.- Materials

2.1.1. Pecan nut shell.

This shell came from the crops of the state of Coahuila, Mexico, which was cleaned, crushed in a hammer mill (Lasser-Mexico) and then sifted between the US Mesh sieves: 10 and 20, this means that the particle sizes varied between 0.8 to 2 mm.

2.1.2. Installation to obtain activated carbon

The installation consisted of the following elements (Figure 1 (a) and Figure 1 (b)): Steam generator, coupling of the pipe with steam to the pyrolysis reactor, rotating supports of the tube-reactor, furnace, condenser, collector of vapors and condensed liquids.

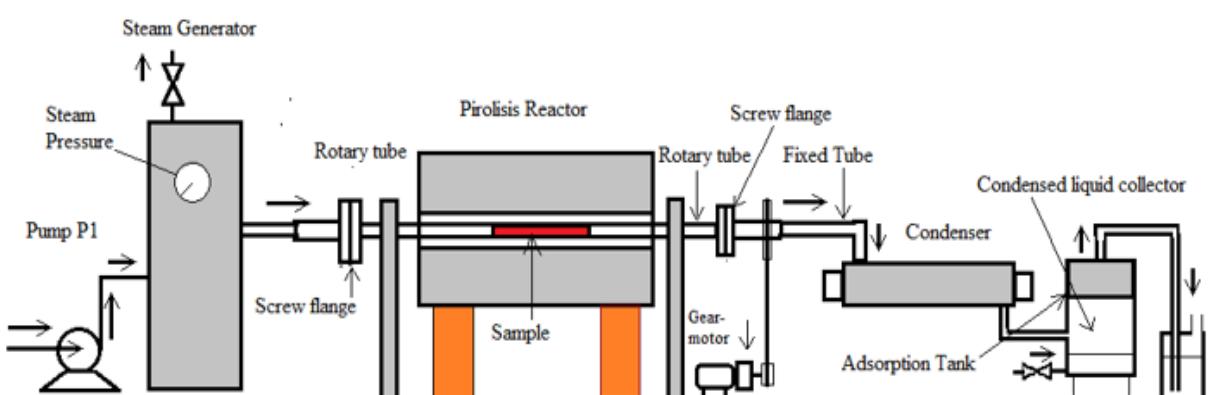


Figure 1(a). Pyrolysis reactor to produce activated carbon from Pecan nut shell using steam vapor.

Figure 1(a). Reactor de pirólisis para producir carbón activado a partir de cascara de nuez de Pecan usando vapor de agua.



Figure 1(b) Pyrolysis reactor to produce activated carbon from Pecan nut shell.

Figure 1(b) Reactor de pirólisis para producir carbon activado a partir de cascara de nuez.

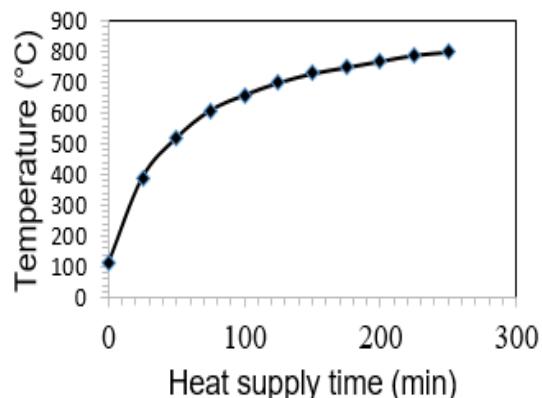


Figure 2. Temperature as a function of the time of power supply to the pyrolytic reactor.

Figure 2. Temperatura en función del tiempo de suministro de energía al reactor pirolítico.

2.1.3. Pyrolysis reactor

The reactor was formed by 4 electrical resistance connected in series-parallel to reach 800 ° C. The voltage was 120 volts, with a maximum current of 30 amp. The power reached in the oven was 1097 W without opening the fuses to reach the maximum temperature. The oven had to be lined with two layers of additional fiberglass 2 cm thick each. The temperature profiles as a function of the heat energy supply time are shown in Figure 2. As can be seen in about 4 hours, the temperature of 800 ° C can be reached.

The pyrolysis tube was 1.5 inches in diameter and 40 cm long in 316 stainless steel. The temperature control was West 2800 brand aided by two relays or 110 volt contactors.

2.1.4. Steam generator

A Susman brand electric steam generator (Mod. MBA9) was used with a steam flow of 27 lb of steam per hour and a maximum pressure of 90 Psig. A pump with a pressure of at least 38 psig was required for its operation. Pumps F&Q brand (Mod. HT100) with an expense of 30 L / min, Power of 250 W to be able to raise the water to 30 m.

2.1.5. Condenser

A stainless steel, shell-type condenser and tubes 55 cm long and 11.5 cm in diameter with 48 inner tubes of 8 mm in diameter were used. The condenser was previously washed with a 10% acetic acid solution. The coolant was ice water and with it the temperature of the condensate was less than 40 ° C.

2.1.6. Liquid separator and adsorber

A condensate receiving tank was constructed of 8.5 by 12 inch stainless steel. each. The upper part of the tank was filled with the same activated carbon to adsorb the pyrolysis gases with water vapor.

2.2.- Methods

The effect of treatment temperature and residence time on a steam flow was studied. The temperatures studied were 600, 700 and 800 ° C while the times were: 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0 h.

At first it was considered to study the effect of the particle size of solid samples, however, according to the literature, no major changes are observed [5,6]. The sizes studied pass the 10 mesh and are retained in the 20 mesh and the nut shell mass was maintained at 50 g.

The analyzes that were made were humidity according to ASTM D 2867-91 [7] and pH determination according to ASTM D [8] 3838-80 (reapproved 1990).

The BET area measurements were carried out on an ASAP 2400 analyzer (Micromeritics) using as adsorbate N₂ at 77 K. Pretreatment was given at 350 ° C at a vacuum of 1 x 10⁻³ torr for 18 h. To determine the pore size distribution, the BJH method was applied [9].

3.- RESULTS AND DISCUSSION

3.1.- Reaction time effect

As the contact time between the water vapor and the nut shell increases, the BET area increases to 1 h (Figure 3), especially when temperatures are high (700 and 800°C). However, when the treatment was at 600°C, the area decreases. This fact is related to the formation of more volatile compounds and micropore formation during the time from 0 to 1h.

At higher times no major attack or pore formation that could increase the area is experienced, rather it remains constant and at 600°C the energy to carry out pyrolysis is not enough. Therefore, the weight loss observed (Figure 4) is related to the above, since the greatest weight loss corresponds to the treatment at 800 ° C and a longer residence time for 700 and 800 ° C, however for in the case of 600 ° C no significant weight loss is observed.

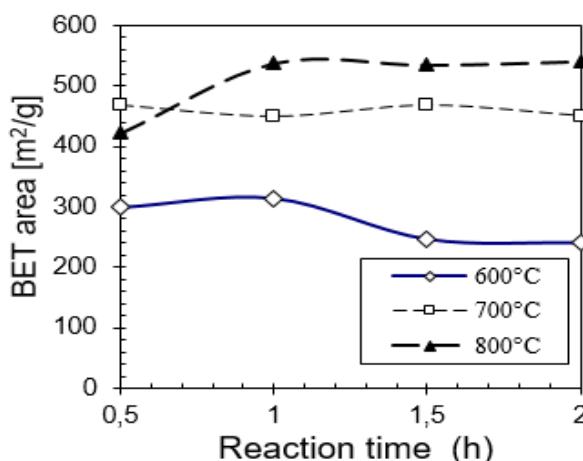


Figure 3. Effect of reaction time over the BET area during the pyrolysis of the Pecan nut shell at three reaction temperatures.

Figura 3. Efecto del tiempo de reaccion sobre el área BET durante la pirolisis de la cascara de nuez de Pecan a 3 temperaturas.

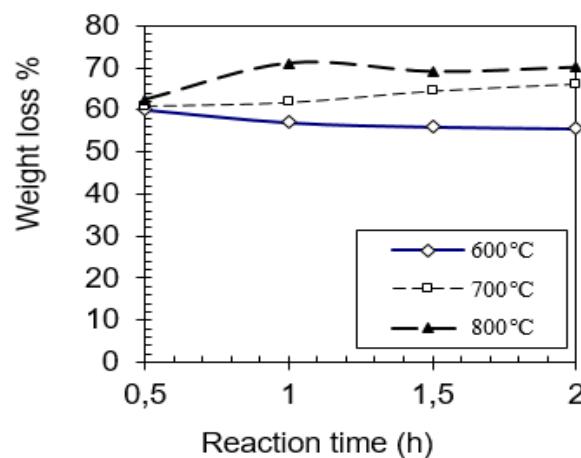


Figure 4. Effect of reaction time on weight loss during pyrolysis of the Pecan nut shell at three reaction temperatures.

Figura 4. Efecto del tiempo de reaccion sobre la perdida de peso durante la pirolisis de la cascara de nuez de Pecan.

The shape of the BET area curve, from 0 to 1 h, coincides with the case in which the pistachio shell is activated in N₂ or with CO₂ [10] although in these cases the area is almost double. In general, larger average pore diameters were obtained (Figure 5) as

the treatment temperature increased and almost no variation was observed depending on the residence time, this is explainable since it is known that from the micropore formation they are generated the mesopores [10].

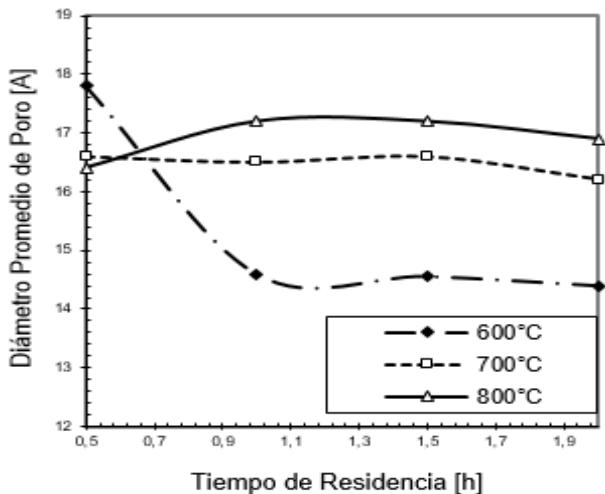


Figure 5. Average pore diameter as a function of reaction time.

Figura 5. Diámetro de poro promedio como una función del tiempo de reaccion.

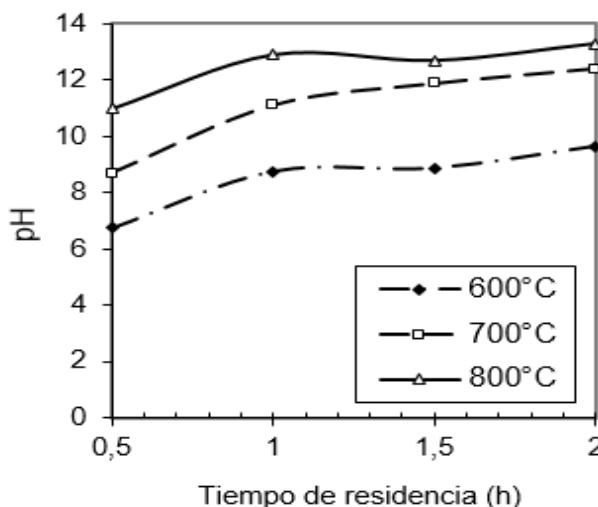


Figure 6. pH as a function of the reaction time at three temperatures.

Figura 6. pH como una función del tiempo de reaccion.

Although this type of nutshell showed that it is "harder" than other types of shells and wood sawdust [11].

3.2. Effect of Reaction temperature on the pH

In the case of pH analyzes, carbon basicity was observed (Figure 6) which increases as the treatment temperature and residence time increases. This phenomenon could be related to the presence of -OH groups, aromatic groups (-C = C-) and carboxylates C = O, C-O that have been found by infrared spectroscopy [10]. In the case of sawdust the weight loss was 88% while for this shell it was 70% which shows that this shell contains a higher content of lignocellulosic compounds difficult to react and that the high BET area values of sawdust ($1500 \text{ m}^2/\text{g}$) could be related to the lower structural "hardness" of the precursor.

CONCLUSIONS

When the reaction or pyrolysis time increases, during the steam activation of the Pecan nut shell, the BET area increases. It was observed that at times greater than 1 h they do not improve said area.

A greater variation was found in the BET area, pore diameter, weight loss and pH due to the temperature increase from 600 to 800 ° C.

BET areas of no greater than $542 \text{ m}^2 / \text{g}$ were obtained with a high degree of mesoporosity, pH values greater than 7 and weight losses greater than 50% were observed.

Given the greater "hardness" of this type of shell compared to wood sawdust, lower weight losses (20% less) were found, but also less area.

The increase in the pH of the carbon obtained could be related to the presence of surface groups of the type -OH and carboxylates

The best operating conditions to obtain a carbon by physical activation with steam for this shell are: Activation temperature 800 ° C and reaction time of 1h, which will give us a weight loss of up to 70%.

REFERENCES

- [1] <https://viveroanju.com.ar>; 2019.
- [2] Ignacio Orona C., Dora Ma. Sangerman J.I., Manuel Fortis H, Cirilo Vázquez V. y Miguel A. Gallegos.R., Production and marketing of pecan nuts (*Carya Illinoensis Kich*) in norther Coahuila, Mexico, Rev. Mex. Cienc. Agric. 2013, V.4, No,3, Texcoco, Abr/May.
- [3] Cheremisnoff Paul N. Ellerbusch Fred, Carbon Adsorption Handbook, EU, Ann Arbor Science, (1978).
- [4] Smisek, Cerny Active Carbon, Manufacture, properties and applications, Amsterdam , Elsevier Publishing, (1970) 286-290.
- [5] Encinar, J.M. Beltrán, F.J., Ramiro A., González, J.F., Pyrolysis of two agricultural residues: Olive and grape gagsse, Influence of particle size and temperatura. Biomass and Bioenergy, 1996,11, No.5, 397-409.
- [6] Usmani, T.H., Tahir, M., Sidiqui I., Perveen F.A., Preparation and characterization of activated carbon from date pits by physical activation in a fluidized bed reactor. J. of the Chemical Society Pakistan, Sep. 2003, 25, N.3,183-187.
- [7] ASTM Annual Book of ASTM standards, General prducts, Chemical Specialities and End use Products:, Vol. 15.01 Refractories, Carbon and Graphite products: Activated carbón, USA ASTM, 1993,Section 15,
- [8] ASTM D 3838-80. Determinacion del pH (reaprobada 1990).
- [9] Lowell S., Shields, J. Powder Surface área and porosity, 2nd ed. London, Chapman and Hall, 1984.
- [10] Yang, T and Chong L.A., Characteristics of activated carbons prepared from pistachio nut shells by physical activation, Journal of Colloid and Interface Science 267408, 2003, 417.
- [11] Fung, Paul Y.H., Process for carbonizing wood residues and producing activated carbon proced, Patent: WO 200066683, A120001109. Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization,1999.

Recent advances of nanacarbons-MOFs composite materials and their application in photocatalysis

Avances recientes en materiales compositos nanocarbon-MOFs y su aplicación en fotocatálisis

E. Rojas-García^{1*}, A.M. Maubert-Franco², J.M. Barrera-Andrade³, E. Albiter³, M.A. Valenzuela³

¹Área de Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, 09340, CDMX, México.

²Área de Química de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, 02200, CDMX, México.

³Lab. Catálisis y Materiales, ESQIE-Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco, 07738, CDMX, México.

*Corresponding author: erg@xanum.uam.mx

ABSTRACT

This article reviews the recent advances in composite materials based on nanocarbons (graphene oxide (GO), reduced graphene oxide (RGO), carbon nanotubes (CNTs)) and metal-organic frameworks (MOFs) and their application in the photocatalytic degradation of organic-inorganic pollutants and hydrogen photocatalytic production. Nanocarbons such as GO and CNTs are materials that have excellent intrinsic properties such as high electrical and thermal conductivity, chemical and thermal stability, as well as a high specific surface area. In general, the incorporation of nanocarbons in MOFs has allowed to significantly increase the photocatalytic activity of MOFs due to two factors: by increasing the specific surface area, and decreasing the recombination of the photogenerated charge carriers (electron / hole).

la incorporación de los nanocarbons en los MOFs ha permitido incrementar considerablemente la actividad fotocatalítica de los MOFs, debido a que los nanocarbons se comportan como “aceptores de electrones”, separando eficientemente los portadores de carga fotogenerados (electrón/hueco) o sitios activos, disminuyendo su recombinación.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales metal-orgánicos, también conocidos como polímeros de coordinación porosos (PCP por sus siglas en inglés), son una clase de sistemas porosos construidos a partir de nodos que contienen un metal (también conocidos como unidades de construcción secundarias, o SBUs por sus siglas en inglés) y ligandos orgánicos. Debido a su capacidad de ajuste estructural y funcional, los MOFs se han convertido en materiales de creciente interés en la química moderna [1]. Los ligandos son típicamente compuestos orgánicos di-, tri-, oligo y tetradentados tales como el BDC (bencenodicarboxilato) y BTC (bencenotricarboxilato) [2].

Las SBUs son cúmulos metálicos ya sea mono o poli-nucleares, generalmente acompañados de átomos de oxígeno, los cuales se coordinan con las moléculas orgánicas para conferir la estructura porosa. Desde el descubrimiento de los MOFs se han sintetizado un gran número, incluso se puede decir que actualmente existen más de 25,000 estructuras distintas de MOFs, cantidad mayor que la reportada para las zeolitas (materiales descubiertos hace más de 250 años) [3].

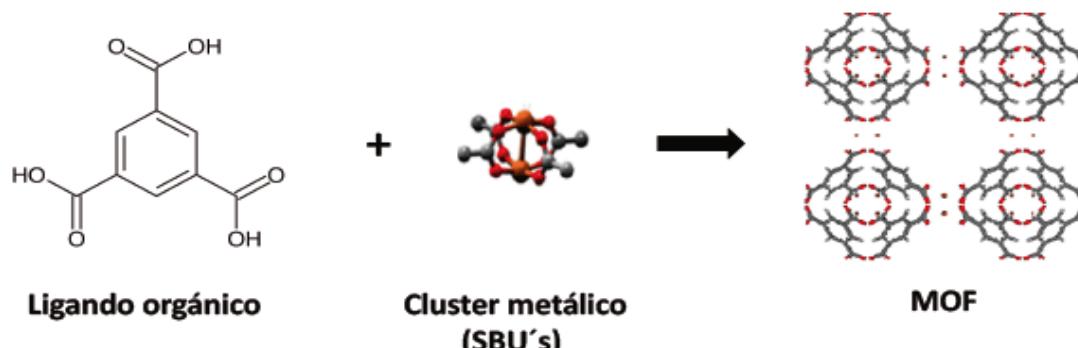


Figura 1. Estructura de un MOF.

Figure 1. MOF structure.

Los MOFs presentan buena estabilidad térmica, que sin problema superan 250°C, ya que el enlace metal-oxígeno le confiere solidez excepcional a la estructura y capacidad de inter-crecimiento. Son capaces de crecer dentro de otras estructuras porosas o albergarlas en sus cavidades, lo que les proporciona versatilidad estructural y de síntesis. Además, se pueden obtener estructuras con posibilidad de diseño del tamaño de poro, presentando áreas específicas extraordinarias superiores a los 7000 m²/g. Algunos de estos materiales tienen la capacidad de expandir y retraer sus poros de modo reversible por la interacción con una molécula huésped y de porosidad permanente, llegando a tener más del 90% de su volumen como poros, resultando en estructuras cristalinas de baja densidad [4].

Debido a lo anterior, los MOFs tienen un enorme interés en diferentes aplicaciones tales como: catálisis, almacenamiento y separación de gases, óptica, adsorción de compuestos orgánicos e inorgánicos, biomedicina, sensores, liberación de fármacos y muy recientemente en fotocatalisis [5-9]. Kue y col. [6] demostraron mediante estudios teóricos que los MOFs son semiconductores con una brecha energética (band gap) entre 1 - 5.5 eV. A partir del trabajo de Garcia y col. [7], en donde estudiaron ampliamente las propiedades semiconductoras del MOF-5, dio inicio a su empleo como fotocatalizadores. Es importante señalar que los MOFs presentan un comportamiento fotocatalítico muy inferior a la de los semiconductores inorgánicos tradicionales (e.g. TiO₂, ZnO, CdS, etc), debido a la baja eficiencia en la conversión de energía solar a energía química y a la elevada recombinación de los portadores de carga fotogenerados. Además, algunos MOFs son inestables a tratamientos térmicos (>350°C), al vapor de agua o agentes químicos (ácidos, bases, disolventes orgánicos, etc). Por tal motivo, la comunidad científica está buscando nuevas estrategias de síntesis o modificación de los MOFs

prístinos que permitan aumentar su estabilidad y en general mejorar su comportamiento fotocatalítico en diferentes reacciones.

En la última década, se ha observado un enorme interés en el uso de los MOFs y sus composites en fotocatálisis, lo cual se ha detectado por el incremento exponencial en el número de publicaciones. La versatilidad para cambiar el ligando orgánico en los MOFs permite modificar sus propiedades ópticas con lo cual pueden actuar como fotosensibilizadores en reacciones fotocatalíticas como en la degradación de contaminantes orgánicos e inorgánicos, producción de hidrógeno y en la fotoreducción del CO₂.

El presente trabajo está enfocado a resaltar los avances más significativos que se han reportado con el empleo de materiales composites utilizando materiales carbonosos (e.g. GO, RGO y CNTs) soportados en MOFs, en reacciones fotocatalíticas de interés en medio ambiente y energía.

2. APPLICACIONES DE LOS MATERIALES COMPOSITOS NANOCARBON-MOFs

2.1 Eliminación fotocatalítica de contaminantes orgánicos e inorgánicos

Actualmente, la contaminación del agua en ríos y lagos es un tema candente de investigación mundial. Los colorantes orgánicos y metales pesados son de los contaminantes más comunes en las aguas residuales. Por ello existe un enorme interés en el desarrollo de métodos para la eliminación de éstos, como la fotocatálisis. El uso de los nanocarbonos como un componente principal en materiales composites ha sido un tema de gran interés debido a las excelentes propiedades fisicoquímicas que presentan. Por ejemplo, el óxido de grafeno presenta una superficie cargada negativamente formada durante la síntesis del GO y la coexistencia de grupos iónicos que permiten participar en una gran variedad de interacciones.

MOF	Nanocarbon /Metal	Método de síntesis	Aplicación	Referencias
MIL-88A(Fe)	GO	Hidrotermal	Degradación de Rodamina B	[8]
NH ₂ -UiO-66 (Zn)	RGO	Hidrotermal y auto-ensamblaje	Reducción de Cr(VI)	[9]
NH ₂ -MIL68(In)	MWCNT	Solvotermal	Reducción de Cr(VI)	[10]
NH ₂ -MIL-125(Ti)	RGO	Solvotermal	Degradación de azul de metileno	[11]
UiO-66 (Zn)	Ce/RGO	Solvotermal	Degradación de compuestos aromáticos	[12]
UiO-66 (Zn)	SnO ₂ NPs/RGO	Hidrotermal	Degradación de Rodamina B	[13]

Tabla 1. Materiales composites utilizados en la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos e inorgánicos.

Table 1. Composite materials used in the photocatalytic degradation of organic/inorganic compounds.

Además, la incorporación de óxido de grafeno a otros materiales (e.g. MOFs, zeolitas, materiales mesoporosos, óxidos metálicos, etc.) ha demostrado una disminución en su brecha energética, así como en la recombinación de los portadores de carga, incrementando la tasa de transferencia de electrones y la actividad photocatalítica. En la Tabla 1 se muestran algunos ejemplos de materiales compositos nanocarbon-MOFs utilizados en la degradación photocatalítica de colorantes y reducción photocatalítica de Cr(VI) a Cr(III).

En la reducción photocatalítica de Cr(VI) a Cr(III) se han reportado varios trabajos, por ejemplo, los de Shen y col. [14], Pi y col. [15], utilizando compositos nanocarbon-MOFs. Ambos grupos de investigación mostraron que la incorporación de nanocarbons a los MOFs incrementan significativamente la actividad photocatalítica, comparada con la del MOF pristino. Lo anterior se explicó con base a que el nanocarbon permite una separación más eficiente de los portadores de carga disminuyendo la recombinación de éstos, además de incrementar la absorción de fotones en la región del visible, sin disminuir la posición de la banda de conducción en el MOF.

El uso de MOFs a base de hierro y titanio como el MIL-88A(Fe) y NH₂-MIL-125(Ti) para la degradación

de colorantes, ha generado muchas expectativas para su empleo con luz solar, ya que son materiales que absorben fotones en la región del visible. La incorporación de nanocarbons permite disminuir ligeramente su brecha energética y la recombinación de los portadores de carga, donde los huecos fotogenerados con fuerte capacidad oxidante podrían oxidar el colorante. Huang y col.[16], mostraron que el RGO actúa como un soporte para la formación de heteroestructuras con el MOF NH₂-MIL-125(Ti), las cuales incrementan considerablemente la actividad photocatalítica en la degradación de azul de metileno comparada con el MOF pristino debido al efecto sinérgico entre NH₂-MIL-125(Ti) y RGO, así como a la transferencia de electrones del sistema Ti³⁺-Ti⁴⁺.

En la Figura 2 se muestran los mecanismos propuestos para la reducción photocatalítica de Cr(VI) a Cr(III) y la degradación photocatalítica de colorantes orgánicos. En ambos mecanismos, los nanocarbons aceptan los electrones fotogenerados de la banda de conducción del MOF separando así a los portadores de carga disminuyendo la recombinación de estos e incrementando la actividad photocatalítica en ambas reacciones.

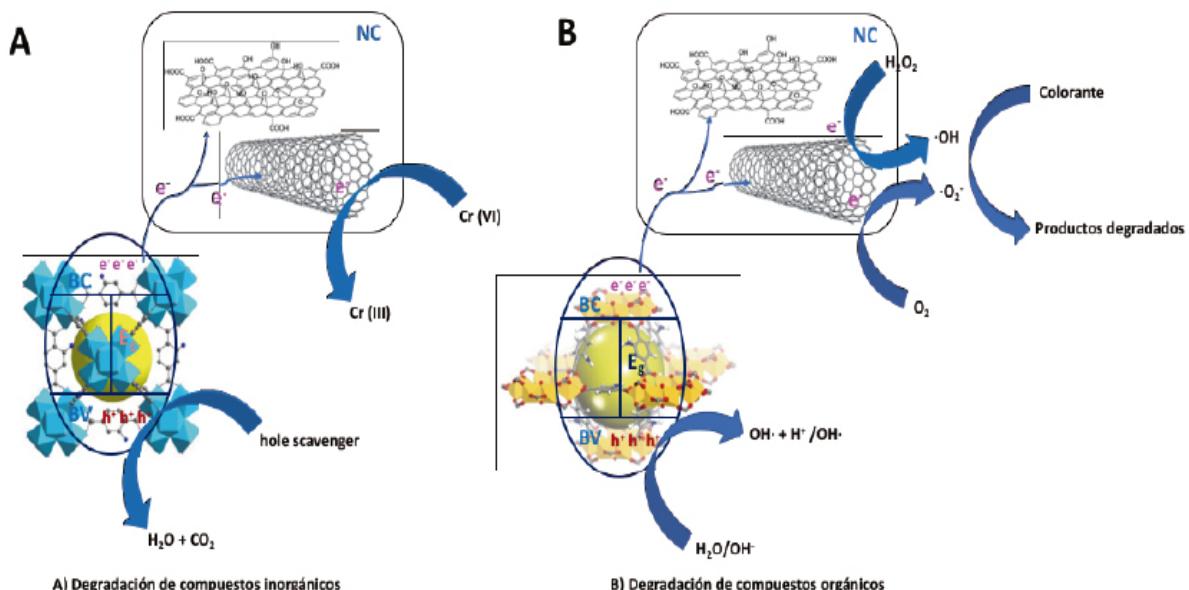


Figura 2. Mecanismo propuesto para la reducción photocatalítica de Cr(VI) y B) degradación photocatalítica de colorantes utilizando un compuesto CNT/MOFs.

Figure 2. Proposed mechanism for the photocatalytic reduction of Cr (VI) and B) photocatalytic using a CNT/MOFs composite.

2.2 Producción photocatalítica de hidrógeno

El rápido consumo de los combustibles fósiles ha causado problemas ambientales inaceptables tales como el calentamiento global, el cual podría llevar a consecuencias climáticas desastrosas. Debido a que los combustibles fósiles son productos de la fotosíntesis a largo plazo, es altamente deseable desarrollar sistemas fotosintéticos artificiales para la producción de energía limpia y renovable como el hidrógeno. El hidrógeno se puede utilizar directamente como combustible, por ejemplo, en el transporte o en la producción de electricidad con pilas

de combustible, sin producir contaminantes o gases de efecto invernadero en su combustión. Además, el poder calorífico del hidrógeno es muy superior al de los combustibles fósiles como la gasolina.

La reducción photocatalítica del agua hacia hidrógeno en presencia de agentes donadores de electrones (e.g. contaminantes orgánicos en aguas residuales) bajo luz visible, es un método atractivo para la conversión de energía solar en energía química [17]. Desde el primer trabajo en 1972 sobre la fotólisis del agua, para producir hidrógeno y oxígeno, utilizando TiO₂ [18], se generó un punto de inflexión en la

investigación en fotocatálisis heterogénea utilizando una gran variedad de semiconductores como el ZnO, BiVO₄ y CdS, entre otros [19]. Además, muy recientemente los MOFs se han convertido en una nueva clase de fotocatalizadores con un gran potencial para la generación de hidrógeno y con diferencias significativas a los semiconductores tradicionales. Por ejemplo, los MOFs presentan ligandos orgánicos que pueden comportarse como fotosensibilizadores o antenas que captan los fotones dirigiendo los electrones a los sitios de reacción. Por otro lado, en los MOFs existen diferentes mecanismos de transferencia de carga como el del ligando al metal (LMCT), de ligando a ligando (LLCT), de metal a ligando (MLCT) y de metal a metal (MMCT). Un ejemplo de lo anterior mencionado se ilustra en la Figura 3, en la cual se muestra un mecanismo propuesto para la generación fotocatalítica de hidrógeno en presencia de un compósito nanocarbon-MOF-Pt utilizando un fotosensibilizador (colorante) y un contaminante orgánico (agua residual).

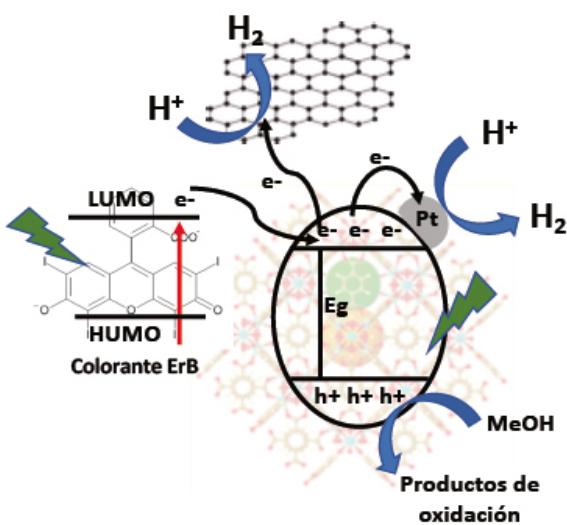


Figura 3. Mecanismo propuesto para la generación fotocatalítica de hidrógeno.

Figure 3. Proposed mechanism for the photocatalytic hydrogen production.

Cabe destacar que la mayoría de los MOFs no son capaces de absorber luz visible o carecen de sitios catalíticamente activos para la producción de hidrógeno [20]. Fortuitamente, el MOF UiO-66 (Zn) se ha investigado extensivamente mostrando una elevada fotoactividad y estabilidad para la generación de el H₂ bajo irradiación UV. [21]. Sin embargo, la actividad fotocatalítica mostrada por MOF UiO-66, se logró por la adición de nanopartículas de Pt, como un co-catalizador y en presencia de un sensibilizador (i.e. colorante) y un agente de sacrificio [22].

Adicionalmente, Wang y col.[23] mostraron que es crucial la modificación superficial del MOF para el incremento de las propiedades fotocatalíticas propias de los MOFs. Ellos sintetizaron los materiales por tres métodos diferentes: 1) mezcla mecánica entre el RGO y UiO-66-NH₂ (RCGO/U6N) , 2) interacción

del RGO en una sola cara de los octaedros del UiO-66-NH₂ (RDGO/U6N) y 3) interacción del RGO en las multicaras de los octaedros del UiO-66-NH₂ (RGO-WU6N). Todos los materiales se evaluaron en la producción fotocatalítica de H₂ en presencia de metanol y aminas como agentes de sacrificio, y eritosin B y rodamina B como sensibilizadores bajo luz visible. Los patrones de difracción de rayos-X de los tres compositos mostraron el patrón característico de cristales octaédricos UiO-66-NH₂, indicando que la incorporación del RGO no modifica la estructura del MOF. Los estudios de fluorescencia en los compositos mostraron una mejor separación de los portadores de carga fotogenerados debido a la interacción cercana con el RGO. Sin embargo, el material RGOWU6N sintetizado por el método 3 con 50% de RGO exhibe la actividad fotocatalítica más elevada debido a que todas las caras de los octaedros del UiO-66-NH₂ estuvieron cubiertas por el RGO. Además, este material mostró después de cuatro ciclos de reacción una buena reproducibilidad y estabilidad. Mientras, Shi y col. [24] mostraron que la incorporación del MOF Cu-BTC en el sistema fotocatalítico ZnO/GO por interacción electrostática mejora la producción de hidrógeno. Además, los análisis de resonancia de spin electrónico detectaron la presencia de radicales libres (H·) en el sistema fotocatalítico y demostraron que el MOF Cu-BTC podría estabilizar e incrementar el tiempo de vida de los radicales libres (H·) incrementando la recombinación de estos para formar la molécula de hidrógeno.

3. PERSPECTIVAS EN EL FUTURO DE LOS MATERIALES COMPOSITOS MOFs-NANOCARBON

Los compositos nanocarbon-MOFs representan una alternativa con respecto a los semiconductores tradicionales utilizados en fotocatálisis, debido a su versatilidad en la modificación de sus propiedades estructurales, ópticas, morfológicas, etc., que inciden favorablemente sobre sus propiedades fotocatalíticas. Sin embargo, dado que los MOFs, a pesar de que se comportan como semiconductores, tienen una capacidad limitada para absorber luz visible o para generar portadores de carga, es necesario desarrollar nuevos materiales compositos que contengan otro semiconductor o metal. Estos compuestos pueden permitir la formación o separación eficiente de un número mayor de portadores de carga, mejorar la capacidad de absorción de luz o simplemente actuar como un cocatalizador, como el Pt en la producción de H₂.

Por otro lado, la demanda de nuevos materiales activos, selectivos, estables y de bajo costo con posibilidades de irradiarse con luz solar y de integrarse en foto-reactores comerciales, es uno de los grandes desafíos para que la fotocatálisis se convierta en un proceso innovador en generación de energías limpias, remediación ambiental y síntesis orgánica, entre otras aplicaciones.

CONCLUSIONES

En la última década los MOFs han recibido una atención considerable debido a las excelentes propiedades que presenta como elevadas áreas específicas ($> 7000 \text{ m}^2/\text{g}$), grandes volúmenes de poro, versatilidad estructural y de composición, algunos presentan estabilidad térmica y en medio acuoso. También presentan estructuras porosas que pueden alojar a otros materiales como los nanocarbones, metales y óxidos metálicos, entre otros. Debido a lo anterior, los MOFs se han utilizado en varias áreas como la catálisis, adsorción/separación de gases, sensores, liberación de fármacos, electrónica y recientemente en fotocatálisis.

Particularmente, se han reportado resultados prometedores en fotocatálisis utilizando los composites nanocarbon-MOFs; sin embargo, aún se tienen muchos retos en cuanto a comprender los aspectos básicos que permitan correlacionar las propiedades fisicoquímicas de los composites con las propiedades fotocatalíticas, con el propósito de diseñar y predecir su comportamiento en las distintas reacciones energético-medio ambientales.

BIBLIOGRAFÍA

- [¹] Hong-Cai Z, Kitagawa S. Metal–Organic Frameworks (MOFs). The Royal Society of Chemistry 2014; 43:5415–5418.
- [²] Khan NA, Jhung SH. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction, *Coord. Chem. Rev.* 2015; 285: 11–23.
- [³] Wu D, Navrotsky A. Thermodynamics of metal-organic frameworks, *J. Solid State Chem.* 2015; 223: 53–58.
- [⁴] Reyero Vállega L. “Síntesis, modificación y caracterización de un nuevo material microporoso tipo MOF para la adsorción selectiva de hidrógeno,” Universidad Rey Juan Carlos, Tesis Doctoral 2011.
- [⁵] Li B, Wen HM, Cui Y, Zhou W, Qian G, Chen B. Emerging multifunctional metal– organic framework materials. *Adv Mater* 2016;28:8819–60.
- [⁶] Kuc A, Enyashin A, Seifert G. Metal organic frameworks: structural, energetic, electronic, and mechanical properties. *J Phys Chem B* 2007;111:8179–86.
- [⁷] Gomes Silva C, Corma A, García H, Metal–organic frameworks as semiconductors, *J. Mater. Chem.*, 2010; 20: 3141–3156.
- [⁸] Ning L, Wenyuan H, Xiaodong Z, Liang T, Liang W, Yuxin W, Minghong W. Ultrathin graphene oxide encapsulated in uniform MIL-88A(Fe) for enhanced visible light-driven photodegradation of RhB, *Applied Catalysis B: Environmental* 2018; 221: 119–128.
- [⁹] Lijuan S, Linjuan H, Shijing L, Ruowen L, Na Q, Ling W. Electrostatically derived self-assembly of NH₂-mediated zirconium MOFs with graphene for photocatalytic reduction of Cr(VI), *RSC Adv* 2014; 4: 2546–2549.
- [¹⁰] Yunhong P, Xiyi L, Qibin X, Junliang W, Zhong L, Yingwei L, Jing X. Formation of willow leaf-like structures composed of NH₂-MIL68(Ind) on a multifunctional multiwalled carbon nanotube backbone for enhanced photocatalytic reduction of Cr(VI), *Nano Research* 2017; 10(10): 3543–3556.
- [¹¹] Lizhang H, Bingsi L. Synthesis of a novel and stable reduced graphene oxide/MOF hybrid nanocomposite and photocatalytic performance for the degradation of dyes, *RSC Adv.*, 2016; 6: 17873–17879.
- [¹²] Yang Z, Xu X, Liang X, Lei C, Gao L, Hao R, et al. Fabrication of Ce doped UiO-66/graphene nanocomposites with enhanced visible light driven photoactivity for reduction of nitroaromatic compounds. *Appl Surf Sci* 2017;420:276–285.
- [¹³] Zhao X, Liu X, Zhang Z, Liu X, Zhang W. Facile preparation of a novel SnO₂@UiO-66/rGO hybrid with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. *RSC Adv* 2016; 6: 92011–92019.
- [¹⁴] Shen L, Liang S, Wu W, Liang R, Wu L. Multifunctional NH₂-mediated zirconium metal–organic framework as an efficient visible-light-driven photocatalyst for selective oxidation of alcohols and reduction of aqueous Cr(VI). *Dalton Trans* 2013;42:13649–57.
- [¹⁵] Pi Y, Li X, Xia Q, Wu J, Li Z, Li Y, et al. Formation of willow leaf-like structures composed of NH₂-MIL68(Ind) on a multifunctional multiwalled carbon nanotube backbone for enhanced photocatalytic reduction of Cr(VI). *Nano Res* 2017;10:3543–56.
- [¹⁶] Huang L, Liu B. Synthesis of a novel and stable reduced graphene oxide/MOF hybrid nanocomposite and photocatalytic performance for the degradation of dyes. *RSC Adv* 2016;6:17873–9.
- [¹⁷] Hunter BM, Gray HB, Müller AM, Earth-Abundant Heterogeneous Water Oxidation Catalysts, *Chem. Rev.*, 2016; 116: 14120–14136.
- [¹⁸] Fujishima A, Honda K, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 1972; 238: 37–38.
- [¹⁹] Liu M, Nam CY, Black CT, Kamcev J, Zhang L, Enhancing Water Splitting Activity and Chemical Stability of Zinc Oxide Nanowire Photoanodes with Ultrathin Titania Shells, *J. Phys. Chem. C* 2013; 117: 13396–13402.
- [²⁰] J. L. Wang, C. Wang and W. B. Lin, Metal–Organic Frameworks for Light Harvesting and Photocatalysis, *ACS Catal* 2012; 2(12): 2630–2640.
- [²¹] Silva CG, Luz I, Llabrés FX, Xamena I, Corma A, García H, Water Stable Zr–Benzenedicarboxylate Metal–Organic Frameworks as Photocatalysts for Hydrogen Generation, *Chem.–Eur. J.*, 2010; 16: 11133– 11138.
- [²²] Ong WJ, Tan L, Ng YH, Yong S, Chai S, Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability?, *Chem. Rev* 2016; 116: 7159–7329.
- [²³] Wang Y, Yu Y, Li R, Liu H, Zhang W, Ling L. Hydrogen production with ultrahigh efficiency under visible light by graphene well-wrapped UiO-66-NH₂ octahedrons. *J Mater Chem A* 2017; 5: 20136–20140.
- [²⁴] Hi X, Zhang J, Cui G, Deng N, Wang W, Wang Q. Photocatalytic H₂ evolution improvement for H free-radical stabilization by electrostatic interaction of a Cu-BTC MOF with ZnO/GO. *Nano Res* 2018; 11: 979–987.

Synthesis of carbon nanotubes by acetylene decomposition in MCM-41 and SBA-15 materials modified with Ni, Fe & Co for H₂ adsorption

L. Soto Soto

laurasotosoto@gmail.com

Presented in 2017, Doctorado en Ciencias e Ingeniería de Materiales, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Azcapotzalco, 0022000 CDMX, México

SUPERVISOR: Ana M. Maubert Franco (Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Azcapotzalco)

OBJECTIVES AND NOVELTY

The severe pollution problems in urban areas due to the burning of fossil fuels and greenhouse gases, in particular the Metropolitan Zone of the Valley of Mexico, affect the population, the ecosystem and the economy. Recently, higher energy consumption, the decline of conventional reserves and the dramatic increase in the price of gasoline, have activated research to find new sources of energy. Hydrogen is an ideal fuel: it is abundant, renewable and clean combustion (by producing only water vapor as a byproduct, it is environmentally friendly). In addition, this gas has three times more heat energy per unit mass than other fuels such as gasoline, and even better than biofuels. Although rapid progress has been made in the methods of production, its use is limited, since the main concern is the efficient storage and transport of this highly flammable gas. The H₂ storage methods are high-pressure tanks, cryogenic liquefaction and adsorption in solid materials. Among these, adsorption in solid materials is the safest and most efficient. The adsorption capacity of H₂ has been studied on complex and metal hydrides, zeolites, carbon materials and in metal-organic networks (MOF's). Therefore, the main objective of this work was to synthesize carbon nanotubes (CNT's) for the adsorption and storage of H₂ from mesoporous supports MCM-41 and SBA-15, modified with Ni, Fe and Co at different concentrations.

The mesoporous materials MCM-41 and SBA-15 were obtained by direct synthesis and impregnation, MCM-41 with an extremely low surfactant concentration, while in SBA-15 the pH was adjusted by approximation, the first one was obtained at 30 °C in basic medium and the second at 95 °C in acidic medium. Both were modified with Fe, Ni and Co (Si / Metal = 10, 20 and 50). Carbon nanotubes (CNTs) were synthesized by the chemical vapor deposition (CVD) method using as support the previously synthesized and calcined mesoporous materials, and as a source of acetylene and toluene carbon. All materials were characterized by different techniques: XRD, HRTM, SEM, UV-Vis, Raman and fisisorción of N₂ and H₂ (BET and BJH).

RESULTS

Low-angle DRX patterns showed that the highly ordered hexagonal structure was obtained in materials MCM-41 and SBA-15 synthesized directly (Figure 1); calcination did not affect these patterns. Microscopy images (HRTEM and SEM) show that ordered one-dimensional channels constitute the structure of the same materials and the morphology of both is well defined with characteristic shapes for each of them (Figure 2).

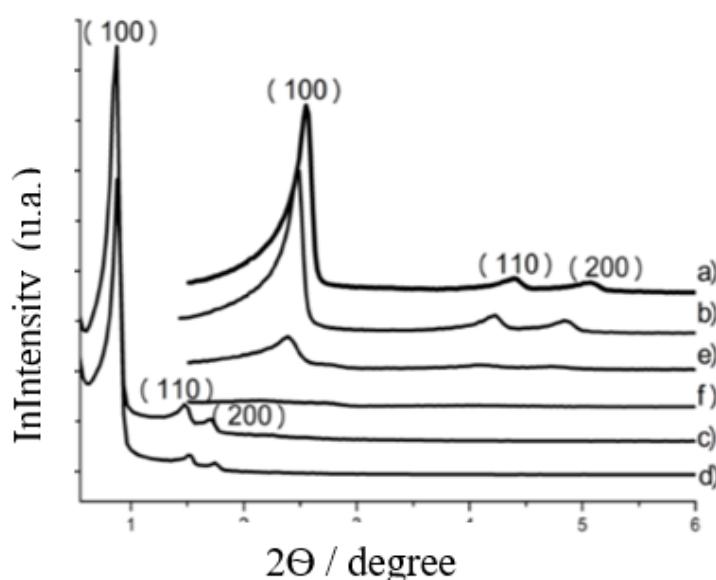


Figure 1. XRD patterns of calcined mesoporous materials: a) MCM-41, b) FeM-CM-41(50), c) SBA-15, d) FeSBA-15(50), e) FeMCM-41(20) and f) FeMCM-41(10).

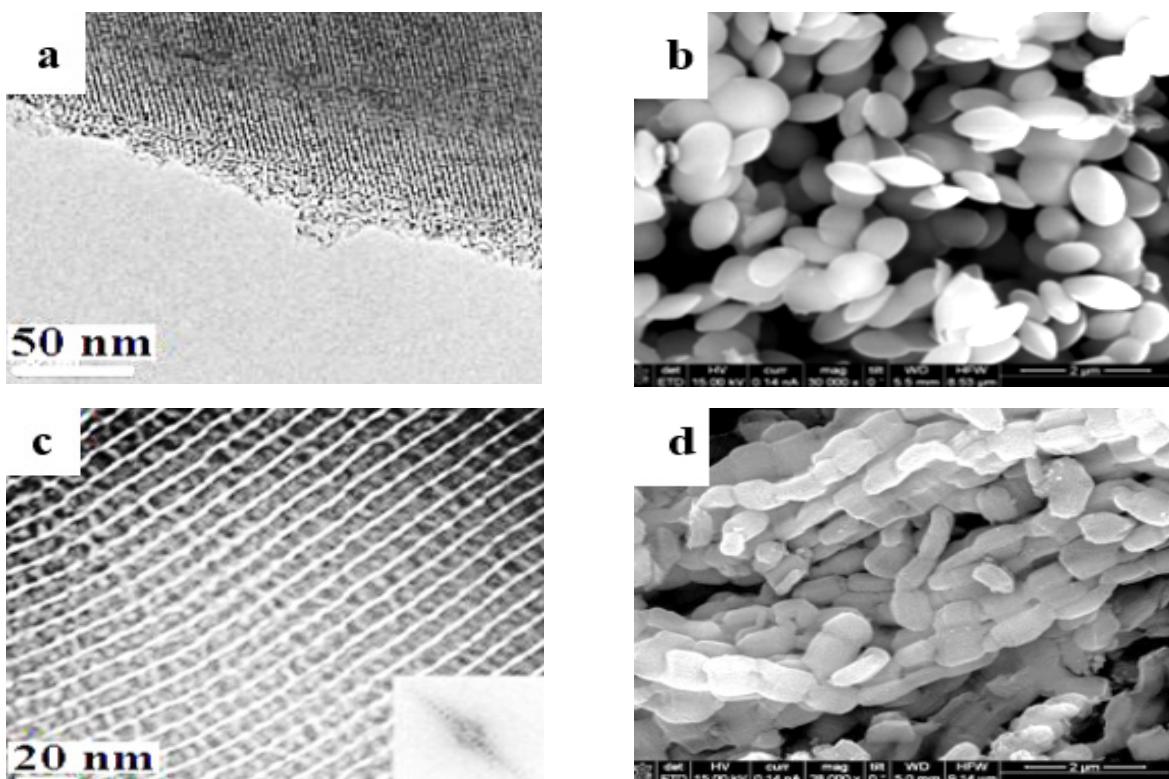


Figure 2. HRTEM images for a) MCM-41 and c) SBA-15. SEM images for b) MCM-41 and d) SBA-15.

The adsorption isotherms of N₂ (-196 °C) showed that the materials have high specific areas (> 1000 m²g⁻¹ for MCM-41 and 500 m²g⁻¹ for SBA-15). This may be because the SBA-15 phase has thicker walls, (~ twice as thick (3 nm)). MCM-41 materials presented a very narrow hysteresis loop, type H4. Meanwhile, type materials SBA-15 have a unimodal pore distribution and the hysteresis loop is wider (H1) attributed to filling of uniform mesopores and cylindrical geometry. The synthesis of MCM-41 materials was optimized, the best hexagonal structures were obtained for those materials in which high concentration NH₄OH was used, added at the beginning of the synthesis, which conditioned the obtaining of a crystalline phase.

Carbon nanotubes (CNTs) were synthesized using the pristine MCM-41 and SBA-15 materials as

support as modified by Ni, Fe and Co using the CVD method, using different carbon sources, once obtained they were purified with strong acids and subsequently calcined. Raman spectra showed the two corresponding typical bands, G and D of carbon. The first (1600 cm⁻¹) indicates the formation of the crystalline graphite phase. The second (1300 cm⁻¹) the presence of amorphous carbon that causes structural defects. In addition, in the case of the presence of the G' band, it was observed in the materials that showed a long-range order.

The adsorption of H₂ was carried out in both the MCM-41 and SBA-15 materials, as well as in the CNT's synthesized in the different materials modified with Ni, Co and Fe. Table 1 shows the best results.

Muestra	NT-CoMCM41 (8%) Impregnation	NT-CoMCM41 (20) Direct synthesis	NT-CoSBA15 (8%) Impregnation	NT-CoSBA15 (20) Direct synthesis
H ₂ cm ³	27.98	47.94	66.27	40.29
Muestra	NT-FeMCM41 (8%) Impregnation	NT-FeMCM41 (20) Direct synthesis	NT-FeSBA15 (8%) Impregnación	NT-FeSBA15 (20) Direct synthesis
H ₂ cm ³	50.86	137.68	407.33	55.34
Muestra	NT-NiMCM41 (8%) Impregnation	NT-NiMCM41 (20) Direct synthesis	NT-NiSBA15 (8%) Impregnation	NT-NiSBA15 (20) Direct synthesis
H ₂ cm ³	27.10	85.70	64.66	101.73

Table 1. Maximum H₂ adsorption in the CNT's synthesized in the Metal-Modified Materials.

CONCLUSIONS

MCM-41 mesoporous materials synthesized and modified with Fe, Ni and Co directly, showed by DRX a highly ordered hexagonal structure; the addition at the beginning of the synthesis of high concentration NH₄OH conditioned the obtaining of a crystalline phase. In addition, it was confirmed that it is feasible to synthesize them at a low concentration of surfactant and at a low temperature (close to the environment) with moderate inclusion of metal. Thus, the parameters that influence the synthesis are the control of the temperature and the pH, the size of the agitator, the speed and the maturation time.

SBA-15 materials were normally synthesized in extremely acidic pH (pH <1), so that in the modified modifications with metals by direct route, adjustment and control of the pH is required. On the contrary, in the impregnation modification, the best option to incorporate the metal is by using metallic solutions in ethanol, which affects the structure to a lesser extent. However, subsequent calcination may have an adverse effect on the structure, but even when the amount of metal (4% to 8%) was increased, the hexagonal phase in both types of materials remained.

Although MCM-41 materials have a greater specific area than SBA-15, these modified with iron, showed greater adsorption capacity, wall diameters and thicknesses than those of MCM-41, therefore they are more stable. The adsorption isotherms of H₂ showed that the inclusion of iron in the materials increases the adsorption capacity of H₂. It is observed that a higher proportion of iron improves adsorption (FeMCM-41: Si / Fe = 20), slightly above FeSBA-15 (50).

The synthesis of CNT's was carried out under different conditions (gas flow, temperature and time); it was observed that at a lower temperature the formation of metal nanoparticles is favored. The length and diameter of the CNT's are related to the synthesis time, the flow of the carbon precursor and the type of cation, as well as the concentration of the latter. The iron-based materials were the most suitable for the synthesis of CNT's.

The adsorption of hydrogen at -196 °C is governed by the physisorption mechanism, while at room temperature the mechanism is chemisorption. The values of H₂ adsorption are congruent with those reported in the literature. In the present work, several hydrogen adsorption tests were performed on the CNT's, and it was found that they are capable of adsorbing it even at room temperature. Several adsorption-desorption cycles showed their stability at cryogenic temperature, even at room temperature without seeing any impairment in their adsorption capacity.

It is inferred that the purification step is key to the removal of impurities and the catalyst. Purification can influence the pore size distribution and contribute to improving hydrogen capture capacity. It was observed that impurities occluded in the materials, in this case the residual cations of Ni, Co and Fe can

generate a beneficial effect on the adsorption of H₂.

RELATED PUBLICATIONS

Soto Soto, L, Rojas García E, Maubert Franco M, Estudio comparativo de la síntesis y modificación con Fe de materiales mesoporosos MCM-41 y SBA-15, su caracterización y evaluación, Superficies y vacío, Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales A.C., 2016, 29, 1, 19-23.

Soto Soto L, Maubert Franco A M, Estudio de la capacidad de adsorción de H₂ en materiales mesoporosos y modificados con metales, XIV Congreso Mexicano y V Congreso Internacional de Catálisis XIV-CMC-2015, abril 19-24, 2015, Valle de Bravo, Estado de México,

Castillo Minguez Brianda Marcela, Evaluación de la capacidad de captura del dióxido de carbono mediante materiales mesoporosos de sílice modificados, Tesis de Licenciatura Ing. Química, 2015, Universidad Autónoma Metropolitana, Asesora: Dra. Ana Marisela Maubert Franco

Maubert F A M, Soto Soto L, León Chorenó A M, González R L, Ortiz Landeros J, Materiales mesoporosos silíceos modificados con Fe para la captura de CO₂, XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis, 15-19 de septiembre, 2014, Medellín, Colombia.

Full Thesis can be downloaded from: http://148.206.79.169/F/?func=find-b-0&local_base=tesis

Development of filters based in nanostructured carbon materials for gas separation and purification

José Francisco Vivo-Vilches
joseviv@ugr.es

Presented in 2017, Doctorado de Química Inorgánica (F. de Ciencias). Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain.

SUPERVISOR: F. J. Maldonado-Hódar (Universidad de Granada, España) and F. Carrasco-Marín (Universidad de Granada, España)

OBJECTIVES AND NOVELTY

The aim of the Ph.D. was to develop carbon materials and apply them in processes related to the control of volatile organic compounds (VOCs) emissions from automotive vehicles and the refining and upgrading of biofuels and biogas through selective adsorption. Herein, the use of traditional activated carbons obtained from agricultural wastes (olive stones and pine wood) is complemented by the synthesis of more advanced carbon materials, such as carbon gels obtained from resorcinol-formaldehyde polymerization and the subsequent drying and carbonization. Carbon xerogels and aerogels are known as nanostructured materials, since their porosity can be controlled at the nanometric scale. Therefore, carbon materials synthesis, characterization and application are the key points of this work.

In this Ph.D. both traditional and nanostructured carbon materials, being their textural and chemical properties tailored through activation, oxidation and selective decomposition in order to achieve an excellent adsorption or separation performance. In conjunction with the choice of proper characterization techniques, these synthetic procedures allowed to study the relationship between changes in physicochemical properties of materials and their behavior as specific adsorbent of different molecules. Our studies helped other researchers to find suitable protocols for developing other adsorbents, being the exposed results of a great importance to the Carbon research community.

RESULTS

Along the first three chapters, it was studied the ethanol and *n*-octane adsorption onto activated carbons obtained by chemical activation of olive stones whose surface chemistry was modified by oxidation and selective thermal decomposition of the oxygen surface groups (OSGs). The raw material was chemically activated with a high proportion of potassium hydroxide to generate a well-developed porous texture. Part of this activated carbon was treated with an oxidizing agent (ammonium peroxydisulfate) to increase the oxygen percentage of the carbon surface, creating a rich and diverse surface chemistry with a lot of different OSGs. Then, the oxidized activated carbon was split into several portions which were treated at different temperatures, to sequentially eliminate specific OSGs from carbon surface according to their thermal stability. Both the porous texture and the surface chemistry of the materials were deeply analyzed by several

techniques.

Once characterized, materials were employed as *n*-octane or ethanol adsorbent under different conditions and, in such a way, physicochemical properties of the adsorbents could be related to their adsorptive properties for each VOC. For instance, when the adsorption was tested in static regime and at high concentrations, the total porosity of the sample was the important parameter, no matter which of the pollutants was adsorbed; however, in dynamic regime and at low concentrations, while for the *n*-octane adsorption is closely related to the adsorbent microporosity, the OSGs present on carbon surface (mainly the carboxylic acid groups) are the key factor to explain the ethanol one. Moreover, the influence of the humidity was also analyzed as well as the competitive adsorption of both VOCs. Finally, the adsorptive bed composition was fitted by physical mixture of the original activated carbon and the oxidized one, looking for an improvement in the simultaneous adsorption of ethanol and *n*-octane.

In the following chapter, the application of a carbon aerogel and a series of physically activated carbon xerogel in the separation of linear and branched hydrocarbon isomers was reported. Concretely the separation of *n*-octane and 2,2',4-trimethylpentane (TMP) through dynamic adsorption was studied. Linear and branched isomers separation is a topic of industrial relevance since the octane index is higher for the formers, so fuels with a greater content on them will present a better performance in gasoline engines. The sol-gel method allows to fit the carbon gel porosity and, therefore, to fabricate carbon molecular sieves with tailored pore size. So that, in order to study the influence of the drying process, an aerogel (supercritical drying) and a xerogel (dried in vacuum furnace) were synthesized and the xerogel porosity was adjusted through carbon dioxide physical activation. After characterizing their porosity, the pelletized materials were introduced inside fixed bed reactors and exposed to contaminated air flows containing one of the hydrocarbons, establishing relationship between carbon materials microporosity and their adsorptive behavior.

The most important result was that the narrow micropores found in the aerogel hindered the TMP molecules adsorption, and it was because of it that this sample was able to completely separate both hydrocarbon for a long period of time when competitive dynamic experiments were performed (Figure 1).

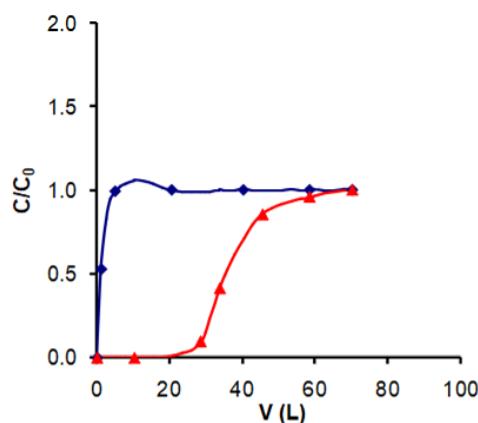


Figure 1. Breakthrough curves for competitive dynamic adsorption of TMP (◆) and n-octane (▲).

In the case of carbon xerogel, its micropore volume was smaller and the micropores were wider so the difference between both hydrocarbon adsorption was too short. This is the reason why microporosity was fitted through physical activation and it was found that at low activation degree results for separation were better, since new microporosity was generated, while samples activated above 20 % presented wider micropores, so the adsorption of TMP started to be favored.

The last part of the Ph.D. covered the work carried out in Porto, during a temporary stay with the Emeritus Professor Alirio Rodrigues at the Laboratory of Separation and Reaction Engineering (LSRE) which belong to the University of Porto Engineering School. This work consisted on the study of the carbon dioxide selective adsorption for biogas upgrading. Biogas is obtained by anaerobic digestion of different residues and it contains carbon dioxide in high concentrations (around 40 %) which needs to be removed to get the biomethane. To do that, several technologies have been developed, and adsorption-based ones compete mainly with chemical absorption through liquid amines, the most used process applied nowadays. The main problem of this technique is related to the high energy needed to regenerate the liquid amine, and this can be mitigated by employing adsorbents that can be recovered at lower temperatures. Therefore, not only a suitable adsorbent microporosity for the selective adsorption of carbon dioxide was considered but also the easiness for regenerating the adsorbent through desorption which is related to its meso and macroporosity. Two different type of materials were tested at this purpose: PINPEL and PINPEL20, activated carbons obtained by direct physical activation of pine wood pellets (employed in domestic heating) and XC_s300 a base-catalyzed carbon xerogel. Both materials were characterized and their adsorptive behavior for the two gases was analyzed by obtaining the adsorption isotherms at high pressures and at several temperatures as well as their performance in fixed bed system in dynamic regime. All of them presented large selectivity values, an outstanding behavior for the separation of the two gases and they were totally regenerated by just switching the inlet gas to pure

Helium, without the need of increasing the reactor temperature. Therefore, they can be considered as suitable candidates for biogas upgrading through carbon dioxide selective adsorption.

CONCLUSIONS

Carbon materials prepared in this Ph.D. thesis presented an outstanding behavior for the adsorption of VOCs present in biofuels, the separation of linear and branched hydrocarbon isomers and biogas upgrading through CO₂ selective adsorption.

Therefore, the use of carbon materials in adsorption processes was the main research field of this work. In such a way, both activated carbons obtained from agricultural waste, as well as resorcinol-formaldehyde carbon gels were employed in these specific applications. In the first case, it was shown the versatility of activated carbons obtained from olive stones and how their textural properties and surface chemistry can be tailored to increase the adsorption capacity of molecules with different chemical nature (ethanol – polar; n-octane – non polar); furthermore it was demonstrated that activated carbons prepared by physical activation of pine wood pellets are suitable candidates to proceed to the separation of CO₂ from biogas by adsorption, obtaining very large selectivity values. The results for this application were also very promising when a carbon xerogel was used, and carbon gels were also employed in the separation of linear and branched hydrocarbon isomers with excellent results.

This Ph.D. was awarded with a **Second place in the Carbon Journal Prize 2018** given for “an outstanding Ph.D. thesis in carbon material science and technology”.

RELATED PUBLICATIONS

- [1] Vivo-Vilches JF, Bailón-García E, Pérez-Cadenas AF, Carrasco-Marín F, Maldonado-Hódar FJ. Tailoring activated carbons for the development of specific adsorbents of gasoline vapors. *J Hazard Mater* 2013; 263 Part 2: 533-540.
- [2] Vivo-Vilches JF, Bailón-García E, Pérez-Cadenas AF, Carrasco-Marín F, Maldonado-Hódar FJ. Tailoring the surface chemistry and porosity of activated carbons: Evidence of reorganization and mobility of oxygenated surface groups. *Carbon* 2014; 68: 520-530.
- [3] Vivo-Vilches JF, Pérez-Cadenas AF, Carrasco-Marín F, Maldonado-Hódar FJ. About the control of VOC's emissions from blended fuels by developing specific adsorbents using agricultural residues. *J Environ Chem Eng* 2015; 3: 2662-2669.
- [4] Vivo-Vilches JF, Carrasco-Marín F, Pérez-Cadenas AF, Maldonado-Hódar FJ. Fitting the porosity of carbon xerogel by CO₂ activation to improve the TMP/n-octane separation. *Microporous Mesoporous Mater* 2015; 209: 10-17.
- [5] Vivo-Vilches JF, Pérez-Cadenas AF, Maldonado-Hódar FJ, Carrasco-Marín F, Faria RPV, Ribeiro AM, Ferreira AFP, Rodrigues AE. Biogas upgrading by selective adsorption onto CO₂ activated carbon from wood pellets. *J Environ Chem Eng* 2017; 5: 1386-1393.

Socios protectores del Grupo Español del carbón



Industrial Química del Nalón, S.A.
NalónChem

