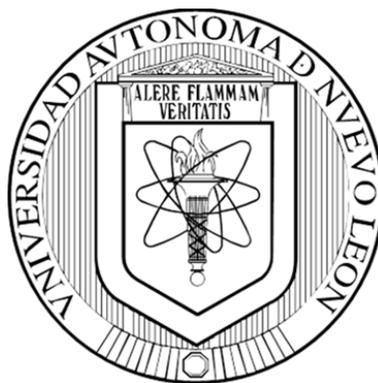


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**DESARROLLO DE ESTRUCTURAS A BASE DE CARBONO A
PARTIR DE ORGÁNOMETÁLICO TIPO MOFs PARA FINES DE
ADSORCIÓN Y CONVERSIÓN DE CO₂**

Por

EDER MOISÉS CEDEÑO MORALES

**Como requisito parcial para obtener el Grado de DOCTOR
EN CIENCIAS con Orientación en Química de los Materiales**

Agosto, 2022

**DESARROLLO DE ESTRUCTURAS A BASE DE CARBONO A PARTIR DE
ORGÁNOMETALICO TIPO MOFs PARA FINES DE ADSORCIÓN Y
CONVERSIÓN DE CO₂**

Aprobación de la tesis:

DR. BORIS ILDUSOVICH KHARISSOV
Presidente

DRA. MARÍA IDALIA GÓMEZ DE LA FUENTE
Secretario

DR. ISRAEL ALEJANDRO LÓPEZ HERNÁNDEZ
Vocal

DR. LUIS FELIPE GARAY RODRÍGUEZ
Vocal

DRA. LUCY TERESA GONZÁLEZ HERNÁNDEZ
Vocal

DRA. MARÍA ELENA CANTÚ CÁRDENAS
Sub-Directora de posgrado

**DESARROLLO DE ESTRUCTURAS A BASE DE CARBONO A PARTIR DE
ORGÁNOMETALICO TIPO MOFs PARA FINES DE ADSORCIÓN Y
CONVERSIÓN DE CO₂**

Revisión de la tesis:

DRA. MARÍA IDALIA GÓMEZ DE LA FUENTE
Comité Tutorial

DR. ISRAEL ALEJANDRO LÓPEZ HERNÁNDEZ
Comité Tutorial

DRA. NORA ALEYDA GARCÍA GÓMEZ
Comité Tutorial

DRA. MARÍA ELENA CANTÚ CÁRDENAS
Sub-Directora de Posgrado

RESUMEN

M.C. Eder Moisés Cedeño Morales Fecha de graduación : Agosto, 2022

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: **DESARROLLO DE ESTRUCTURAS A BASE DE CARBONO A PARTIR DE ORGÁNOMETÁLICO TIPO MOFs PARA FINES DE ADSORCIÓN Y CONVERSIÓN DE CO₂**

Número de páginas:139

Candidato para el grado de Doctorado
en Ciencias con Orientación en
Química de los Materiales

Área de estudio:

Química de Materiales y Propiedades
Avanzadas de los Materiales

Propósito y método de estudio: Sintetizar y caracterizar las nanoestructuras carbonizadas derivadas de organometálicos tipo MOFs decoradas con oro, determinar su capacidad de fotorreducción de CO₂ y como resultado proponer métodos originales en la conversión eficiente de CO₂.

Contribuciones y conclusiones: A partir de la descomposición térmica de Redes Metal-Orgánicas (MOFs), se obtuvieron nanoestructuras carbonosas mesoporosas empleadas como matrices de óxidos metálicos (NiO, CuO, ZnO), las cuales fueron decoradas con nanopartículas de oro para su estudio en la fotorreducción de CO₂ a productos orgánicos de alto valor agregado. Las pruebas de fotorreducción se llevaron a cabo en un reactor Pyrex a una presión de 2 psi, temperatura ambiente, y utilizando luz visible. Asimismo, se determinaron como principales productos al ácido fórmico y el oxígeno en la fotorreducción de CO₂ empleando las matrices 0.75 % p/p Au/NiO@C y NiO@C. Se concluyó que la incorporación del oro en la matriz carbonosa del óxido metálico mejora la tasa de fotoconversión de ácido fórmico 4.07 ± 0.45 a $7.83 \pm 0.26 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, y que la tasa de fotoconversión de oxígeno se encuentra favorecida durante el empleo de ambas matrices carbonosas.

Firma del asesor:

Dr. Boris Ildusovich Kharissov

AGRADECIMIENTOS

Agradezco especialmente a mi esposa Susana Borbón por su paciencia, comprensión, apoyo y compañía en todo momento durante la elaboración de mi proyecto de doctorado a través de la pandemia de COVID-19.

Agradecimientos también a mis padres Moisés y Victoria, mis primeros maestros, quienes en todo momento de mi vida me han dado sus consejos y me han impulsado a seguir adelante y a continuar en un aprendizaje continuo.

Agradecimientos especiales para mi asesor el Dr. Boris I. Kharissov por permitirme trabajar en su grupo de investigación, por su guía y consejos durante mi formación como Doctor en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales, y por estar siempre apoyándome en mis necesidades y avances.

Agradecimientos a mi co-asesor el Dr. Miguel Ángel Méndez Rojas por la estancia virtual realizada en la Universidad de las Américas Puebla, en donde me brindó conocimientos importantes y motivación para continuar aprendiendo sobre nanomateriales.

Agradezco muy especialmente a la Dra. Leticia M. Torres Guerra, al Dr. Luis F. Garay Rodríguez y a la Dra. Luz I. Ibarra Rodríguez por la estancia realizada en el instituto de Ingeniería Civil “Raymundo Rivera Villarreal” para la realización de las pruebas de fotorreducción de CO₂ y por las caracterizaciones realizadas durante todo el proyecto de doctorado en el CIMAV y en el Instituto de Ingeniería Civil

Agradecimientos para el Dr. Francisco E. Longoria Rodríguez por las por las caracterizaciones realizadas durante la estancia virtual realizada en el CIMAV.

Agradecimientos a los miembros de mi comité tutorial a la Dra. María Idalia Gómez de la Fuente, a la Dra. Nora Aleyda García Gómez, y al Dr. Israel Alejandro

López Hernández por su guía, consejos y aportaciones en mi formación como Doctor en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales.

Agradecimientos especiales para la Dra. Yolanda Peña Méndez por brindarme acceso a sus equipos para realizar pruebas experimentales relacionadas a mi proyecto de tesis de doctorado.

Agradecimientos especiales para el Dr. Israel Alejandro López Hernández y a su estudiante de doctorado la M.C. Susana Borbón Rojas por permitirme trabajar en colaboración con ellos y brindarme el acceso al reactor Monowave 50 para realizar la síntesis de algunos materiales derivados de mi proyecto de doctorado.

Agradecimientos especiales al Dr. Manuel Quevedo-López y al Dr. Kui Tan por permitir integrarme a su laboratorio en la Universidad de Texas en Dallas en el Departamento de Ciencias de Materiales e Ingeniería para realizar una estancia de investigación en los últimos meses de mi programa de doctorado con el fin de aprender y participar en sus proyectos.

Agradecimientos para el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT por mi beca otorgada (821724) para la investigación realizada en este proyecto de doctorado.

Agradecimientos al Programa de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica de la Universidad Autónoma de Nuevo León (PAICYT-UANL) por el apoyo económico brindado para este proyecto de doctorado.

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABLAS	xi
CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO 2 ANTECEDENTES.....	9
2.1 ANÁLISIS CRÍTICO DE LA LITERATURA.....	24
2.2 APORTACIÓN CIENTÍFICA	31
2.3 HIPÓTESIS.....	31
2.4 OBJETIVOS Y METAS	31
2.4.1 Objetivo general.....	31
2.4.2 Objetivos específicos.....	31
2.4.3 Metas académicas	32
CAPITULO 3 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	33
3.1 Síntesis de los MOFs.....	33
3.2 Caracterización de los MOFs	34
3.3 Descomposición térmica de los MOFs.....	34
3.4 Caracterización de los compuestos carbonosos derivados de MOF	35
3.5 Decoración de nanoestructuras carbonosas derivadas de MOFs con nanopartículas de oro	35
3.6 Caracterización de nanoestructuras carbonosas derivadas de MOF decoradas con nanopartículas de oro.....	37
3.7 Pruebas de fotorreducción de CO ₂	37
3.8 Medición de resultados de pruebas de fotorreducción de CO ₂	39
3.9 Disposición de residuos.....	40
CAPITULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
4.1 Síntesis y caracterización de los MOFs	41
4.1.1 MOF Zn-BTC.....	45
4.1.2 MOF Ni-BTC.....	56
4.1.3 MOF Cu-BTC	65
4.2 Síntesis y caracterización de los MOFs calcinados	74
4.2.1 ZnO@C.....	74
4.2.2 NiO@C.....	81
4.2.3 CuO@C	89
4.3 Caracterización de los MOFs calcinados decorados con NPs de oro	98

4.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS)	98
4.3.2 Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES).....	100
4.3.3 Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS).....	101
4.3.4 Espectroscopía de Fotoluminiscencia (PL) y caracterización fotoelectroquímica.....	105
4.5 Diagrama de Bandas: determinación de la banda de valencia y la banda de conducción.....	109
4.6 Resultados de las pruebas de fotorreducción de CO ₂	114
CAPITULO 5 CONCLUSIONES	126
REFERENCIAS	128

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principales fuentes de emisión de gases invernadero.....	2
Figura 2. Tecnologías de captura de CO ₂	4
Figura 3. Ciclo fotocatalítico de una reacción de fotorreducción de CO ₂ en un semiconductor empleando agua.....	7
Figura 4. Eficiencia de absorción de las nanopartículas de oro con diferentes tamaños en función de la longitud de onda.....	8
Figura 5. Diagrama del reactor fotocatalítico.....	38
Figura 6. Grado de dificultad de cristalización en función de la fuerza del tipo de enlace.....	42
Figura 7. Mecanismo de deprotonación de un ácido carboxílico en presencia de una base fuerte.....	43
Figura 8. Modos de enlace entre un anión carboxilato y iones metálicos.....	44
Figura 9. BTC y un metal (M) con número de coordinación 6 en presencia de una base fuerte y agua.....	45
Figura 10. Patrón de difracción de rayos X del MOF Zn-BTC.....	46
Figura 11. Espectro FT-IR del MOF Zn-BTC.....	48
Figura 12. Micrografía del MOF Zn-BTC. a) 10,000 magnificaciones y b) 5,000 magnificaciones.....	49
Figura 13. Isotermas de adsorción/desorción del MOF Zn-BTC de N ₂ a 77 K.....	51
Figura 14. Análisis BET del MOF Zn-BTC.....	52
Figura 15. Distribución del tamaño de poro del MOF Zn-BTC mediante el método BJH.....	54
Figura 16. Espectro de % reflectancia difusa del MOF Zn-BTC.....	55
Figura 17. Gráfico de Tauc para el MOF Zn-BTC.....	56
Figura 18. Patrón de difracción de rayos X del MOF Ni-BTC.....	57
Figura 19. Espectro FTIR del MOF Ni-BTC.....	59
Figura 20. Micrografía del MOF Ni-BTC. a) 10,000 magnificaciones y b) 5,000 magnificaciones.....	60
Figura 21. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ a 77 K.....	61
Figura 22. Análisis BET del MOF Ni-BTC.....	62
Figura 23. Distribución de tamaño de poro del MOF Ni-BTC.....	63
Figura 24. Espectro de % de reflectancia difusa del MOF Ni-BTC.....	64
Figura 25. Gráfico de Tauc del MOF Ni-BTC.....	65
Figura 26. Patrón de difracción de rayos X del MOF Cu-BTC.....	66
Figura 27. Espectro FT-IR del MOF Cu-BTC.....	68
Figura 28. Micrografía del MOF Cu-BTC. a) 50, 000 magnificaciones y b) 20,000 magnificaciones.....	69
Figura 29. Isoterma de adsorción/desorción de N ₂ a 77 K del MOF Cu-BTC.....	70
Figura 30. Análisis BET del MOF Cu-BTC.....	71
Figura 31. Distribución de tamaño de poro del MOF Cu-BTC.....	72
Figura 32. Espectro de % de reflectancia difusa del MOF Cu-BTC.....	73
Figura 33. Gráfico de Tauc del MOF Cu-BTC.....	74
Figura 34. Difracción de rayos X del MOF Zn-BTC calcinado a 600 °C en aire.....	75
Figura 35. Micrografías de la muestra ZnO@C.....	76
Figura 36. Isoterma de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K de la muestra ZnO@C.....	77
Figura 37. Análisis BET de la muestra ZnO@C.....	78

Figura 38. Análisis BJH de la muestra ZnO@C.....	79
Figura 39. Espectro de % de reflectancia difusa del MOF Zn-BTC a 600 °C.....	80
Figura 40. Gráfico de Tauc del MOF Zn-BTC calcinado a 600 °C.....	81
Figura 41. Difracción de rayos X del MOF Ni-BTC calcinado a 600 °C en aire.....	82
Figura 42. Micrografías de la muestra NiO@C.....	83
Figura 43. Isotermas de adsorción y desorción de N ₂ a 77 K de NiO@C.....	85
Figura 44. Análisis BET de la muestra NiO@C.....	86
Figura 45. Análisis BJH de la muestra NiO@C.....	87
Figura 46. Espectro de % de reflectancia difusa del MOF Ni-BTC a 600 °C.....	88
Figura 47. Gráfico de Tauc del MOF Ni-BTC calcinado a 600 °C.....	89
Figura 48. Difracción de rayos X del MOF Cu-BTC calcinado a 600 °C en aire.....	90
Figura 49. Deconvolución de la señal a 35.6 ° en 2θ del MOF Cu-BTC calcinado a 600 °C en atmosfera de aire.....	91
Figura 50. Deconvolución de la señal a 38.7 ° en 2θ del MOF Cu-BTC calcinado a 600 °C en atmosfera de aire.....	92
Figura 51. Micrografías de SEM de la muestra CuO@C.....	93
Figura 52. Isotermas de adsorción y desorción de N ₂ a 77 K de la muestra CuO@C.....	94
Figura 53. Análisis BET de la muestra CuO@C.....	95
Figura 54. Análisis BJH de la muestra CuO@C.....	96
Figura 55. Espectro de % de reflectancia difusa del MOF Cu-BTC calcinado a 600 °C.....	97
Figura 56. Gráfico de Tauc del MOF Cu-BTC calcinado a 600 °C.....	98
Figura 57. Caracterización morfológica y elemental de los compuestos derivados de MOFs y decorados con oro.....	99
Figura 58. Gráficos de Tauc derivados de los análisis de DRS. a) Muestra MOF Zn-BTC, b) Muestra ZnO@C, y b) Muestra 0.5% p/p Au/ZnO@C.....	101
Figura 59. Análisis de DRS para la muestra ZnO@C y las muestras Au/ZnO@C.....	102
Figura 60. Gráficos de Tauc derivados de los análisis de DRS. a) Muestra MOF Ni-BTC, b) Muestra NiO@C, y b) Muestra 0.5% p/p Au/NiO@C.....	103
Figura 61. Gráficos de Tauc derivados de los análisis de DRS. a) Muestra MOF Cu-BTC, b) Muestra CuO@C, y b) Muestra 0.5% p/p Au/CuO@C.....	104
Figura 62. Espectros de fotoluminiscencia de las muestras NiO@C y CuO@C y el efecto debido a la decoración con nanopartículas de oro.....	106
Figura 63. Pruebas fotoelectroquímicas de las muestras NiO@C y 0.75% p/p Au/NiO@C.....	107
Figura 64. Potencial de circuito abierto del NiO@C y el Au/NiO@C.....	109
Figura 65. Diagrama de bandas entre el semiconductor NiO@C y las nanopartículas de oro.....	112
Figura 66. Análisis fotoelectroquímico Mott-Schottky del NiO@C y el Au/NiO@C.....	113
Figura 67. Resultados de las pruebas de reproducibilidad de los fotocatalizadores 0.75% p/p Au/NiO@C y NiO@C.....	121
Figura 68. Resultados de las pruebas de reciclabilidad del fotocatalizador 0.75% p/p Au/NiO@C.....	123
Figura 69. Mecanismo propuesto para la fotorreducción de CO ₂ a CO ₂ H ₂ utilizando agua y luz visible a 2 psi y 25°C.....	124

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Fotocatalizadores investigados en la fotorreducción de CO ₂	26
Tabla 2. Derivados carbonosos de MOF aplicados en la fotorreducción de CO ₂	27
Tabla 3. Condiciones de operación en reactores fotocatalíticos que utilizan materiales carbonosos derivados de MOFs.	30
Tabla 4. Condiciones de pruebas de fotorreducción de CO ₂	39
Tabla 5. Disposición de los residuos generados en la investigación.	40
Tabla 6. Resultados de caracterización de las muestras de MOFs, derivados carbonosos de MOF y derivados carbonosos de MOF decorados con oro.	104
Tabla 7. Compuestos orgánicos de alto valor agregado obtenidos a partir de reacciones de fotorreducción de CO ₂ y sus potenciales de reducción.	114
Tabla 8. Resultados de HPLC en las pruebas de reproducibilidad de la muestra 0.75% p/p Au/NiO@C.	115
Tabla 9. Resultados de HPLC en las pruebas de reproducibilidad de la muestra 0.75% p/p Au/NiO@C.	115
Tabla 10. Resultados de HPLC en las pruebas de reproducibilidad de la muestra 0.75% p/p Au/NiO@C.	116
Tabla 11. Resultados de HPLC en las pruebas de reproducibilidad de la muestra NiO@C.	116
Tabla 12. Resultados de HPLC en las pruebas de reproducibilidad de la muestra NiO@C.	117
Tabla 13. Resultados de HPLC en las pruebas de reproducibilidad de la muestra NiO@C.	117
Tabla 14. Resultados de GC-TCD en las pruebas de reproducibilidad de la muestra 0.75% p/p Au/NiO@C.	118
Tabla 15. Resultados de GC-TCD en las pruebas de reproducibilidad de la muestra 0.75% p/p Au/NiO@C.	118
Tabla 16. Resultados de GC-TCD en las pruebas de reproducibilidad de la muestra 0.75% p/p Au/NiO@C.	118
Tabla 17. Resultados de GC-TCD en las pruebas de reproducibilidad de la muestra NiO@C.	119
Tabla 18. Resultados de GC-TCD en las pruebas de reproducibilidad de la muestra NiO@C.	119
Tabla 19. Resultados de GC-TCD en las pruebas de reproducibilidad de la muestra NiO@C.	120
Tabla 20. Resumen de pruebas de reproducibilidad.	120
Tabla 21. Resultados de tasa de fotoconversión en sistemas similares Au/NiO/C. ...	125

NOMENCLATURA

PCPs: Polímeros de Coordinación Porosos

MOFs: Redes Metal-Orgánicas

e^- : electrón

h^+ : hueco

eV: electrón-volt

E_g : energía de banda prohibida

SBU: aglomerados polinucleares

COFs: Redes Orgánicas Covalentes

BTC: Ácido trimésico o H_3BTC o ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico

$CuO@C$: Matriz carbonosa incrustada con óxido de cobre

$NiO@C$: Matriz carbonosa incrustada con óxido de níquel

$ZnO@C$: Matriz carbonosa incrustada con óxido de zinc

$Au/CuO@C$: Matriz carbonosa incrustada con óxido de cobre y decorada con nanopartículas de oro

$Au/NiO@C$: Matriz carbonosa incrustada con óxido de níquel y decorada con nanopartículas de oro

$Au/ZnO@C$: Matriz carbonosa incrustada con óxido de zinc y decorada con nanopartículas de oro

Au NPs: nanopartículas de oro

LSPR: Efecto de Resonancia de Plasmón Superficial Localizado en Superficie.

E_F : Nivel de Fermi

E_{vac} : Energía del electrón en reposo

Φ : Función de trabajo

χ_{abs} : Electronegatividad absoluta

E_{BC} : Nivel de energía de la banda de conducción

E_{BV} : Nivel de energía de la banda de valencia

CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN

Sin duda alguna el cambio climático y el calentamiento global han llegado a ser grandes problemas a nivel mundial, estando ambos relacionados con las actividades de origen antropogénico y las emisiones provenientes de éstas. Desde 1950, el clima extremo y diversos fenómenos meteorológicos, por ejemplo, olas de calor y lluvias intensas, han incrementado su frecuencia e intensidad alrededor del mundo [1].

De acuerdo con el Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés) el incremento en la temperatura de la tierra entre el año 2030 y 2050 será de 1.5 °C. Debido a esto, es crucial tomar acciones para reducir las emisiones de contaminantes como los gases de efecto invernadero (CO₂, CH₄, NO_x y SO_x), los cuales afectan de manera negativa al medio ambiente. Este incremento en la temperatura tendrá un gran impacto en los paisajes, niveles del mar y afectará el desarrollo económico y social de los países alrededor del mundo [2,3].

Actualmente, el incremento de las emisiones de CO₂ es una amenaza importante para el medio ambiente y es uno de los temas de gran interés para los países con economías emergentes y los países desarrollados. El crecimiento económico acelerado provoca un excesivo uso de la energía, la cual proviene mayoritariamente del uso de combustibles fósiles, ocasionando una producción enorme de CO₂ y afectaciones al medio ambiente [4,5].

La Figura 1 muestra las principales fuentes de emisión de gases invernadero. Es posible observar que el CO₂ se ha incrementado aproximadamente un 80% durante el periodo comprendido entre 1970 y 2004 (de 21 a 38 GTon/año) y dichos niveles de emisión están proyectados a continuar incrementándose en las siguientes décadas debido a la demanda de energía asociada al crecimiento global de la población y al desarrollo económico e industrial.

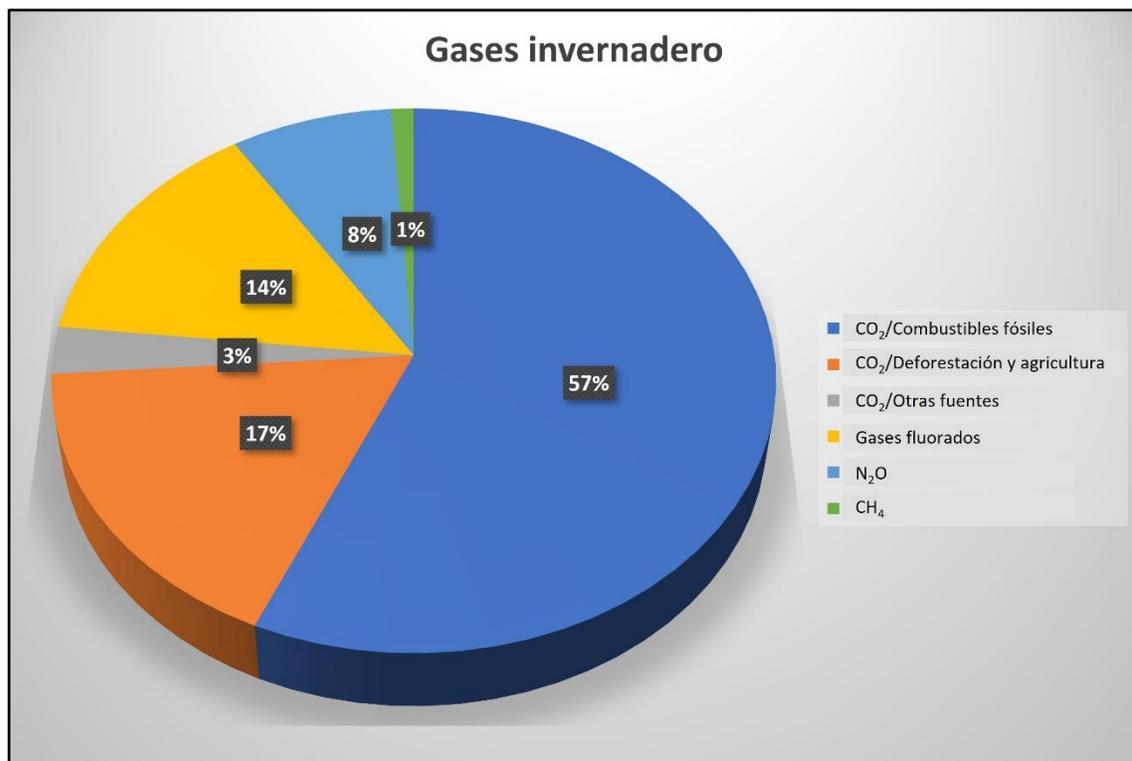


Figura 1. Principales fuentes de emisión de gases invernadero [6].

Entre las fuentes naturales para la producción de CO₂ se encuentran los volcanes, aguas termales, géiseres, petróleo, gas natural, organismos aeróbicos y fermentación de azúcar. Sin embargo, cerca de la mitad del CO₂ proviene de actividades antropogénicas y permanece en la atmósfera absorbiendo la luz infrarroja. De esta forma la energía queda atrapada cerca de la superficie de la

tierra, calentándola así como también a la zona más baja de la atmósfera conocida como tropósfera [6,7].

Los enfoques actuales para la mitigación de los gases de efecto invernadero están centrados en la implementación de impuestos a las emisiones de CO₂ en el sector correspondiente a la generación de energía y en la transición hacia el uso de fuentes de energía renovables. Sin embargo, debido a que la adaptación a estas últimas requiere más trabajo de investigación, la captura y conversión del CO₂ surge como una alternativa para mitigar los efectos en el cambio climático y en la búsqueda de nuevas fuentes de combustible [8,9].

Actualmente existen tres tecnologías empleadas únicamente para la captura de CO₂: precombustión, oxcombustión y postcombustión. En la tecnología de precombustión, el combustible es descarbonizado antes de la combustión. Esta tecnología es utilizada en plantas de carbón donde una corriente de oxígeno puro en la unidad de separación de aire. El oxígeno es mezclado con carbón pulverizado para formar "Sintegas", después se agrega vapor para convertir el CO a CO₂ e hidrógeno. Posteriormente el CO₂ es separado mediante un lavado físico dejando al H₂ como la fuente de energía.

En la tecnología de oxcombustión se quema el combustible con oxígeno puro. Luego de quemar el combustible y el oxígeno, los gases son recirculados en una unidad de quemado para incrementar la concentración de CO₂ mediante una combustión completa. Finalmente, el CO₂ es separado de la corriente de gases y almacenado.

La tercera tecnología es la de postcombustión, en este proceso el aire y el combustible se mezclan en el horno, lo cual produce gases de chimenea y calor. Dichos gases son enviados a la unidad de separación de cenizas y azufre. Posteriormente el CO₂ es removido por métodos de absorción y adsorción. La Figura 2 muestra los métodos y tecnologías de captura de CO₂ [10–12].

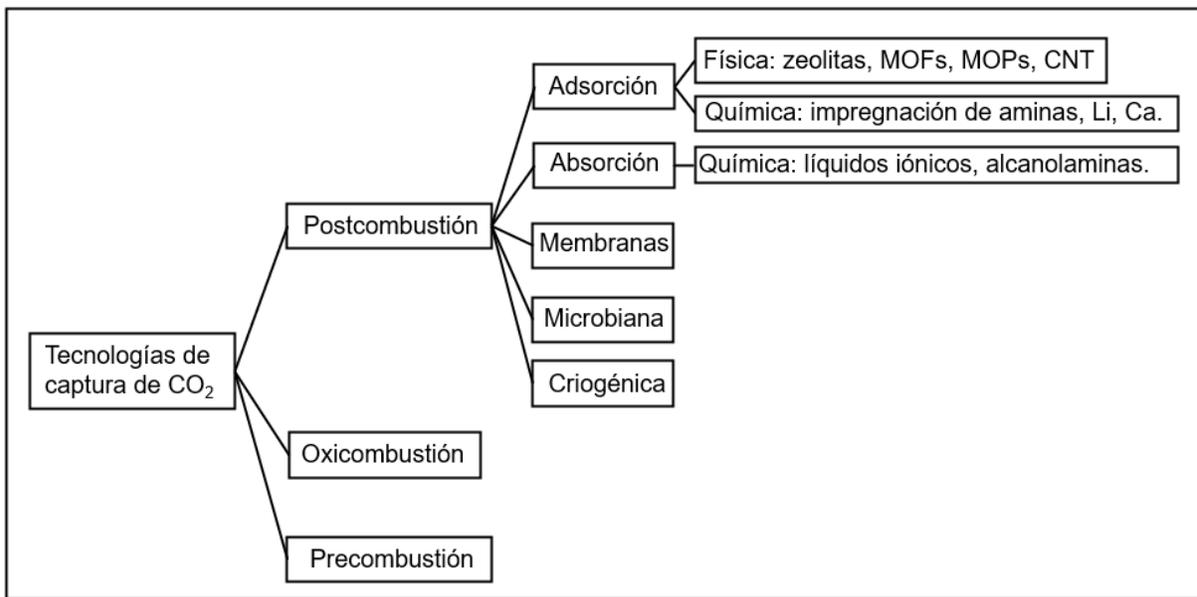


Figura 2. Tecnologías de captura de CO₂ [11].

Este trabajo estudió la captura y conversión de CO₂ empleando nanomateriales carbonosos derivados de Redes Metal-Orgánicas (MOFs, por sus siglas en inglés) debido a que aún no existe una tecnología que pueda desarrollar dicho trabajo de forma simultánea. Los MOFs, también conocidos como polímeros de coordinación porosos (PCPs, por sus siglas en inglés), se caracterizan por tener poros bien definidos cuyos diámetros se encuentran en un rango de 1-10 nm. Además, se caracterizan por tener estructuras cristalinas bien definidas, gran área superficial,

bajas densidades de hasta 0.4 g cm^{-3} , y por presentar la facilidad para ajustar su tamaño de poro y funcionalizar su superficie interna [13–17].

Sin embargo, debido a la inestabilidad de los enlaces entre los átomos metálicos y los ligandos orgánicos con la humedad, su aplicación práctica se encuentra limitada en algunos casos. Por otro lado, mediante un proceso de descomposición térmica de los MOFs es posible convertir dichos materiales en nanoestructuras porosas carbonosas más estables y con una mejor conductividad. Dichos nanomateriales conservan características como gran área superficial, mayor porosidad y la morfología de los materiales de partida [18–23].

Asimismo, la conversión de CO_2 a compuestos orgánicos de alto valor agregado como monóxido de carbono (CO), ácido fórmico (CH_2O_2), metanol (CH_3OH) y metano (CH_4), se puede realizar a través de las nanopartículas metálicas y óxidos metálicos generados durante la calcinación o pirólisis de los MOFs mediante reacciones de catálisis heterogénea, fotocatalisis y electrocatalisis [24–28].

El método de conversión para este trabajo se centró en el estudio de reacciones fotocatalíticas para la fotorreducción de CO_2 a combustibles solares como CO , CH_2O_2 , CH_3OH y CH_4 utilizando materiales nanocarbonosos derivados de MOFs. Esta técnica de conversión está fundamentada en el uso de materiales que son capaces de absorber la luz del sol (luz UV, visible, infrarroja) y de producir electrones (e^-) y huecos (h^+), durante un proceso de separación de cargas dentro del material. A los materiales utilizados durante el proceso de fotocatalisis se les denomina

fotocatalizadores y generalmente son semiconductores como óxidos metálicos, calcogenuros y diversos materiales carbonosos [29].

Como se observa en la Figura 3, en los ciclos fotocatalíticos, los fotones que inciden en los fotocatalizadores (1) promueven la excitación de los electrones desde el estado más alto de energía ocupado hasta el estado más bajo de energía desocupado, generando como resultado la separación de un electrón y un hueco (2). Los electrones que son promovidos al estado más bajo de energía desocupado participan en reacciones de reducción sobre las especies químicas que han sido fisisorbidas/quimisorbidas en el fotocatalizador (3), mientras que los huecos participan en reacciones de oxidación sobre otras especies químicas que pueden actuar como donadores de protones durante la reacción (3).

En el caso del ciclo fotocatalítico de la fotorreducción de CO_2 , los principales productos de las semirreacciones de oxidación y reducción, y algunos efectos de recombinación de portadores de carga (4) se muestran también en la Figura 3. Sin embargo, con el fin de obtener la máxima eficiencia en la semirreacción de reducción se debe controlar la semirreacción de oxidación para que no limite la generación de combustibles solares. El uso de agentes de sacrificio como aminas terciarias, alcoholes y algunos compuestos inorgánicos permiten minimizar la cantidad de huecos disponibles y generar una competencia en la semirreacción de oxidación [30].

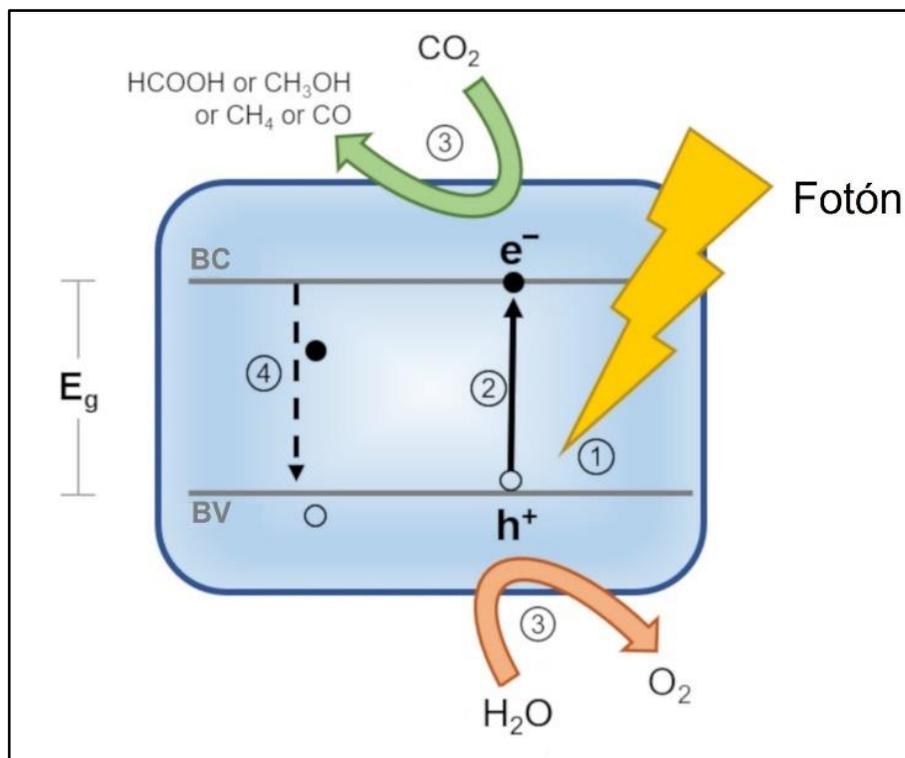


Figura 3. Ciclo fotocatalítico de una reacción de fotorreducción de CO_2 en un semiconductor empleando agua [31–33].

Asimismo, la mayoría de las reacciones de fotorreducción de CO_2 que utilizan H_2O como un agente oxidante producen combustibles solares en el orden de $\mu mol\ g^{-1}\ h^{-1}$ [32], por lo cual es necesario desarrollar investigaciones que permitan mejorar la eficiencia fotocatalítica.

En el presente trabajo se sintetizaron tres fotocatalizadores a partir de los óxidos metálicos producidos mediante la descomposición térmica de los MOFs monometálicos de Cu-BTC, Ni-BTC y Zn-BTC, los cuales fueron decorados con nanopartículas de oro con el objetivo de promover una mayor absorción de luz, y promover una mejor eficiencia en la fotorreducción de CO_2 a combustibles solares partir de H_2O . Por último, las propiedades ópticas de las nanopartículas de oro son

dependientes su tamaño, esta dependencia puede observarse en la Figura 4 la cual muestra la eficiencia de absorción de las nanopartículas de diferentes tamaños en función de la longitud de onda [34,35].

En general, la técnica de litografía proporciona nanopartículas con tamaños mayores a los 100 nm, mientras las técnicas coloidales proporcionan nanoestructuras con tamaños menores a los 100 nm. Además, aunque las estructuras plasmónicas de la plata y el aluminio presentan una mejor absorción de luz en las regiones del espectro entre 450-530 nm, se utilizaran nanopartículas de oro debido a su poca reactividad con otras especies químicas y a su capacidad de absorción en la zona visible del espectro electromagnético [36].

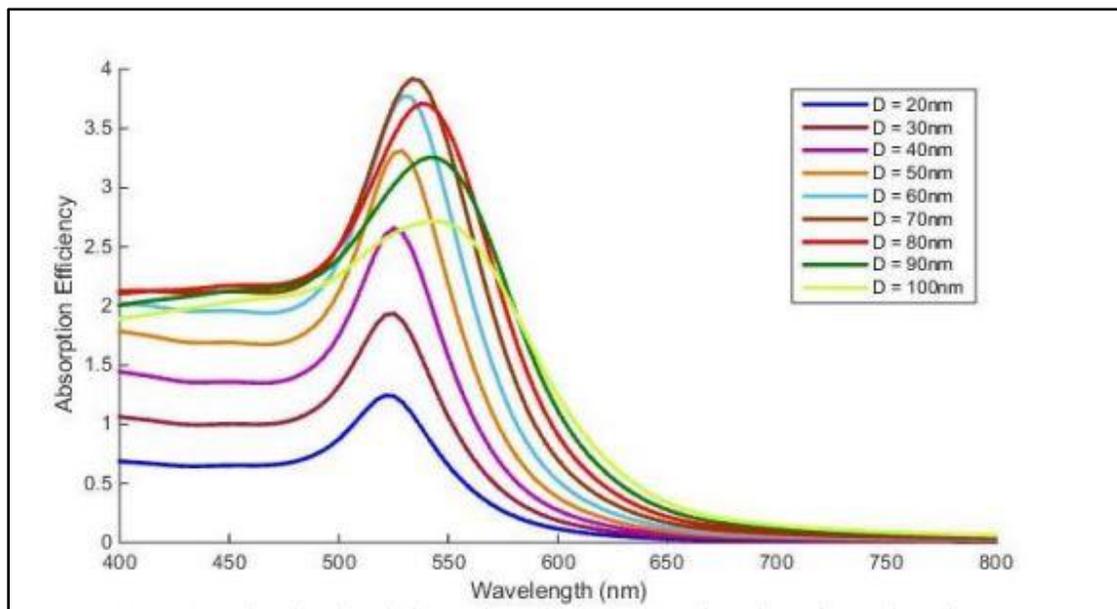


Figura 4. Eficiencia de absorción de las nanopartículas de oro con diferentes tamaños en función de la longitud de onda. Reimpresión con permiso de Creative Commons Attribution 3.0 licence. Version original en: A. R. Shafiq, A. Abdul Aziz, and B. Mehrdel, "Nanoparticle Optical Properties: Size Dependence of a Single Gold Spherical Nanoparticle," J. Phys. Conf. Ser., (2018), <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1083/1/012040> .

CAPITULO 2 ANTECEDENTES

En 2015, K. Khaletskaya *et al.* sintetizaron un nanocompuesto de nanopartículas de oro (GNP)/TiO₂ con aplicación en la fotorreducción de CO₂ a CH₄. Realizaron el depósito de las GNP mediante síntesis solvotermal del MOF NH₂-MIL-125 (Ti), posteriormente realizaron una pirólisis del material a 450 °C en atmósfera de O₂ para obtener el compuesto GNP/TiO₂.

Mediante un análisis por difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) compararon la estructura cristalina del material antes y después de la pirólisis. En el difractograma del compuesto GNP/NH₂-MIL-125 (Ti) observaron las reflexiones cristalográficas del MOF sin la presencia de los planos cristalográficos del Au (111) y (200), lo cual atribuyeron a la baja concentración de GNP.

Por otro lado, en el difractograma del compuesto GNP/TiO₂ observaron las reflexiones cristalográficas de la fase rutilo del TiO₂, sin la presencia de la estructura cristalina del MOF. Asimismo, atribuyeron la obtención de la fase rutilo debido a la conductividad térmica de las GNP presentes, las cuales incrementaron la temperatura en sitios específicos del compuesto.

Además, mediante un análisis de microscopía electrónica de transmisión de campo claro (BF-TEM, por sus siglas en inglés) observaron nanocristales de NH₂-MIL-125 (Ti) con un tamaño en un intervalo de 300-450 nm y GNP en la superficie de estos con un tamaño en un rango de 3-20 nm. Por otro lado, en el análisis de BF-TEM para el compuesto GNP/TiO₂ observaron la misma morfología cúbica y tamaño del compuesto de partida. Mediante un análisis de fisisorción de N₂

determinaron el área superficial de los compósitos GNP/NH₂-MIL-125 (Ti) y GNP/TiO₂ en 1212 m² g⁻¹ y 19.8 m² g⁻¹, respectivamente.

Las pruebas de fotorreducción fueron llevadas a cabo en un reactor fotocatalítico tipo batch a temperatura ambiente y presiones de 1.1 a 1.5 bar. Utilizaron 50 mg del fotocatalizador, una corriente de alimentación con una mezcla de gases 1.5% CO₂ y 0.6% de H₂O y una lámpara de 200W Hg/Xe (200-750 nm) por un periodo de 6 h. Obtuvieron como resultado que el compósito de GNP/TiO₂ produjo la mayor cantidad de CH₄ (62 ppm) después de 6 h, considerando dos ciclos de prueba, en comparación con TiO₂ (pirolizado a partir del MOF), P25 y Aurolita [37].

En 2016, H. Zhang *et al.* sintetizaron un compósito Fe@C núcleo-coraza derivado del MOF MIL-101 (Fe) con aplicación en la fotorreducción de CO₂ a compuestos orgánicos de valor agregado. Primeramente, pirolizaron el MOF a 500 °C en atmósfera de Ar para evitar la formación de grandes nanopartículas a altas temperaturas y posteriormente incrementaron la temperatura a 700 °C para obtener el compósito Fe@C.

Un análisis de XRD al MOF y a la estructura Fe@C les permitió confirmar la obtención de la estructura cristalina del MIL-101 (Fe) y la presencia de reflexiones gráficas de carbono y Fe metálico en la estructura núcleo-coraza. Mediante un análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) observaron una morfología octaédrica de los cristales del MIL-101 (Fe).

Además, a través de un análisis de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) y microscopía electrónica de

transmisión de barrido (STEM, por sus siglas en inglés) confirmaron la obtención de la estructura núcleo-coraza Fe@C y un diámetro promedio de las nanopartículas de Fe (NP Fe) de 9 nm, respectivamente.

Por último, determinaron el área superficial de la estructura Fe@C en $146.26 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ mediante un análisis de fisisorción de N_2 . Por otro lado, utilizaron NP Fe depositadas sobre nanotubos de carbono (CNT) y sobre SiO_2 para comparar el desempeño de las NP Fe, dentro y fuera de una matriz carbonosa y en la fotorreducción de CO_2 . A través de un análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) determinaron el tamaño de las NP Fe en un intervalo de 3-35 nm.

Asimismo, determinaron el área superficial en 72.12 y $121.35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, para los nanocompuestos NP Fe/CNT y NP Fe/ SiO_2 , respectivamente. Obtuvieron el % peso de NP Fe de los nanocompuestos de Fe@C, NP Fe/CNT y NP Fe/ SiO_2 en 61.95%, 18.9% y 21% mediante espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES, por sus siglas en inglés). Obtuvieron una excelente capacidad de absorción de luz ultravioleta, luz visible y radiación infrarroja mediante un análisis de espectroscopía UV-Vis-NIR.

Utilizaron un reactor fotocatalítico tipo batch, una corriente de alimentación H_2/CO_2 con una relación molar 1:1 y una lámpara 300W Xe para realizar las pruebas de fotorreducción de CO_2 . Determinaron una tasa de fotorreducción de CO_2 a CO de 26.12, 24.62 y 17.26 $\text{mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ para cada uno de los nanocompuestos Fe@C, NP Fe/CNT y NP Fe/ SiO_2 , respectivamente. Por último, determinaron las

selectividades para cada uno de los nanocompuestos: Fe@C 99.99% para CO con trazas de otros hidrocarburos; NP Fe/SiO₂, 95.17% para CO, 3.56% para CH₄ y 1.27% para otros hidrocarburos; NP Fe/CNT, 94.59 % para CO, 4.02% para CH₄ y 1.39 para otros hidrocarburos [38].

También en 2016, T. Wang *et al.* sintetizaron una estructura núcleo-coraza ZnO@Co₃O₄ a partir de un proceso de pirólisis y calcinación aplicados sobre el compuesto ZIF-8@ZIF-67, con aplicación en la fotorreducción de CO₂ a CH₄. Primeramente, sintetizaron el MOF ZIF-8 y posteriormente recubrieron el ZIF-8 con el MOF ZIF.67 mediante un método solvotermal para formar la estructura núcleo-coraza ZIF-8@ZIF-67. Este compuesto fue pirolizado a 400 °C en atmósfera de N₂ por 2 h y enseguida aplicaron un proceso de calcinación al mismo material en atmósfera de aire por 2 h para obtener ZnO@Co₃O₄.

A través de un análisis de XRD confirmaron la obtención de las estructuras cristalográficas del ZIF-67 y ZIF-8 y por medio de un análisis de SEM observaron la morfología de un dodecaedro rómbico para las nanopartículas de ZIF-8 con un tamaño aproximado de 350 nm. Asimismo, mediante un análisis de SEM observaron que el tamaño de las nanoestructuras se incrementó de 350 a 450 nm al incorporarse las nanopartículas de ZIF-67 en la superficie del ZIF-8. Posterior a la calcinación del compuesto realizaron un análisis de XRD donde observaron una mezcla de fases de ZnO en fase hexagonal (wurtzita) y Co₃O₄ en fase cúbica.

Además, mediante un análisis de HRTEM identificaron que las nanopartículas de Co₃O₄ con un tamaño aproximado de 25 nm se incorporaron a la superficie de

las nanoestructuras de ZnO, las cuales conservaron la morfología de un dodecaedro rómbico del ZIF-8. Posteriormente, mediante un análisis de fisisorción de nitrógeno determinaron el área superficial y el tamaño de poro del compuesto en $25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y 16.7 nm , respectivamente.

Evaluaron la fotorreducción de CO_2 utilizando un reactor fotocatalítico, 0.1 g de fotocatalizador, CO_2 en fase gas grado ultrapuro, 3 mL de agua desionizada y una lámpara de arco de Xe 300 W . Obtuvieron una producción de $0.99 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ de CH_4 , 66 veces más producción que utilizando ZnO comercial y 367 veces más que utilizando TiO_2 comercial (P25) como fotocatalizadores [39].

En 2018, K. Zhao *et al.* sintetizaron un fotocatalizador derivado de la pirólisis de Co-MOF74 a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de Ar con aplicación en la fotorreducción de CO_2 a CO. Primeramente, caracterizaron el material Co-MOF74 mediante un análisis de XRD donde identificaron las reflexiones de las familias de planos (100) y (300), características del Co-MOF74.

Además, a través de un análisis de SEM y fisisorción de N_2 determinaron la morfología tipo hojas en su material y un área superficial de $237.30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Por otro lado, caracterizaron el material pirolizado a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ mediante un análisis de difracción de electrones de área selecta (SAED, por sus siglas en inglés) con el cual determinaron las familias de planos cristalográficos (111) y (002) correspondientes a la presencia de cobalto metálico y grafeno en el material.

Asimismo, como parte de la caracterización estructural del material efectuaron un análisis de espectroscopía Raman y observaron señales correspondientes a los modos vibracionales “D” (presente en estructuras de carbón desordenadas) y “G” (presente en estructuras de carbón gráfico), determinaron una mayor intensidad para la banda G, una relación de intensidades I_D/I_G de 0.474 y la ausencia de señales de óxido metálico en la región de 400-600 cm^{-1} .

Posteriormente, realizaron las pruebas de fotorreducción de CO_2 utilizando 50 mg de fotocatalizador, CO_2 en fase gas grado ultrapuro, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ como material fotosensibilizador, una solución de acetonitrilo (MeCN, por sus siglas en inglés)/trietanolamina (TEOA, por sus siglas en inglés)/ H_2O en proporción volumétrica 3:1:1 y una lámpara de Xe 300 en un reactor Pyrex con tapa de cuarzo a 1 bar y 15 °C. Obtuvieron una producción de 1258.30 μL de CO después de 6 h de reacción, con una selectividad de 64.21% sobre la generación de H_2 en el sistema [40].

También en 2018, S. Wang *et al.* sintetizaron el compuesto $\text{ZnIn}_2\text{S}_4\text{-In}_2\text{O}_3$ derivado de la calcinación en aire a 500 °C del MOF In-MIL-68 y la incorporación de nanohojas de ZnIn_2S_4 (NS ZnIn_2S_4) sobre la superficie del MOF calcinado mediante una síntesis hidrotérmica sobre las estructuras calcinadas del MOF In-MIL-68, con el fin de ser utilizado en la fotorreducción de CO_2 a CO.

A través de un análisis de XRD confirmaron la obtención del MOF In-MIL-68 y mediante un análisis de SEM observaron una morfología de prisma hexagonal con una longitud aproximada de 10 μm . Después de realizar la calcinación del material,

realizaron un análisis de XRD y SAED para confirmar la obtención de la fase cúbica del In_2O_3 . Posteriormente, realizaron un análisis de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM, por sus siglas en inglés) con el que observaron que las estructuras calcinadas conservaron la morfología 1D del MOF In-MIL-68 y que los extremos de los microtubos estaban abiertos.

Mediante un análisis de TEM pudieron observar el interior hueco de los microtubos y que sus paredes se encontraban formadas por pequeños nanocristales interconectados. Después de incorporar las NS ZnIn_2S_4 , realizaron un análisis de DRX al compuesto e identificaron la presencia de la fase cúbica del In_2O_3 y la fase hexagonal del ZnIn_2S_4 .

Además, a través de un análisis de FESEM observaron la incorporación de las NS ZnIn_2S_4 sobre toda la superficie (interna/externa) de los microtubos del compuesto. Asimismo, mediante un análisis de HRTEM pudieron confirmar la heterounión entre el In_2O_3 y el ZnIn_2S_4 y determinar la distancia interplanar para la familia de planos (222) del In_2O_3 en 0.29 nm y la distancia interplanar para la familia de planos cristalográficos (102) del ZnIn_2S_4 en 0.32 nm.

Enseguida, evaluaron la fotoabsorción del compuesto utilizando un análisis de espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa. Determinaron que la absorción de luz visible del compuesto a una longitud de onda aproximada (λ) de 500 nm y posteriormente obtuvieron la brecha de energía (E_g) del compuesto en 2.39 eV utilizando una gráfica de Tauc. Por último, determinaron el área superficial del

compósito $\text{ZnIn}_2\text{S}_4\text{-In}_2\text{O}_3$ en $128 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a través de un análisis de fisisorción de nitrógeno.

Llevaron a cabo las pruebas de fotorreducción de CO_2 utilizando un reactor de vidrio con 80 mL de capacidad, 4 mg del fotocatalizador, 15 mg del fotosensibilizador de Ru, una mezcla de MeCN/TEOA/ H_2O , una lámpara de Xe 300W y CO_2 grado ultrapuro en fase gas. Como resultado obtuvieron una producción de CO de $3075 \mu\text{mol}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ y una buena estabilidad del fotocatalizador después de 5 ciclos de uso [41].

En 2019, Y. Xu *et al.* sintetizaron el fotocatalizador $\text{Co}_{1.11}\text{Te}_2 \subset \text{C}$ partir de la pirólisis del MOF ZIF-67 en atmósfera de Ar y Te a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ con aplicación en la fotorreducción de CO_2 a CO. Primeramente, confirmaron la obtención del ZIF-67 mediante un análisis de XRD y su comparación con trabajos previos.

Asimismo, evaluaron la morfología de dicho material mediante un análisis de SEM y obtuvieron una morfología cúbica con una distribución de tamaños en un rango de 200-300 nm. Posteriormente, realizaron una caracterización estructural mediante un análisis de XRD al material pirolizado. Determinaron que las señales en el patrón de difracción coincidieron con la ficha JCPDS No. 89-4061 de la fase hexagonal del CoTe.

Además, mediante un análisis de SEM y fisisorción de nitrógeno observaron que el fotocatalizador $\text{Co}_{1.11}\text{Te}_2 \subset \text{C}$ conservó la morfología cúbica del ZIF-67, con mayor presencia de irregularidades en su superficie y con un área superficial de $107 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Evaluaron la microestructura y la morfología a través de un análisis de TEM y

determinaron un espesor de 4 nm para la capa de carbón sobre el $\text{Co}_{1.11}\text{Te}_2$ y una distancia interplanar de 0.28 nm en la familia de planos (101).

A través de un análisis de espectroscopía Raman observaron los modos vibracionales D y G, atribuidos a la presencia de estructuras carbonosas desordenadas y gráficas en el fotocatalizador y sugirieron con base en la relación de las intensidades de estas bandas ($I_D/I_G = 1.06$) la existencia de defectos y estructuras de carbón desordenadas en el fotocatalizador. Por último, determinaron una proporción elemental de 1.11:2.01 entre Co y Te mediante un análisis de ICP-OES.

Para las pruebas de fotorreducción de CO_2 utilizaron 1 mg de fotocatalizador, 5 mg de fotosensibilizador $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$, CO_2 en fase gas grado ultra puro, una solución MeCN/TEOA/ H_2O y una lámpara LED de 200W. Obtuvieron una producción de CO de $1.14 \times 10^4 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ y una selectividad de 73.4% sobre la producción de H_2 [42].

También en 2019, S. Yan *et al.* sintetizaron microesferas tipo flor de ZnMn_2O_4 a partir de la calcinación en una mufla a diferentes temperaturas (350 °C, 450 °C, 550 °C y 650 °C) por 120 min del MOF ZnMn_2 -ptcda con aplicación en la fotorreducción de CO_2 a CO. Como un método de comparación sintetizaron nanopartículas de ZnMn_2O_4 (NP ZnMn_2O_4) por método del estado sólido calcinando una mezcla de acetato de manganeso y óxido de zinc el material a 800 °C por 2 h.

Caracterizaron ambos óxidos metálicos mediante un análisis de XRD y observaron que las señales de reflexión en ambos patrones de difracción coincidían,

pero las reflexiones presentes en el patrón de difracción de los óxidos metálicos derivados de MOF se volvían más delgadas e intensas al incrementar la temperatura, lo cual atribuyeron a la mejora en la cristalinidad y el crecimiento de los cristales ocasionado por el incremento de temperatura.

Asimismo, mediante un análisis de SEM observaron que las microesferas tipo flor del MOF $ZnMn_2$ -ptcda estaban formadas a partir de nanoplatos con una longitud de 5-6 μm y un espesor menor a 100 nm. Además, determinaron que estas estructuras conservan la morfología después del proceso de calcinación mostrando solamente una ligera curvatura en los nanoplatos ocasionado por el incremento en la temperatura. Posteriormente, realizaron un análisis de TEM y observaron que los nanoplatos estaban formados por nanopartículas con un tamaño promedio de 10 nm y que dicho tamaño fue incrementado a 20 nm y 40 nm para las temperaturas de calcinación de 450 y 550 °C, respectivamente.

Por otro lado, mediante otro análisis de TEM, determinaron que las NP $ZnMn_2O_4$ estaban compuestas de partículas con tamaños en un intervalo de 50 a 500 nm. A través de un análisis de fisisorción de nitrógeno determinaron el área superficial y el tamaño de poro para ambos materiales. Obtuvieron un área superficial de 24.7, 45.8, 109.1 y 8.4 $m^2 g^{-1}$ para las microesferas tipo flor de $ZnMn_2O_4$ calcinadas a 350, 450, 550 y 650 °C, respectivamente. Mientras para las NP $ZnMn_2O_4$ determinaron un área superficial de 2.7 $m^2 g^{-1}$, lo cual les permitió inferir una pobre habilidad de adsorción del material y falta de porosidad en su estructura.

Por último, el análisis de fisisorción de nitrógeno les permitió determinar mesoporosidad en las microesferas tipo flor de ZnMn_2O_4 calcinadas a 450 y 550 °C, con un tamaño de poro aproximado de 10 nm.

Con el fin de obtener la E_g para las NP ZnMn_2O_4 y las microesferas tipo flor de ZnMn_2O_4 realizaron un análisis de reflectancia difusa utilizando un equipo UV-Vis-NIR. Utilizaron los datos de reflectancia difusa y elaboraron una gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ vs E_g donde observaron que todas las muestras absorbieron a una λ de 400 nm y estimaron la E_g para las NP ZnMn_2O_4 en 2.12 eV.

Por otro lado, observaron un cambio de absorción hacia el azul para las microesferas tipo flor de ZnMn_2O_4 y estimaron su E_g en 2.60 eV. Ellos observaron que las E_g fueron mayores que las reportadas en trabajos anteriores y lo atribuyeron a los efectos de confinamiento cuántico dado que sus nanoestructuras exhibieron un tamaño de partícula menor a los reportados en trabajos anteriores, lo cual se reflejó en el incremento de la E_g .

Para las pruebas de fotorreducción de CO_2 utilizaron un reactor de vidrio marca Pyrex de 385 mL, 100 mg de fotocatalizador, 1 mL de agua desionizada, CO_2 en fase gas grado ultrapuro (99.99%) y una lámpara de arco de Xe 500W. Después de 8 h de irradiación obtuvieron como resultado una producción de CO de 23.99×10^{-6} mol g^{-1} h^{-1} utilizando como fotocatalizador las microesferas tipo flor de ZnMn_2O_4 calcinadas a 450 °C y un valor de 11.84×10^{-6} mol g^{-1} h^{-1} empleando como fotocatalizador las NP ZnMn_2O_4 [43].

En 2020, J. Ren *et al.* sintetizaron nanohojas de Co_3O_4 (NS Co_3O_4) para su aplicación en la fotorreducción de CO_2 a CO . La síntesis del material la realizaron a partir de la calcinación del MOF ZIF-67 por 2 h en atmósfera de aire. Primeramente, para confirmar la obtención de las nanohojas del MOF ZIF-67 realizaron un análisis por espectroscopía de resonancia magnética de protón ($^1\text{H-NMR}$), con este análisis descartaron las señales provenientes de los precursores utilizados.

Además, realizaron un análisis de XRD, con el cual indexaron las reflexiones obtenidas en el patrón de difracción con la ficha del Co_3O_4 en fase cúbica. Enseguida, realizaron un análisis de SEM a las NS Co_3O_4 , en dicho análisis observaron que la morfología de las nanohojas se conservó después del proceso de calcinación. Asimismo, mediante un análisis de TEM determinaron que las NS Co_3O_4 estaban formadas a partir de nanopartículas con un tamaño en un intervalo de 10-20 nm.

Determinaron el área superficial del fotocatalizador en $24.96 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ mediante un análisis de fisisorción de nitrógeno. Posteriormente, evaluaron el desempeño del fotocatalizador en la fotorreducción de CO_2 a CO . Utilizaron un reactor fotocatalítico de cuarzo a $15 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm, 20 mg de fotocatalizador, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como fotosensibilizador, una mezcla de $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}/\text{TEOA}$, CO_2 en fase gas grado ultrapuro y una lámpara de Xe 300 W. Como resultado obtuvieron una producción de CO de $39.70 \text{ } \mu\text{mol h}^{-1}$, el cual fue un valor mayor en comparación con nanopartículas de Co_3O_4 ($32.40 \text{ } \mu\text{mol h}^{-1}$) y Co_3O_4 comercial ($23.07 \text{ } \mu\text{mol h}^{-1}$) [44].

Asimismo, en 2020, M. Li *et al.* sintetizaron el fotocatalizador polidopamina (PDA)/ZnO/Co₃O₄ a partir de un proceso de calcinación de un MOF bimetalico Zn/Co y con aplicación en la fotorreducción de CO₂ a CO. Primeramente, sintetizaron el MOF bimetalico Zn/CO con diferentes proporciones Zn/Co. Luego calcinaron los MOF bimetalicos a 400 °C por 2 h en atmósfera de aire y por último añadieron la PDA mediante un método de impregnación física durante 6 h.

Primeramente, realizaron una caracterización estructural mediante un análisis de XRD. Observaron diferentes reflexiones cristalográficas en el patrón de difracción de las nanopartículas calcinadas, las cuales identificaron como señales de difracción de ZnO en fase hexagonal y Co₃O₄ en fase cúbica. Mediante un análisis de SEM observaron una morfología tipo dodecaedro rómbico para el MOF bimetalico Zn/Co, antes y después de la calcinación. Asimismo, a través de un análisis de TEM observaron que después de la calcinación el fotocatalizador ZnO/Co₃O₄ exhibe una estructura hueca, la cual se mantiene después de la impregnación con PDA.

Posteriormente, mediante un análisis de HRTEM pudieron confirmar la formación de heterouniones p-n entre el Co₃O₄ y el ZnO dentro de las nanopartículas calcinadas. Así como también, la formación de una película delgada de PDA de aproximadamente 0.5 nm de espesor sobre las nanopartículas calcinadas. El área superficial del fotocatalizador la determinaron en 76 m² g⁻¹ mediante fisisorción de nitrógeno.

Las pruebas fotocatalíticas de fotorreducción de CO₂ las llevaron a cabo en un reactor de vidrio y bajo irradiación UV-Vis. Utilizaron 100 mg de fotocatalizador, una solución de *N,N*-dimetilformamida (DMF) y H₂O, CO₂ en fase gas grado ultrapuro y una lámpara de Xe 300 W. Obtuvieron una producción de 537.5 μmol g⁻¹ h⁻¹ de CO y una selectividad de 97.7% sobre la producción de H₂ [45].

En 2021. J. Tan *et al.* sintetizaron un compuesto de MnS/In₂S₃ mediante la sulfuración a 180 °C por 3 h en un reactor autoclave del MOF MIL-68(In) impregnado con iones de Mn²⁺, para su aplicación en la fotorreducción de CO₂ a CO.

A través de un análisis de SEM observaron la morfología tipo barra del MOF MIL-68(In), con una longitud de 4 μm y un diámetro de 300 nm. Un análisis de XRD y HR-TEM, les permitió determinar que su compuesto estaba formado con dos tipos de nanocristales de γ-MnS y β-In₂S₃, y que las distancias interplanares de los nanocristales corresponden a las asignadas para ambas fases, respectivamente. Además, realizaron un análisis de sus propiedades optoelectrónicas y determinaron la energía de banda prohibida del MnS y el In₂S₃ en 2.68 y 2.15 eV, de forma respectiva.

Asimismo, mediante un análisis Mott-Shottky confirmaron al MnS como semiconductor tipo p y al In₂S₃ como semiconductor tipo n, y determinaron el mínimo de la banda de conducción (In₂S₃, -0.42 eV), y el máximo de la banda de valencia (MnS, 1.52 eV) empleando el potencial de banda plana. Adicionalmente, mediante un análisis de fotoelectrones por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) confirmaron la unión p-n entre MnS y In₂S₃, dado que observaron los cambios en las energías

de enlace de los átomos de S e In, asociados a los cambios en la densidad electrónica de cada elemento, y derivados de la transferencia de electrones en la heterounión p-n.

Para las pruebas fotocatalíticas utilizaron 5 mg del fotocatalizador, 9 mL de acetonitrilo, 1 mL de TEOA, un reactor de vidrio Pyrex, y una lámpara de 300 W de Xe. Como resultado de las pruebas de fotorreducción de CO₂ obtuvieron una tasa de producción de 58 μmol g⁻¹ h⁻¹, hasta cuatro veces que la producción de CO individual de cada semiconductor [46].

Por último, en 2022 Y.-N. Gong *et al.*, sintetizaron un fotocatalizador basado en g-C₃N₄ incrustado con átomos de cobalto (X-Co-C₃N₄) para su aplicación en la fotorreducción de CO₂ a CO. Para la síntesis del fotocatalizador utilizaron un MOF de Co y urea, calcinando los materiales a 550 °C por 4 h en atmósfera de aire.

Mediante un análisis de XRD determinaron la obtención del g-C₃N₄ sin observar patrones de difracción de Co. Asimismo, con un análisis de energía dispersiva de rayos X, (EDS, por sus siglas en inglés) y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS, por sus siglas en inglés) observaron y determinaron la distribución homogénea de los átomos de Co y el contenido de cobalto en la muestra, respectivamente. Además, a través de un análisis por campo oscuro de alto ángulo (HAADF-STEM, por sus siglas en inglés), TEM, y XPS determinaron una morfología de láminas ultradelgadas y la presencia de átomos de Co sobre las mismas.

Asimismo, evaluaron el área superficial de su fotocatalizador mediante un análisis de fisorción de N₂ y un análisis BET, la cual determinaron en 90.2 m² g⁻¹ con una distribución de poros 2 a 6 nm. Adicionalmente, evaluaron sus propiedades optoelectrónicas mediante un análisis de UV-Vis, con el cual estimaron el valor de energía de banda prohibida en 2.83 eV.

Además, mediante un análisis Mott-Schottky determinaron la naturaleza del semiconductor como tipo n, el potencial de banda plana en -0.93 eV, y las posiciones de la banda de conducción y de valencia. Para las pruebas de fotorreducción, utilizaron 2 mg de fotocatalizador, 4 mL de una mezcla 3:1% V/V de MeCN/H₂O y 15 mg de 2,2'-bipiridina, CO₂, un tubo de cuarzo, y una lámpara de Xe de 300 W con filtro de 420 nm. Obtuvieron como resultado una tasa de fotorreducción de CO₂ a CO de 394.4 μmol g⁻¹ h⁻¹, la cual fue 80 veces mayor que la del g-C₃N₄ puro (4.9 μmol g⁻¹ h⁻¹) [47].

2.1 ANÁLISIS CRÍTICO DE LA LITERATURA

A través del estudio y análisis de la literatura, se puede concluir que la aplicación de materiales carbonosos derivados de MOFs como fotocatalizadores en la fotorreducción de CO₂ a combustibles solares es un tema en desarrollo y de gran interés. Además, es posible realizar una clasificación de estos fotocatalizadores como matrices carbonosas embebidas con nanopartículas metálicas, óxidos metálicos, y calcogenuros con aplicación en adsorción y fotoconversión de CO₂ a través de un mecanismo de fotosíntesis artificial.

Estas nanoestructuras semiconductoras presentan ciertas ventajas sobre los fotocatalizadores tradicionales: su síntesis se puede llevar a cabo mediante técnicas

suaves empleando ligandos orgánicos y sales metálicas, pueden conservar la morfología del MOF de partida después de un proceso de descomposición térmica, la mayoría presentan mesoporosidad permitiendo una fácil difusión a los sitios activos del material, es posible mejorar la adsorción de materiales funcionalizando su superficie, y su desempeño fotocatalítico se puede mejorar cuando se unen con otros fotocatalizadores o mediante el empleo de fotosensibilizadores o precursores donadores de electrones.

Aunque existe una gran diversidad de fotocatalizadores comerciales y sintetizados en el laboratorio como TiO_2 , ZnO , NaTaO_3 , SrTiO_3 , Zn_2GaO_4 que han sido empleados en la fotorreducción de CO_2 con agua, la mayoría son sintetizados empleando métodos de síntesis costosos, exhiben baja área superficial y presentan tasas de fotorreducción en el orden de $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$. La Tabla 1 y la Tabla 2 muestran algunos fotocatalizadores comerciales y derivados carbonosos de MOFs, donde se puede observar y comparar el orden de producción de la tasa de fotorreducción de CO_2 de estos fotocatalizadores en los últimos años.

Tabla 1. Fotocatalizadores investigados en la fotorreducción de CO₂.

Año	Fotocatalizador	Cocatalizador	Productos	Producción μmol g ⁻¹ h ⁻¹	Referencia
2010	Zn ₂ GeO ₄	Pt/RuO ₂	CH ₄	0.025	[48]
2011	nanotubos TiO ₂	Pt	CH ₄	0.0057	[49]
2012	nanohojas de TiO ₂ y nanohojas de grafeno	-	CH ₄	1.14	[50]
			CO	8.91	
2013	SrTiO ₃	Au	CH ₄	0.28	[51]
			CO	0.35	
2013	NaNbO ₃	Pt	CH ₄	5.31	[52]
2014	TiO ₂	NaOH	CH ₄	8.77	[53]
2015	NaTaO ₃	Au	CH ₄	0.036	[54]
			CO	0.17	
2018	LaCoO ₃	Ru(bpy) ₃ ²⁺	CO	44.2	[55]
2018	CsPbBr ₃ QDs/g- C ₃ N ₄	-	CO	1.19	[56]
2019	Au@CdS	Ru(bpy) ₃ ²⁺	CO	3758	[57]
2019	NiCo ₂ O ₄	Ru(bpy) ₃ ²⁺	CO	3850	[58]
2020	BiOI/O ₃	-	CO	17.33	[59]
2021	B ₄ Ti ₃ O ₁₂	-	CO	15.1	[60]
2022	BiO _{2-x} @Bi ₂ MoO ₆	-	CO	16.36	[61]

Tabla 2. Derivados carbonosos de MOF aplicados en la fotorreducción de CO₂.

Año	Fotocatalizador	Tratamiento térmico	T/ °C	Atmósfera	Área superficial/ m ² g ⁻¹	Estado	Producción / μmol g ⁻¹ h ⁻¹	Producto	Referencia
2015	GNP/TiO ₂	Pirólisis	450	O ₂	19.8	Óxido	335.8	CH ₄	[37]
2016	Fe@C	Pirólisis	500	Ar	146.3	Metálico	26120.0	CO	[38]
2016	ZnO@Co ₃ O ₄	Pirólisis/Calcinación	400	N ₂ /Aire	25	Óxido	1.0	CH ₄	[39]
2018	PMMCoCC-1200	Pirólisis	1200	Ar	237.3	Metálico	170.7	CO	[40]
2018	ZnIn ₂ S ₄ -In ₂ O ₃	Calcinación	500	Aire	128	Óxido	3075.0	CO	[41]
2018	nanoesferas ZnO/NiO	Calcinación	500	Aire	69	Óxido	1.8	CH ₃ OH	[62]
2018	MgO/TiO ₂	Pirólisis	500	Ar	52	Óxido	13.5	CO	[63]
2018	C-Cu _{2-x} S@g-C ₃ N ₄	Pirólisis	700	N ₂	95.1	Calcogenuro	88.5	CO	[64]
2018	ZnCo@C	Pirólisis	700	N ₂	85	Metálico	11000.0	CO	[65]
2019	Ni@GC	Pirólisis	600	N ₂	171	Metálico	9000.0	CO	[66]
2019	nanohojas Co ₃ O ₄	Calcinación	350	Aire	76.1	Óxido	4.52	CO	[67]
2019	Co _{1.11} Te ₂ @ C	Pirólisis	700	Ar y Te	107	Calcogenuro	11400.0	CO	[42]
2019	ZnMn ₂ O ₄	Calcinación	450	Aire	45.8	Óxido	24.0	CO	[43]
2020	nanohojas Co ₃ O ₄	Calcinación	400	Aire	24.96	Óxido	1985.0	CO	[44]
2020	PDA ₁₅ /ZnO/Co ₃ O ₄	Calcinación	400	Aire	76	Óxido	537.5	CO	[45]
2021	MnS/In ₂ S ₃	Sin tratamiento	180	-	-	Calcogenuro	58	CO	[46]
2022	Co/g-C ₃ N ₄	Calcinación	550	Aire	90.2	Metálico	394.4	CO	[47]

Asimismo, en la Tabla 2 se puede observar que la mayoría de los trabajos existentes están enfocados en la producción de CO, dejando de lado otros productos como HCOOH, CH₃OH o CH₄. Además, se puede apreciar que el valor de la tasa de producción es más alto en las nanopartículas metálicas incrustadas en matriz carbonosa en comparación con las nanopartículas de óxidos metálicos y calcogenuros.

Por otro lado, en la Tabla 3, se muestran algunos parámetros experimentales utilizados en los reactores fotocatalíticos, se puede observar que aproximadamente el 50% de estos antecedentes requieren el uso de fotosensibilizadores como el [Ru(bpy)₃]²⁺ en conjunto con solventes (MeCN, DMF) y agentes de sacrificio como la TEOA, lo cual encarece el diseño experimental.

Por lo cual en este trabajo se propuso trabajar con nanopartículas de óxidos metálicos incrustados en estructuras carbonosas derivadas de organometálicos tipo MOFs para la fotorreducción de CO₂ comparando el efecto de la presencia de nanopartículas de oro en la producción de compuestos orgánicos de valor agregado tales como HCOOH o CO en un medio acuoso.

Por otro lado, la adición de las nanopartículas de oro permitirá incrementar la absorción de fotones de luz e incrementar la cantidad de electrones disponibles en la superficie de las estructuras carbonosas para llevar a cabo los procesos de fotorreducción de CO₂ a compuestos orgánicos de valor agregado.

Además, se propone una metodología de química suave para la síntesis de los MOFs a través del método de coprecipitación a temperatura y presión ambiente, dado que en la mayoría de los reportes la preparación de los MOFs se realiza por el método solvotermal donde utilizan temperaturas cercanas a los 200 °C, tiempos

de síntesis mayores a 12 h para realizar la síntesis de los materiales y por último tratamientos térmicos mayores a 2 h con temperaturas superiores a los 500 °C y en atmósferas especiales.

Tabla 3. Condiciones de operación en reactores fotocatalíticos que utilizan materiales carbonosos derivados de MOFs.

Reactor	Foto-catalizador /mg	Foto-sensibilizador /mg	Solvente	Reactivos	Condiciones del reactor	Fuente de luz	Producto	Referencia
Batch/ Cuarzo/ 26 mL	50	-	-	CO ₂ / H ₂ O _(g)	-	Lámpara 200 W Hg/Xe (200-750 nm)	CH ₄	[37]
Batch/ 350 mL	60	-	-	CO ₂ / H ₂ O	0.7 atm 25 °C	Lámpara 300 W Xe	CO	[38]
-	100	-	-	CO ₂ / H ₂ O	-	Lámpara 300 W Xe	CH ₄	[39]
Batch/ Pyrex/ 300 mL	50	10	MeCN/ TEOA/ H ₂ O	CO ₂ / H ₂ O	1 bar 15 °C	Lámpara 300 W Xe	CO	[40]
Batch/ Pyrex/ 80 mL	4	15	MeCN/ TEOA/ H ₂ O	CO ₂ / H ₂ O	-	Lámpara 300 W Xe	CO	[41]
Batch/ Cuarzo/ 55 mL	1	5	MeCN/ TEOA/ H ₂ O	CO ₂ / H ₂ O	-	Lámpara LED BLANCA 200 W	CO	[42]
Batch/ Pyrex/ 385 mL	100	-	-	CO ₂ / H ₂ O	-	Lámpara 500 W Xe	CO	[43]
Batch/ Cuarzo	20	20	MeCN/ TEOA/ H ₂ O	CO ₂ / H ₂ O	1 atm 15 °C	Lámpara 300 W Xe	CO	[44]
Batch/ Pyrex/ 80 mL	100	-	DMF/ H ₂ O	CO ₂ / H ₂ O	-	Lámpara 300 W Xe	CO	[45]

2.2 APORTACIÓN CIENTÍFICA

Nanoestructuras a base de carbono a partir de organometálicos tipo MOFs para fines ambientales y catalíticos.

2.3 HIPÓTESIS

Las nanoestructuras carbonizadas derivadas de organometálicos tipo MOFs en conjunto con sus óxidos metálicos y decoradas con oro son capaces de ser aplicadas en la adsorción y fotorreducción de CO₂ a compuestos orgánicos de valor agregado como HCOOH o CO empleando H₂O y CO₂.

2.4 OBJETIVOS Y METAS

2.4.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar las nanoestructuras carbonizadas derivadas de organometálicos tipo MOFs decoradas con oro, determinar su capacidad de fotorreducción de CO₂ y como resultado proponer métodos originales en la conversión eficiente de CO₂.

2.4.2 Objetivos específicos

- ❖ Sintetizar estructuras organometálicas tipo MOFs basadas en Zn-BTC, Cu-BTC y Ni-BTC.
- ❖ Caracterizar las estructuras organometálicas tipo MOFs mediante XRD, Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés), FE-SEM, Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS, por sus siglas en inglés) y Fisorción de N₂.
- ❖ Calcinar las estructuras organometálicas tipo MOFs.

- ❖ Caracterizar las nanoestructuras carbonosas derivadas de MOFs mediante XRD, SEM, y Fisisorción de N₂.
- ❖ Decorar con nanopartículas de oro de forma *In situ* las nanoestructuras carbonosas derivadas de MOFs a través del método de Turkevich.
- ❖ Caracterizar las nanoestructuras carbonosas derivadas de MOFs decoradas con oro mediante SEM, EDS, ICP-OES, espectroscopía de fotoluminiscencia (PL, por sus siglas en inglés), Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), y DRS.
- ❖ Realizar las pruebas de fotorreducción de CO₂ y determinar la tasa de producción de compuestos orgánicos y la reciclabilidad del fotocatalizador.

2.4.3 Metas académicas

- ❖ Desarrollar conocimientos de actualidad en el campo de la química de los materiales.
- ❖ Adquirir conocimientos en el campo de la captura y conversión de CO₂ con el uso de nanoestructuras carbonosas derivadas de MOFs.
- ❖ Desarrollar nuevos materiales para la solución de problemas medioambientales.
- ❖ Publicar artículos en revistas indexadas
- ❖ Obtener el grado de Doctor en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales.

CAPITULO 3 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

3.1 Síntesis de los MOFs

Se sintetizaron los siguientes MOFs: Zn-BTC, Cu-BTC y Ni-BTC. Cada MOF fue sintetizado mediante la técnica de coprecipitación. Para dicha síntesis se utilizó una sal metálica de Zn, Ni y Cu, y el ácido trimésico (BTC) como ligando orgánico. Primeramente, se preparó cada una de las soluciones salinas con una concentración 0.25 M utilizando agua destilada y las siguientes sales: nitrato de níquel (II) hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Alfa Aesar, 98%), nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich, 98%) y nitrato de cobre (II) trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich, 99-104%). Posteriormente, se preparó una solución de ácido trimésico (Sigma-Aldrich, 95%) en etanol absoluto (CTR, 99.90%) con una concentración 0.17 M.

El siguiente paso consistió en colocar 20 mL de una solución salina en un vaso de precipitado, aplicando agitación magnética a 400 rpm utilizando una plancha de calentamiento. Enseguida, se adicionaron 20 mL de la solución del ligando orgánico lentamente gota a gota utilizando una pipeta serológica. Al terminar de adicionar el ácido trimésico se registró el pH de cada solución. La formación del MOF se realizó adicionando gota a gota una solución de NaOH con una concentración 0.5 M hasta llegar a un pH aproximado y formar una fase dispersa no soluble en el vaso de precipitado. Este paso se realizó para cada una de las sales metálicas mencionadas en este procedimiento.

Posteriormente, cada una de dichas suspensiones se guardaron y dejaron reposar por un periodo de 24 h para promover la sedimentación de los sólidos.

Como resultado se obtuvo un sólido color azul, blanco y verde para las sales de cobre, zinc y níquel, respectivamente. Estos sólidos se filtraron utilizando un papel filtro (Whatman, #40) y un embudo de filtración rápida. Luego, se lavaron con agua y etanol, y se dejaron secar a temperatura ambiente durante 24 h. Por último, cada uno de estos sólidos fueron molidos en un mortero de ágata y guardados para su posterior caracterización.

3.2 Caracterización de los MOFs

Cada uno de los MOFs sintetizados en este trabajo han sido caracterizados mediante las siguientes técnicas: XRD, utilizando un difractómetro de polvos Bruker D2 Phaser con radiación Cu K α (1.5405 Å) con ángulos de Bragg en un rango de 5 a 90 en 2 θ ; FTIR, utilizando un equipo Perkin Elmer Spectrum Two utilizando KBr como referencia y midiendo en un rango de 4000 a 500 cm $^{-1}$; FE-SEM, mediante un microscopio JEOL JSM-67017 operado a 3 kV; Análisis de área superficial y de distribución de tamaño de poro mediante el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) y Barret-Joyner-Halenda (BJH), respectivamente, a través de un análisis de Fisisorción de N $_2$, utilizando un equipo Belsorp II mini (BelJapan); DRS, utilizando un espectrofotómetro UV-Vis NIR Cary 5000 acoplado con una esfera de integración para reflectancia difusa.

3.3 Descomposición térmica de los MOFs

Posteriormente, cada uno de los MOFs fueron calcinados en una mufla utilizando atmósfera de aire a una temperatura de 600 °C, para promover la formación de los óxidos metálicos incrustados en una matriz carbonosa y denominados de la siguiente forma: CuO@C, NiO@C y ZnO@C. Cada uno de estos

materiales fue molido después de la carbonización y guardado para su posterior caracterización y decoración con oro.

3.4 Caracterización de los compuestos carbonosos derivados de MOF

Cada una de las matrices carbonosas incrustadas con óxidos metálicos sintetizadas en este trabajo han sido caracterizadas mediante las siguientes técnicas de caracterización y equipos: XRD, utilizando un difractómetro de polvos Bruker D2 Phaser con radiación $\text{Cu K}\alpha$ (1.5405 Å) con ángulos de Bragg en 2θ en un rango de 5° a 90° ; SEM, mediante un microscopio JEOL 6490LV operado a 20 kV; Análisis de área superficial y de distribución de tamaño de poro mediante el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) y Barret-Joyner-Halenda (BJH), respectivamente, a través de un análisis de Fisisorción de nitrógeno, utilizando un equipo Belsorp II mini (BelJapan); DRS, utilizando un espectrofotómetro UV-Vis NIR Cary 5000 acoplado con una esfera de integración para reflectancia difusa. La caracterización fotoelectroquímica se llevó a cabo empleando un potenciostato AUTOLAB PGSTAT302 N y una celda electroquímica de tres electrodos. Se preparó un electrodo de trabajo empleando el material NiO@C , se utilizó Pt como contraelectrodo y un electrodo de Ag/AgCl 3 M KCl como electrodo de referencia. Asimismo, se empleó una solución de Na_2SO_4 0.5 M como electrolito.

3.5 Decoración de nanoestructuras carbonosas derivadas de MOFs con nanopartículas de oro

Para la decoración con nanopartículas de oro, las nanoestructuras carbonosas derivadas de MOFs se decoraron con concentraciones de 0.5% y 0.75% p/p de

nanopartículas de oro [68–70]. Las nanopartículas de oro se sintetizaron utilizando el método de Turkevich utilizando como reactivos: ácido tetracloroáurico (III) trihidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich, $\geq 99.9\%$) y citrato de sodio dihidratado ($\text{HOC}(\text{COOHNa})(\text{CH}_2\text{COONa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich, $\geq 99.0\%$). La decoración con oro de los compuestos carbonosos derivados de MOF utilizando una concentración 0.5% p/p se realizó de la siguiente manera.

Primeramente, 21 mL de una solución de HAuCl_4 0.25 mM y 200 mg de cada compuesto carbonoso derivado de MOF se colocaron en un vaso de precipitado a 500 rpm y 120 °C por aproximadamente 30 min hasta alcanzar el punto de ebullición. Después, se agregó 1 mL de una solución de citrato de sodio al 1% p/v y la solución se mantuvo en agitación por 20 min. Posteriormente, cada una de las soluciones fue centrifugada a 3000 rpm por 10 min para promover la sedimentación de las partículas carbonosas decoradas con oro. Asimismo, cada una de las muestras fue lavada y centrifugada con agua destilada bajo las mismas condiciones. Por último, las muestras fueron secadas a 110 °C por 3 h en atmósfera de aire.

Por otro lado, la decoración con oro de los compuestos carbonosos derivados de MOF empleando una concentración 0.75% p/p se realizó considerando el mismo procedimiento anterior y utilizando un volumen de 31 mL de HAuCl_4 0.25 **Mm** con 1.5 mL de citrato de sodio 1% p/v.

3.6 Caracterización de nanoestructuras carbonosas derivadas de MOF decoradas con nanopartículas de oro

Cada una de las matrices carbonosas incrustadas con óxidos metálicos y decoradas con nanopartículas de oro sintetizados en este trabajo han sido caracterizados mediante las siguientes técnicas de caracterización y equipos: FE-SEM (mediante un microscopio JEOL 6490LV operado a 20 Kv y acoplado con un EDS; ICP-OES utilizando un espectrómetro de plasma marca Thermo modelo Icap 6500 Duo; DRS, utilizando un espectrofotómetro UV-Vis NIR Cary 5000 acoplado con una esfera de integración para reflectancia difusa; Espectroscopía de Fotoluminiscencia (PL) utilizando un espectrofotómetro de fluorescencia Cary Eclipse con una fuente de excitación de 270 nm, a una velocidad de escaneo de 600 nm/min. La caracterización fotoelectroquímica se llevó a cabo empleando un potenciostato AUTOLAB PGSTAT302 N y una celda electroquímica de tres electrodos. Se preparó un electrodo de trabajo empleando el material Au/NiO@C, se utilizó Pt como contraelectrodo y un electrodo de Ag/AgCl 3 M KCl como electrodo de referencia. Asimismo, se empleó una solución de Na₂SO₄ 0.5 M como electrolito.

3.7 Pruebas de fotorreducción de CO₂

Las pruebas de fotorreducción de CO₂ se llevaron a cabo utilizando un reactor fotocatalítico tipo batch de 200 mL hecho de vidrio Pyrex, un medio acuoso, una lámpara de luz visible y utilizando gas de CO₂ ultrapuro, en un sistema similar al que se muestra en la Figura 5.

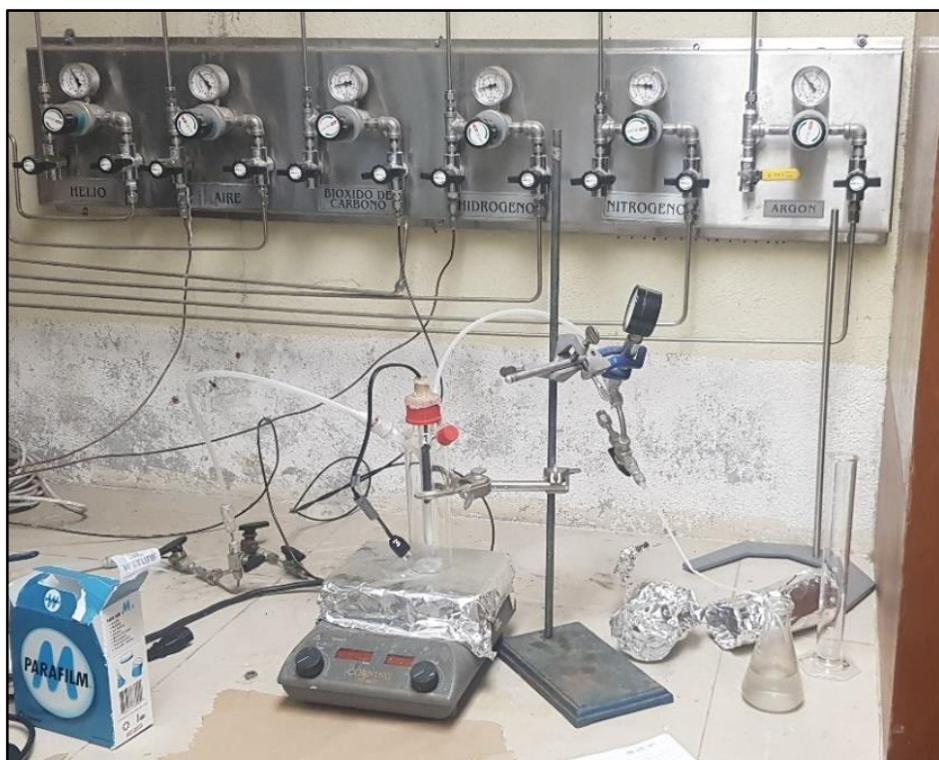


Figura 5. Diagrama del reactor fotocatalítico.

En dicho reactor, se realizaron pruebas de reproducibilidad y pruebas de reciclabilidad para la muestra carbonosa incrustada con óxido metálicos y decorada con nanopartículas de oro, y para la muestra carbonosa incrustada únicamente con óxido metálicos. De las tres matrices carbonosas (NiO@C , ZnO@C y CuO@C) se seleccionó sólo una para las pruebas de fotorreducción de CO_2 , con base en el estudio y análisis de la muestra con las mejores propiedades estructurales, elementales, ópticas, superficiales y morfológicas. Cada una de las pruebas de fotorreducción de CO_2 siguió el diseño de experimento mostrado en la Tabla 4.

Tabla 4. Condiciones de pruebas de fotorreducción de CO₂.

Parámetros	Pruebas de reproducibilidad	Pruebas de reciclabilidad
Cantidad de fotocatalizador	0.1 g	0.1 g
Cantidad de agua destilada	100 mL	100 mL
Presión de CO ₂	2 psi	2 psi
Tiempo de purga con CO ₂	15 min	15 min
Fuente de luz	Lámpara de luz visible	Lámpara de luz visible
Agitación	500 rpm	500 rpm
Duración de ciclo	3 h	3 h
Número de pruebas	3	3
Frecuencia de muestreos	c/30 min	c/30 min
Medición de productos	HPLC/CG	HPLC/CG

Los posibles productos líquidos como ácido fórmico fueron medidos utilizando un análisis de cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC). Por otro lado, los productos gaseosos se midieron utilizando un cromatógrafo de gases con un detector de ionización por llama (GC-FID) para identificar la presencia de compuestos orgánicos gaseosos como CH₄ y un cromatógrafo de gases con un detector de conductividad térmica (GC-TCD) para identificar la presencia de posibles productos gaseosos como CO, H₂ y O₂. Para cada prueba, el tiempo total fue de 3 h, tomando un muestreo cada 30 min para identificar los productos y la concentración obtenida.

3.8 Medición de resultados de pruebas de fotorreducción de CO₂

La concentración de los productos obtenidos en las pruebas de fotorreducción de CO₂ fueron medidos mediante las siguientes técnicas de caracterización y equipos: Cromatografía de gases (GC) utilizando un cromatógrafo de gases marca Thermo Scientific modelo TRACE GC ULTRA equipado con un detector de ionización por llama (GC-FID), una columna capilar (60 m x 0.32 mm) y usando H₂ como gas acarreador; asimismo, se empleó un cromatógrafo de gases equipado con un

detector de conductividad térmica (GC-TCD) y una columna capilar de sílice fundida (30 m x 0.53 mm) marca VARIAN modelo CP-3380, utilizando Ar como gas acarreador; Cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) utilizando un cromatógrafo de líquidos de alta resolución marca Shimadzu equipado con una columna Phenomex C18 Column y un detector UV con longitud de onda de 210 nm, además, se usó como fase móvil una mezcla de acetonitrilo/ácido fosfórico 0.1% p/p en proporción 80:20 V/V.

3.9 Disposición de residuos

La disposición de los residuos generados durante el desarrollo de esta investigación se hizo de acuerdo con la normativa de la Facultad de Ciencias Químicas. En la Tabla 5 se muestran los residuos generados y el contenedor para su disposición.

Tabla 5. Disposición de los residuos generados en la investigación.

Residuo	Contenedor
NiO@C _(s)	B
CuO@C _(s)	B
ZnO@C _(s)	B
MOF Ni-BTC _(s)	G
MOF Cu-BTC _(s)	G
MOF Zn-BTC _(s)	G
Au/NiO@C _(s)	F
Au/CuO@C _(s)	F
Au/ZnO@C _(s)	F
Ácido fórmico/Agua _(l)	A
Mezcla de solventes agua/etanol/ ácido trimésico	C
Residuos de H ₂ AuCl ₄ _(l)	F

CAPITULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Síntesis y caracterización de los MOFs

El método de coprecipitación para producir MOFs es una técnica que no requiere temperaturas elevadas o solventes contaminantes, y que ha sido trabajada por algunos autores previamente [71–73]. Por otro lado, una gran mayoría de los MOFs reportados en otros trabajos han sido sintetizados utilizando el método solvotermal, el cual en comparación con el método de coprecipitación requiere una alta inversión económica, utiliza alta temperatura (mayores a 150 °C), tiempos prolongados mayores a 24 h, y otros solventes más peligrosos para el medio ambiente [74–76].

Uno de los pasos más importantes dentro del mecanismo para la precipitación controlada de los MOFs utilizando un ácido carboxílico como ligando orgánico consiste en el incremento del pH y la lenta desprotonación del ácido carboxílico mediante la adición de NaOH. Los ácidos carboxílicos utilizados como ligandos orgánicos en la síntesis de MOFs presentan ciertas ventajas sobre otros ligandos orgánicos como [77]:

- 1) Un efecto de neutralización de carga entre los iones metálicos y los iones carboxilatos, lo cual resulta en la formación de redes sin carga y evita la adición de otros iones a la red.
- 2) Mayor rigidez y orientación en la formación de la red debido a las propiedades quelantes de estos compuestos orgánicos.

- 3) Promueven la formación de aglomerados polinucleares (SBU, por sus siglas en inglés) con un tipo específico de conectividad y coordinación geométrica.
- 4) La gran fuerza de enlace entre el ligando orgánico y los nodos metálicos de cada SBU proporciona a los MOFs estabilidad química, mecánica y térmica. Sin embargo, el grado de dificultad para lograr una cristalización de este tipo está relacionado directamente con la fuerza del enlace, como se observa en la Figura 6.

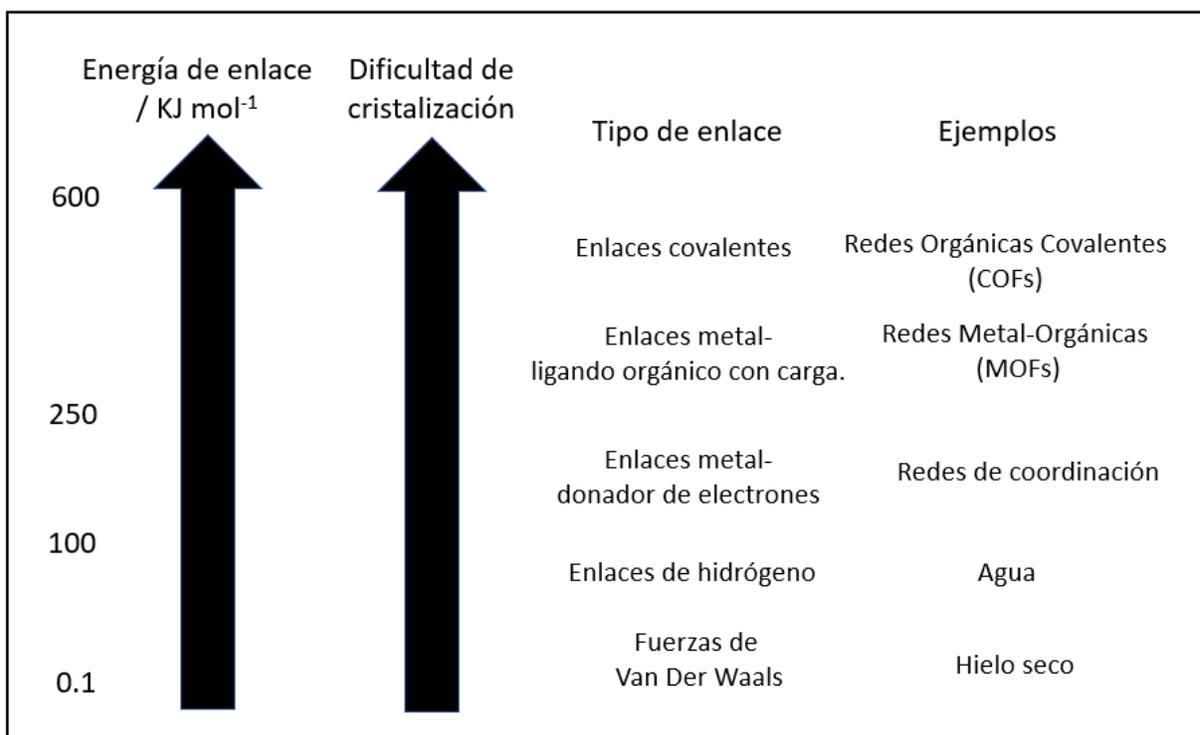


Figura 6. Grado de dificultad de cristalización en función de la fuerza del tipo de enlace [77].

Asimismo, los ácidos carboxílicos poseen el grupo funcional carboxilo, el cual está formado por un grupo carbonilo y un grupo hidroxilo. El grupo carbonilo posee

un átomo de carbono con deficiencia electrónica debido al enlace π presente en el doble enlace unido a un átomo de oxígeno electronegativo. Asimismo, este átomo de carbono se encuentra unido a otro átomo electronegativo de oxígeno, el cual se encuentra enlazado a un átomo de hidrógeno.

Este tipo de configuración electrónica en el grupo funcional facilita la desprotonación en presencia de una base fuerte, debido a que la densidad electrónica es atraída en dirección del grupo carbonilo desde la zona del enlace O-H y la carga que se forma después de desprotonar al átomo de oxígeno se estabiliza y se reparte por igual entre los dos átomos de oxígeno por una resonancia deslocalizada de la carga como se puede ver en la Figura 7 [78].

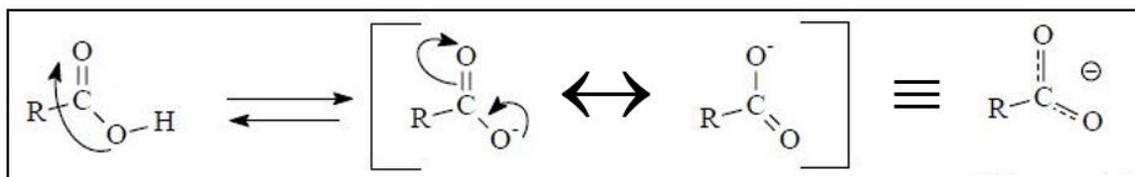


Figura 7. Mecanismo de desprotonación de un ácido carboxílico en presencia de una base fuerte [78].

Entonces, estos aniones carboxilatos se pueden unir con una gran diversidad de cationes metálicos, donde la naturaleza del tipo de enlace cambia desde un enlace iónico hasta un enlace parcialmente covalente, como puede observarse en la Figura 8 donde M es el átomo/ión metálico y RCOO⁻ el anión carboxilato.

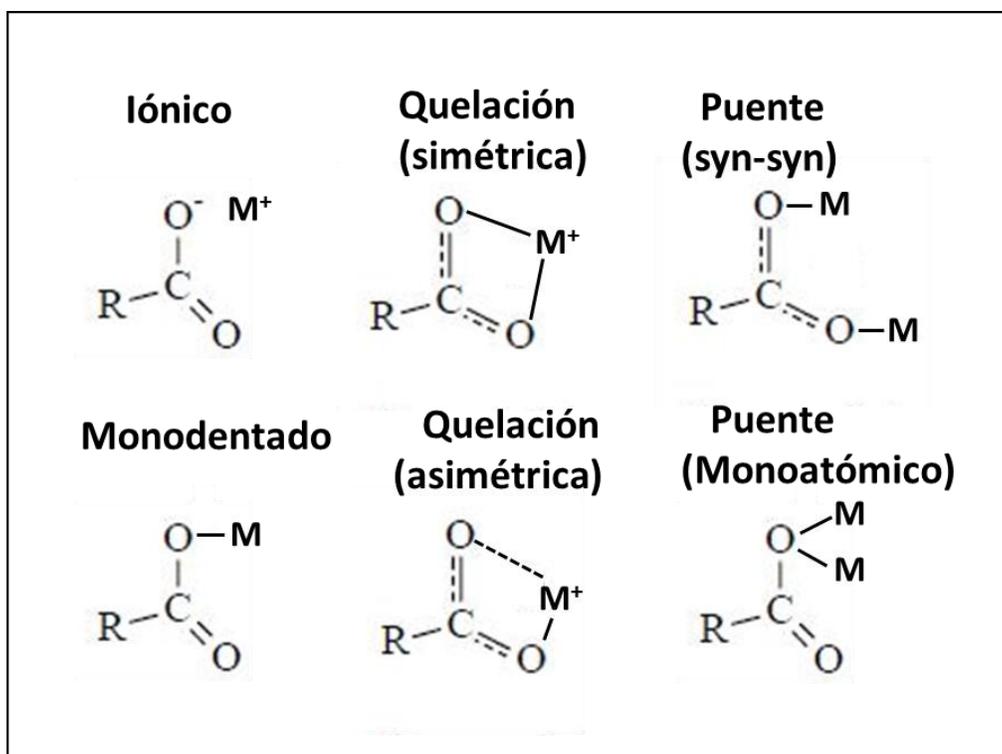


Figura 8. Modos de enlace entre un anión carboxilato y iones metálicos [77].

En esta investigación, el ácido trimésico y los metales con un número de coordinación 6 pueden presentar las configuraciones que se muestran en la Figura 9 al estar en presencia de una base fuerte como el NaOH y un solvente como el agua, respectivamente. Dado que el carácter covalente del enlace metal-carboxilato y la energía de ionización del metal decrecen con el grado de hidratación del precursor metálico utilizado, se podría esperar obtener en nuestra síntesis un enlace con carácter parcialmente iónico entre el anión carboxilato y el ion metálico [77].

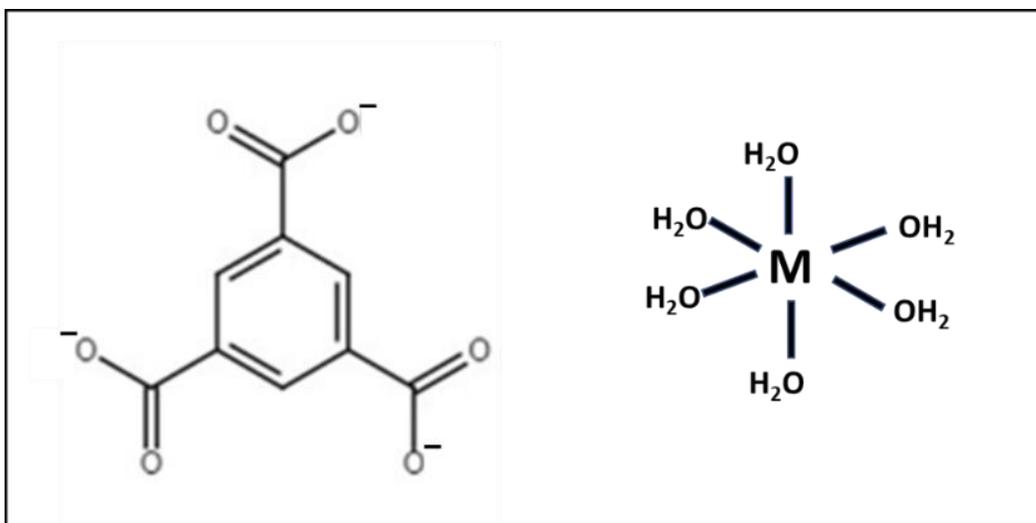


Figura 9. BTC y un metal (M) con número de coordinación 6 en presencia de una base fuerte y agua [79].

Sin embargo, la configuración de la red polimérica en una, dos o tres dimensiones para cada MOF, depende en gran medida de los solventes utilizados en la síntesis, el precursor metálico y de la fuerza desprotonante de la base empleada como se observó en el trabajo de Yaghi *et al.* [80]. Con el fin de obtener un mejor entendimiento de la forma en la que los metales y ligandos orgánicos se encuentran conectados en los MOFs se procedió a realizar su caracterización.

4.1.1 MOF Zn-BTC

Difracción de rayos X (XRD)

En la Figura 10 se observa el patrón de difracción de rayos X en polvo del MOF Zn-BTC, el cual está comparado e indexado con el patrón de difracción del trabajo experimental de Yaghi *et al.* [80]. Las señales de reflexión en el difractograma indican la existencia de una muestra cristalina, sin observarse un crecimiento preferencial de alguna familia de planos cristalográfico. La mayoría de las

reflexiones cristalográficas fueron indexadas utilizando el trabajo experimental de Yaghi *et al.* y el programa Mercury 2020.3.0 para la visualización del patrón de difracción encontrado en los archivos con formato CIF atribuidas a un sistema cristalino monoclinico.

Adicionalmente, las señales de difracción a valores de 2θ de 12.9° , 15.5° , 16.06° y 16.7° fueron atribuidas a la presencia de algunos subproductos como nitratos básicos de zinc, lo cual está en acuerdo con lo obtenido por otros autores en la literatura [81–83].

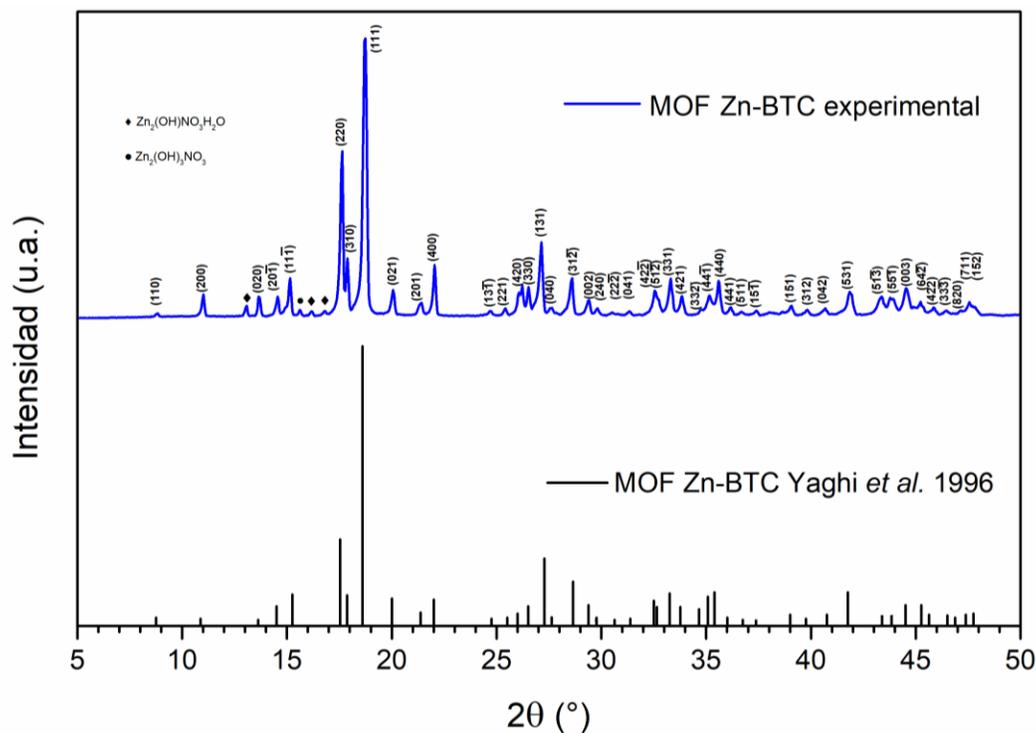


Figura 10. Patrón de difracción de rayos X del MOF Zn-BTC.

Asimismo, se calculó el tamaño de cristalito promedio aproximado utilizando la ecuación de Scherrer [84,85] y las tres reflexiones de mayor intensidad que

corresponden a los planos cristalográficos (220), (111), y (131) ubicadas a valores de 2θ de 17.5° , 18.6° y 27.3° , obteniendo como resultado un valor de 48 nm.

Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 11 se observa el espectro de FT-IR que corresponde al MOF Zn-BTC. En la región de 3500 a 3000 cm^{-1} se observa una ligera absorción indicada por las bandas 3416 y 3120 cm^{-1} que pueden corresponder a las vibraciones en el enlace O-H de agua que está presente en la esfera de coordinación del metal similar a lo reportado por Yaghi *et al.* [79].

Asimismo y en similitud a lo reportado por Xu *et al.* [86], las bandas de absorción a 1606 y 1354 cm^{-1} se pueden atribuir la vibración de estiramiento asimétrico y simétrico del anión carboxilato, respectivamente. Por otro lado, las bandas de absorción a 1520 y 1431 cm^{-1} , pueden ser asignadas a las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico C=C del anillo aromático en el BTC, respectivamente.

Las bandas observadas a 1110 y 976 cm^{-1} fueron elucidadas como vibraciones de flexión del enlace C-H en el plano del anillo aromático, y las bandas de absorción a 926 , 903 y 816 cm^{-1} se consideraron como vibraciones de flexión del enlace C-H fuera del plano del anillo aromático. La mayoría de las señales de absorción del anillo aromático fueron similares a las obtenidas por el análisis computacional de Mahalakshmi *et al.* [87]. Por último, la banda de absorción con el número de onda 711 cm^{-1} se puede atribuir a la vibración de estiramiento Zn-O, lo cual es similar a lo reportado en el trabajo previo de Feng *et al.* [88]. Por otro lado, fue posible observar

algunas señales que corresponden a la presencia de impurezas como nitratos básicos de zinc.

Cabe indicar que algunas de estas señales se encuentran traslapadas con las señales producidas por las vibraciones del anillo aromático. Sin embargo, es posible observar algunas señales como la señal encontrada a 1376 cm^{-1} , asignada a la vibración de estiramiento asimétrico del ion nitrato (ν_3) y la señal a 752 cm^{-1} que fue asignada a la vibración simétrica de deformación del ion nitrato (ν_4) [89–92].

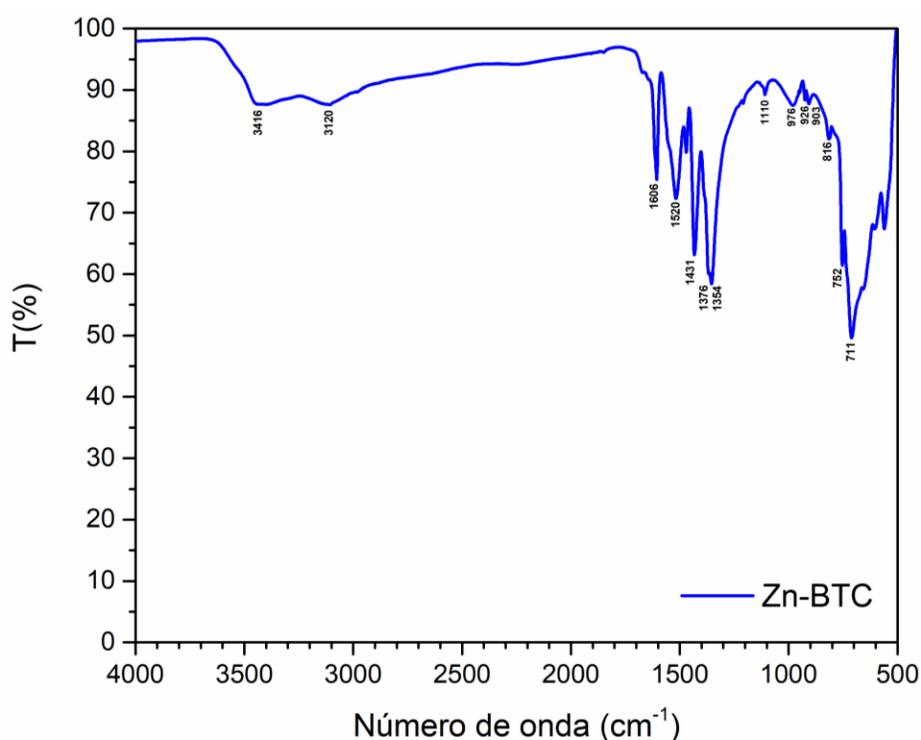


Figura 11. Espectro FT-IR del MOF Zn-BTC.

Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM)

En la Figura 12 se observan las micrografías a) y b) de las muestras del MOF Zn-BTC. Es posible observar, que dichas microestructuras son porosas y exhiben una morfología tipo barra. Dichas barras se encuentran formadas por pequeñas

barras orientadas en diferentes direcciones como se observa en los rectángulos de color rojo que se encuentran en la micrografía. Asimismo, es posible observar la existencia de cavidades o huecos en las barras ocasionados por el apilamiento de las barras de menor tamaño.

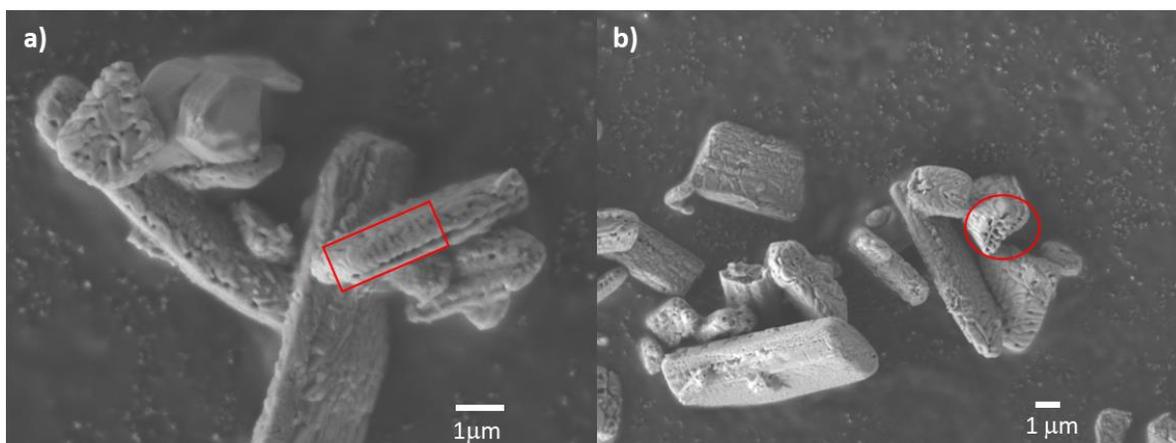


Figura 12. Micrografía del MOF Zn-BTC. a) 10,000 magnificaciones y b) 5,000 magnificaciones.

Posteriormente, mediante un análisis de distribución de tamaño de partícula fue posible determinar que a través de nuestro método de síntesis se obtiene una muestra polidispersa en tamaños del MOF Zn-BTC, dado que las partículas exhiben un largo de partícula en un rango de 2.5 a 7.5 μm , y un ancho de partícula en un rango de 1 a 2.5 μm .

En general, la presencia de polidispersidad en tamaños y la morfología tipo barra son atribuidas a la ausencia de agentes surfactantes que permitan la síntesis de una muestra monodispersa, el tiempo de envejecimiento de 24 h posterior a la síntesis del material, concentraciones de los materiales de partida, y los tipos de solventes empleados en la síntesis como NaOH, etanol y H_2O .

Fisisorción de Nitrógeno

A partir de un análisis de fisisorción de N_2 fue posible determinar el área superficial específica y la distribución del tamaño de poro de las muestras. La Figura 13 muestra la isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de la muestra MOF Zn-BTC, la cual fue asignada a una isoterma tipo IV y es representativa de un material mesoporoso de acuerdo con la clasificación de la IUPAC [77,93,94].

De acuerdo con la IUPAC, en general las isotermas IV y V presentan cuatro tipos diferentes de histéresis y con base en ello es posible estimar la forma del poro [77,93]. Por lo tanto, de acuerdo con el tipo de histéresis presente en la isoterma de adsorción/desorción del MOF Zn-BTC es posible asignar una histéresis tipo H3, la cual se presenta normalmente en agregados de partículas con morfologías tipo plato y se asocia con la presencia de poros anchos con forma de rendija en el material [95].

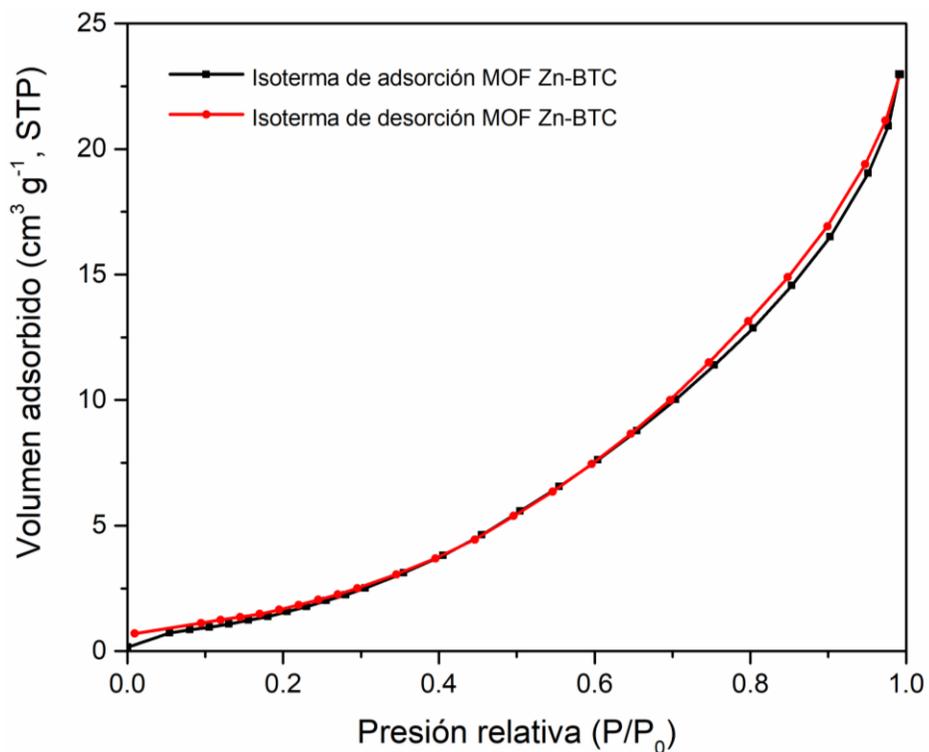


Figura 13. Isotermas de adsorción/desorción del MOF Zn-BTC de N₂ a 77 K.

Con los datos obtenidos a partir de las isotermas de adsorción/desorción y utilizando el método BET [96] se realizó la Figura 14 con el objetivo de determinar el área superficial de la muestra.

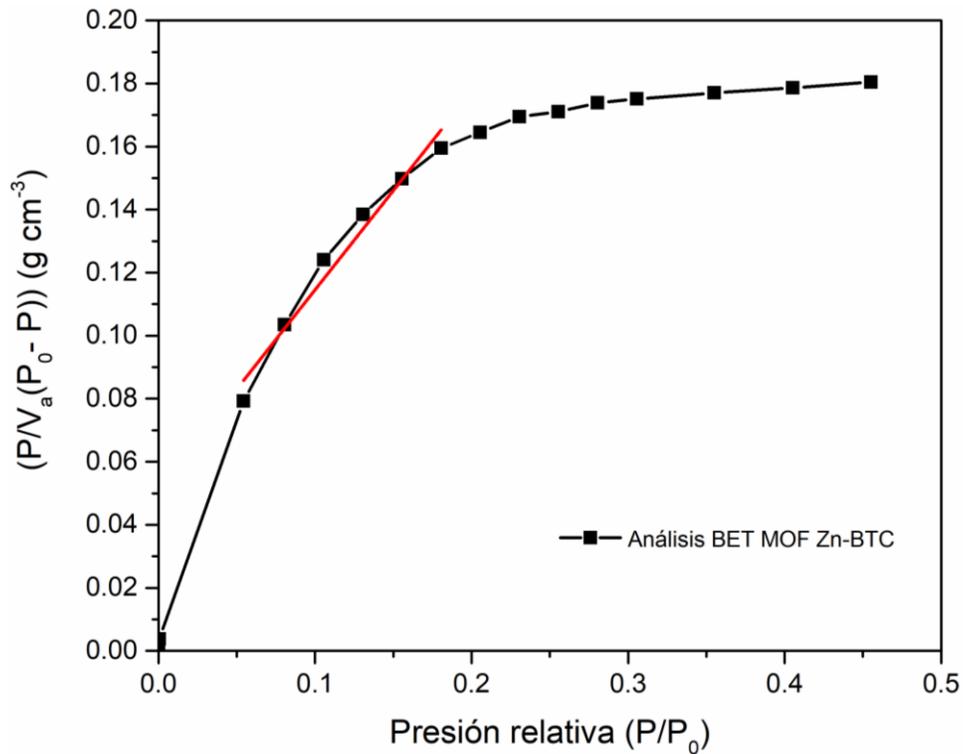


Figura 14. Análisis BET del MOF Zn-BTC.

El área superficial se determinó realizando un análisis de regresión lineal a los datos de la función del modelo BET encontrados en la región aproximadamente entre 0.05 y 0.30 del eje (P/P_0), zona donde normalmente se ajustan los datos lineales para isoterms del tipo II y tipo IV [93]. Entonces, a partir de la Ecuación 1, 2 y 3, y de los datos de ecuación de la recta (pendiente (m) e intercepción (b)) se procedió a determinar el parámetro C , el cual está relacionado con la energía de adsorción de la monocapa.

$$m = \frac{C - 1}{C n_m} \quad \text{Ecuación 1}$$

$$b = \frac{1}{C n_m} \quad \text{Ecuación 2}$$

$$C = 1 + \frac{m}{b} \quad \text{Ecuación 3}$$

A partir de dichas ecuaciones es posible determinar primeramente el valor de C y posteriormente el valor de n_m , el cual es un valor fundamental para poder determinar el área superficial a partir de la Ecuación 4:

$$A_s = \frac{n_m * L * \sigma_m}{m} \quad \text{Ecuación 4}$$

Una vez determinado el valor de capacidad específica de adsorción de la monocapa (n_m) se determinó un valor de área superficial (A_s) de $6.38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Posteriormente, se determinó un diámetro promedio de poro en 22.12 nm utilizando la regla de Gurvich [94], considerando el volumen total de poros (V_p) y el área superficial (A_s), mediante la Ecuación 5.

$$D = \frac{V_p}{A_s} \quad \text{Ecuación 5}$$

Por último, se realizó un análisis de distribución de tamaño de poro utilizando el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [97], la cual se muestra en la Figura 15. En él se puede observar que en el MOF Zn-BTC la mayor cantidad de poros exhiben tamaños menores a 20 nm .

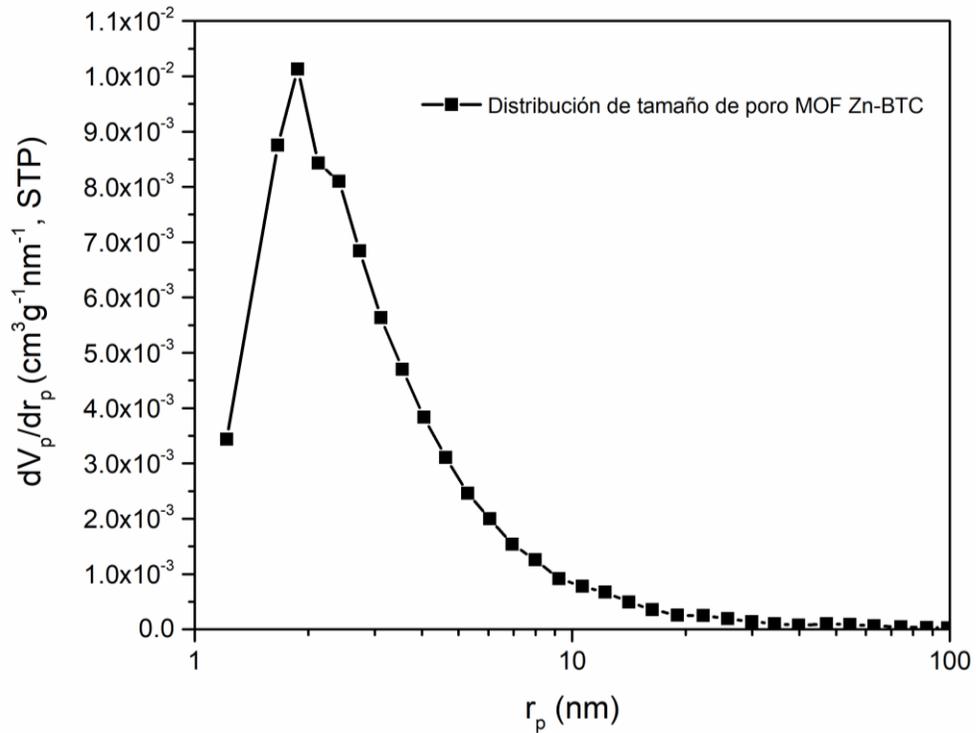


Figura 15. Distribución del tamaño de poro del MOF Zn-BTC mediante el método BJH.

Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS)

En la Figura 16 se muestra la gráfica de % reflectancia del MOF Zn-BTC. En el espectro se puede apreciar que la zona de mayor absorción se encuentra en la región ultravioleta en longitudes de onda de 200 a 350 nm.

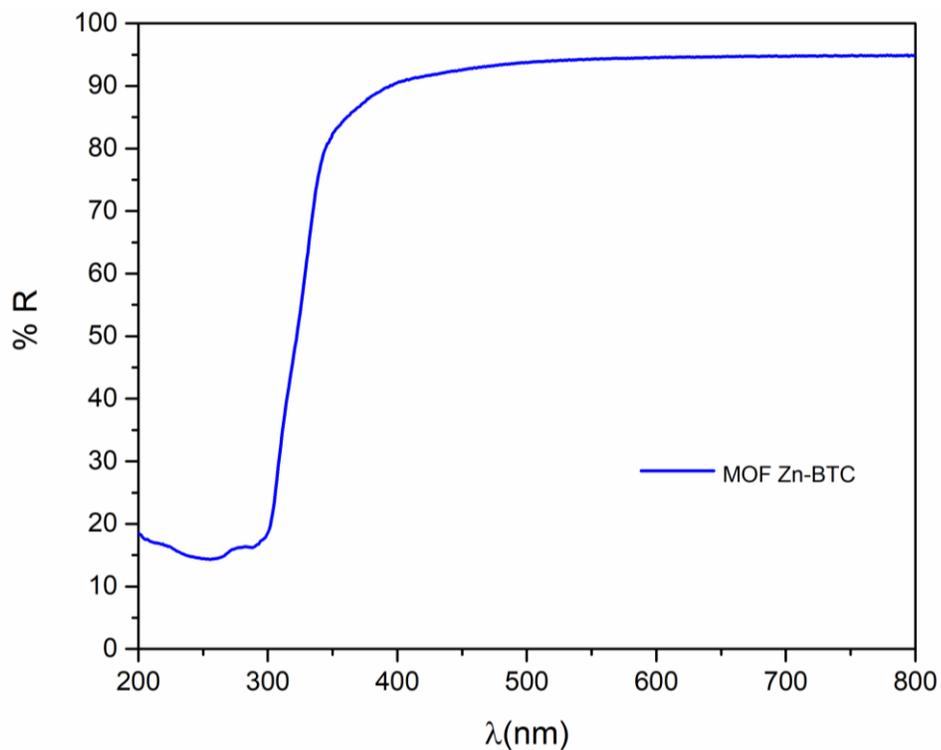


Figura 16. Espectro de % reflectancia difusa del MOF Zn-BTC.

Asimismo, se calculó la brecha de energía E_g del MOF Zn-BTC haciendo uso de la transformación de Kubelka-Munk y los datos del espectro de reflectancia difusa [98,99]. En la Figura 17 se observa el gráfico de Tauc para el MOF Zn-BTC y la determinación de la E_g en 4.01 eV.

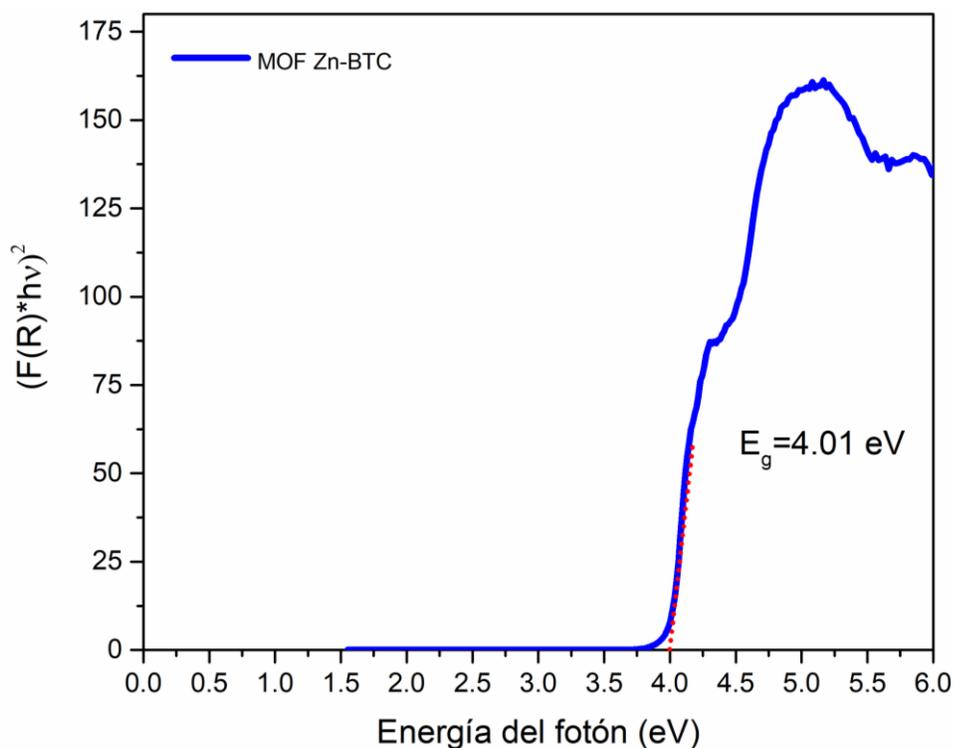


Figura 17. Gráfico de Tauc para el MOF Zn-BTC.

4.1.2 MOF Ni-BTC

Difracción de rayos X (XRD)

Del mismo modo, el patrón de difracción de rayos X en polvo del MOF Ni-BTC fue comparado e indexado utilizando el trabajo experimental de Yaghi *et al.* [79] como se muestra en la Figura 18. Debido a que presentan el mismo sistema cristalino monoclinico y una coordinación similar entre sus átomos, los MOF Zn-BTC y Ni-BTC son isoestructurales. Asimismo, no se observó la presencia de subproductos o algún crecimiento preferencial de planos cristalográficos.

Es importante señalar que los MOFs de Ni-BTC y Zn-BTC realizados por Yaghi *et al.* han sido sintetizados utilizando un método solvotermal con autoclave a 140 °C durante 24 h. Sin embargo, es posible obtener estos materiales cristalinos mediante

un método de coprecipitación, sin solventes contaminantes y bajo condiciones ambientales.

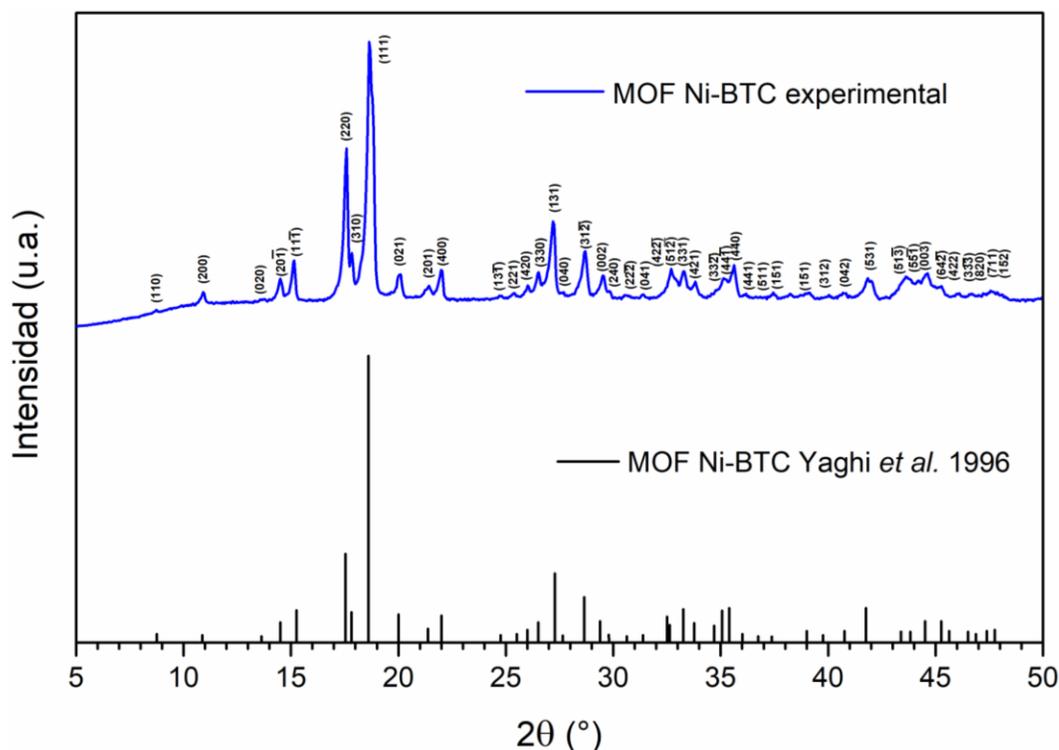


Figura 18. Patrón de difracción de rayos X del MOF Ni-BTC.

Adicionalmente, se calculó el tamaño de cristalito promedio aproximado utilizando la ecuación de Scherrer [84,85] y las tres reflexiones de mayor intensidad que corresponden a los planos cristalográficos (220), (111), y (131) ubicadas a valores de 2θ de 17.5° , 18.6° y 27.3° , obteniendo como resultado un valor de 33 nm.

Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

El espectro FTIR de la Figura 19, el cual es muy similar al espectro FTIR del MOF de Zn, pertenece al MOF Ni-BTC. Esto se debe a la isoestructuralidad entre el MOF de Ni-BTC y el MOF Zn-BTC, y al uso del mismo ligando orgánico en ambas síntesis. Como puede observarse en la región de 3500 a 3000 cm^{-1} existe una ligera

absorción indicada por las bandas de absorción a 3440 y 3120 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones en el enlace O-H de agua, que está presente en la esfera de coordinación del metal. Las bandas presentes a 1606 y 1372 cm^{-1} , corresponden a la vibración de estiramiento asimétrico y simétrico del anión carboxilato, respectivamente [100].

Asimismo, las bandas que se observan a 1515 y 1431 cm^{-1} , corresponden a las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico C=C del anillo aromático en el BTC, respectivamente. Las bandas observadas a 1107 y 1039 cm^{-1} fueron elucidadas como vibraciones de flexión del enlace C-H en el plano del anillo aromático, y las bandas de absorción a 987, 902 y 820 cm^{-1} se consideraron como vibraciones de flexión del enlace C-H fuera del plano del anillo aromático. La mayoría de las señales de absorción del anillo aromático fueron similares a las obtenidas por el análisis computacional de Mahalakshmi *et al.* [87]. Por último, la señal de absorción con el número de onda 718 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento Ni-O.

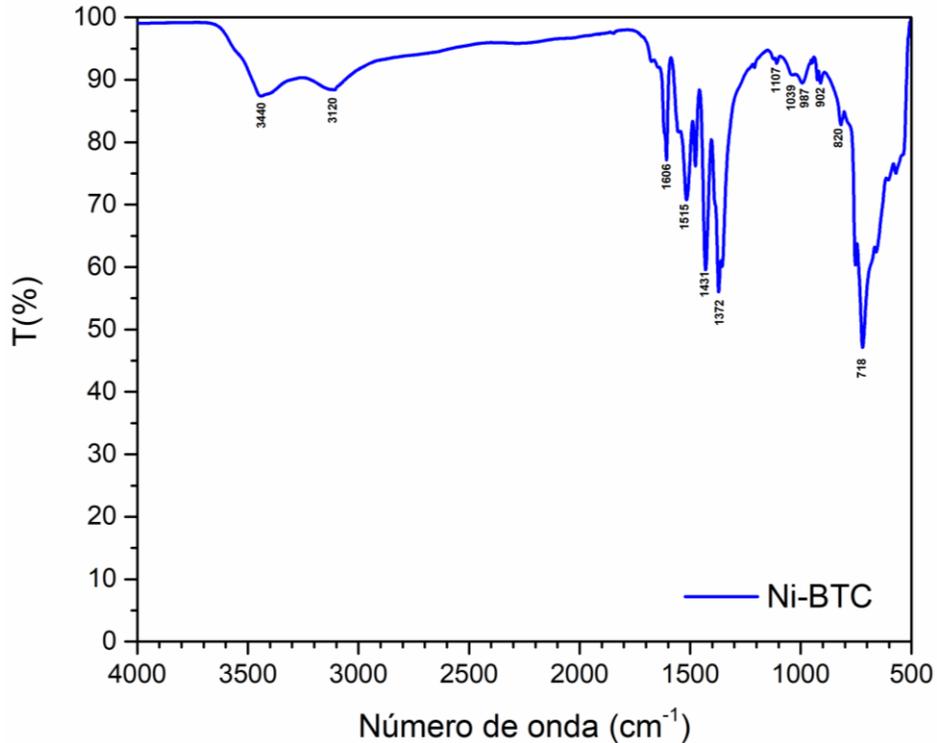


Figura 19. Espectro FTIR del MOF Ni-BTC.

Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM)

En las Figura 20 a) y b) se observan las micrografías de SEM de las partículas del MOF Ni-BTC con 10,000 y 5000 magnificaciones, respectivamente. En estas micrografías se puede observar que las partículas del MOF Ni-BTC exhiben una morfología tipo barra y la formación de aglomerados de barras con tamaños de hasta 8 μm de largo y 3 μm de ancho sin una morfología definida. Cabe mencionar que a diferencia del MOF Zn-BTC, cada una de las barras del MOF Ni-BTC no se compone de pequeñas barras.

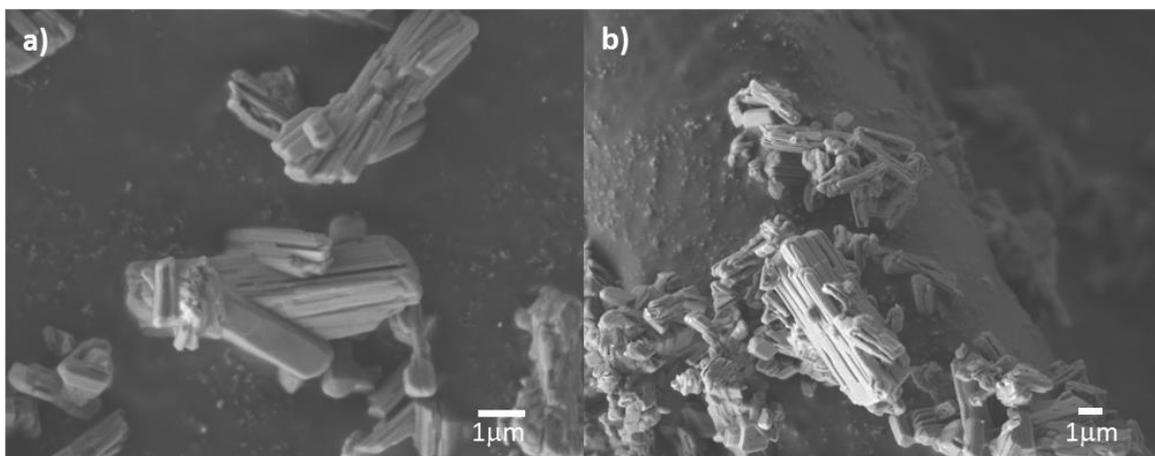


Figura 20. Micrografía del MOF Ni-BTC. a) 10,000 magnificaciones y b) 5,000 magnificaciones.

El análisis de distribución de tamaño de partícula permitió determinar una muestra polidispersa en tamaños de partícula, con una mayor población con largos de partícula entre 1 y 3.5 μm y anchos de partícula entre 250 y 750 nm.

Fisisorción de Nitrógeno

Asimismo, se realizó el análisis de fisisorción de N_2 , determinación del área superficial y el análisis de distribución de tamaño de poro para el MOF Ni-BTC. En la Figura 21 se muestran las isotermas de adsorción/desorción con nitrógeno del MOF Ni-BTC realizada a 77 K, la cual fue asignada una isoterma tipo IV característica en materiales mesoporosos [77,93,94].

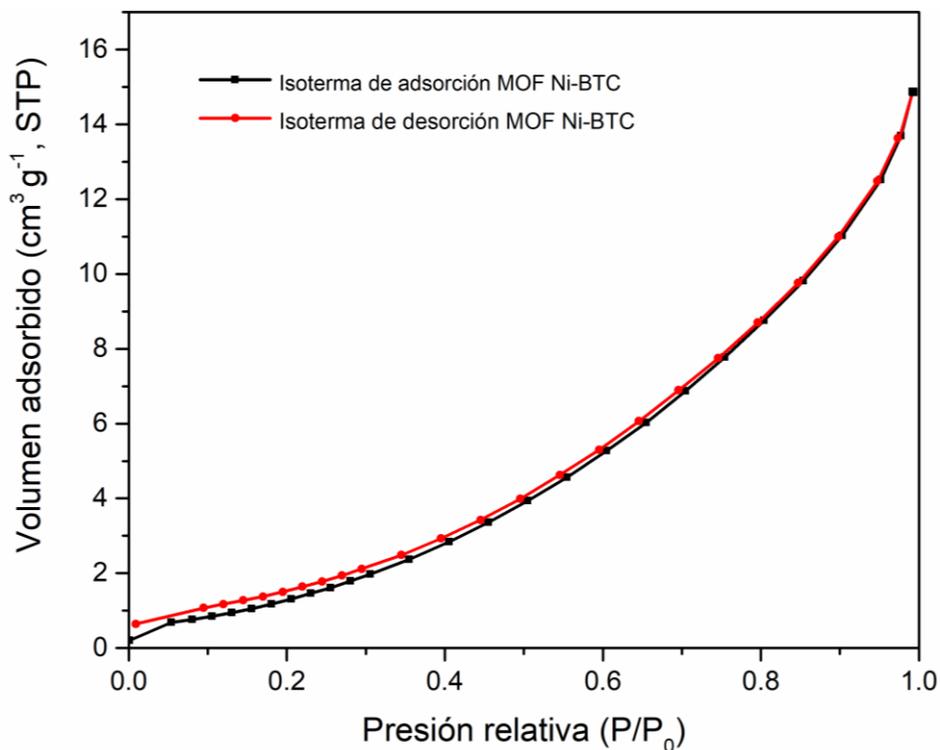


Figura 21. Isotermas de adsorción/desorción de N₂ a 77 K del MOF Ni-BTC.

Similar al MOF Zn-BTC, la histéresis presente en las isotermas de adsorción/desorción del MOF Ni-BTC se asignó a una histéresis tipo H3 asociada a la presencia de poros anchos y con forma de rendija en el material [95]. Enseguida se realizó el análisis BET, el cual se muestra en la Figura 22, considerando los datos de volumen adsorbido en las isotermas de adsorción.

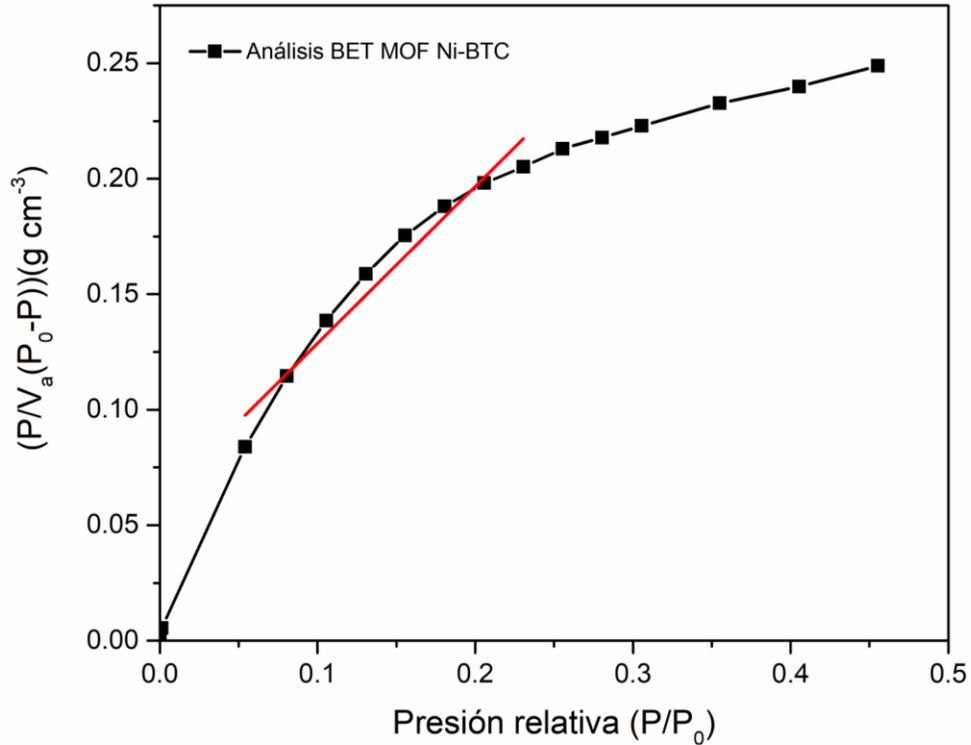


Figura 22. Análisis BET del MOF Ni-BTC.

Para la determinación del área superficial se tomaron las mismas consideraciones y cálculos que para el MOF Zn-BTC. Por lo tanto, se determinó un área superficial de $5.88 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Posteriormente, se determinó un diámetro promedio de poro en 15.47 nm utilizando la regla de Gurvich [94] considerando el volumen total de poros (V_p) y el área superficial (A_s).

Por último se realizó un análisis de distribución de tamaño de poro utilizando el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [97], la cual se muestra en la Figura 23. En él se puede observar que en el MOF Ni-BTC la mayor cantidad de poros exhiben tamaños menores a 20 nm .

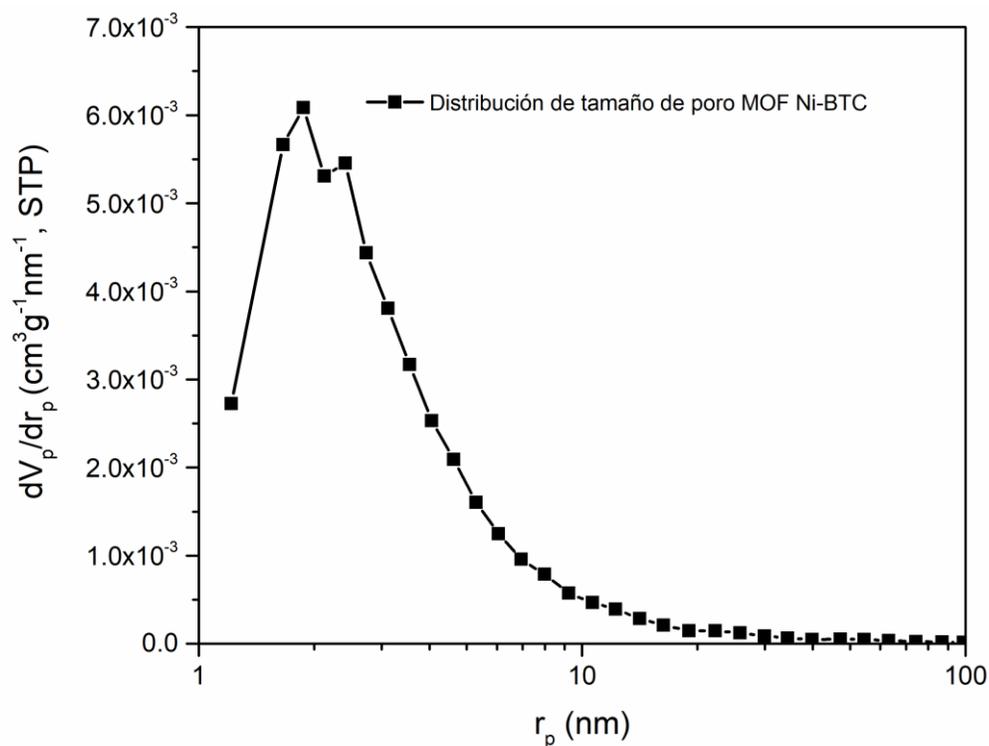


Figura 23. Distribución de tamaño de poro del MOF Ni-BTC.

Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS)

Del mismo modo, se realizó el análisis de DRS para el MOF Ni-BTC. La Figura 24 muestra el espectro de reflectancia difusa del MOF Ni-BTC. Al igual que el MOF de Zn-BTC se puede apreciar que la zona de mayor absorción de luz del material se encuentra en la región del ultravioleta entre 200 y 325 nm.

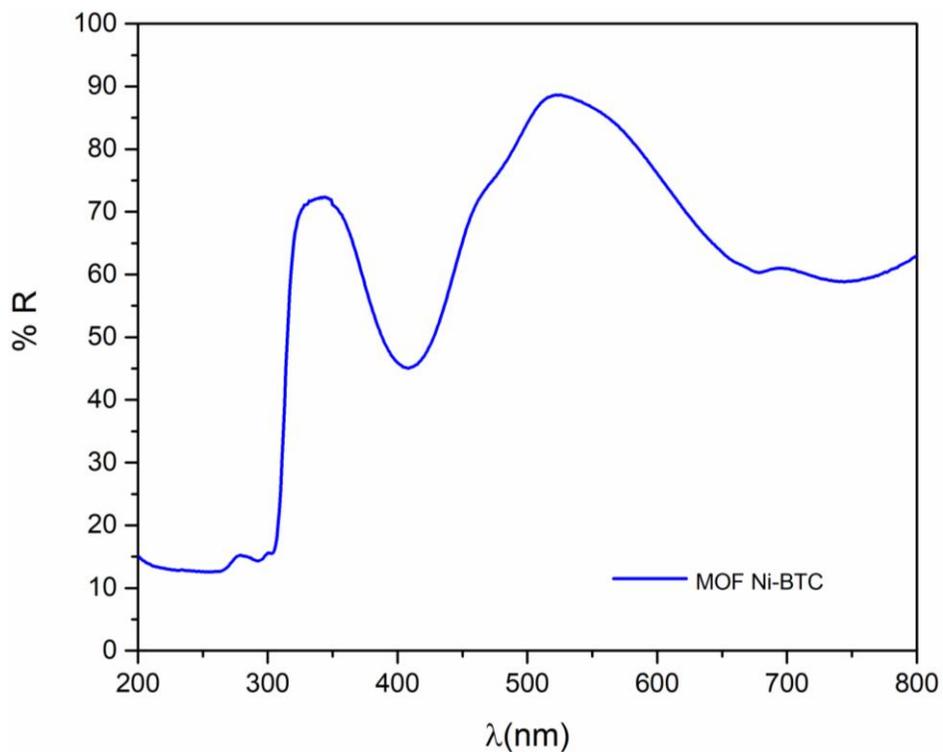


Figura 24. Espectro de % de reflectancia difusa del MOF Ni-BTC.

A continuación, se realizó la determinación de la E_g del MOF Ni-BTC mediante la transformación de Kubelka-Munk y los datos del espectro de reflectancia difusa [98,99]. En la Figura 25 se observa el gráfico de T_{auc} para el MOF Ni-BTC y la determinación de la E_g en 3.98 eV.

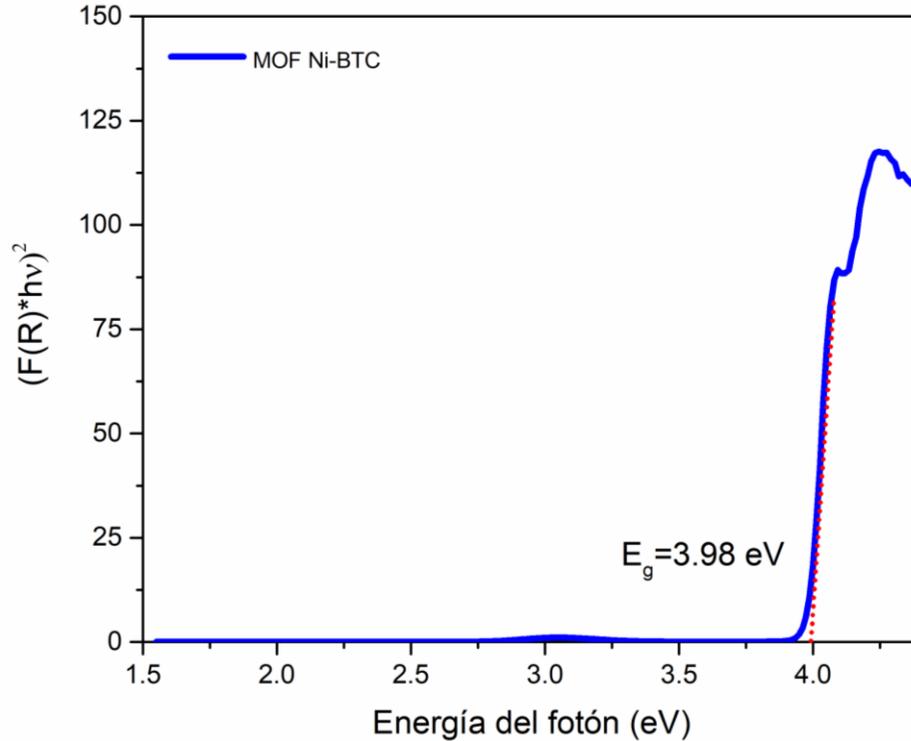


Figura 25. Gráfico de Tauc del MOF Ni-BTC.

4.1.3 MOF Cu-BTC

Difracción de rayos X (XRD)

Por último, en la Figura 26 se observa el patrón de difracción de rayos X en polvo del MOF Cu-BTC, el cual fue comparado e indexado utilizando el trabajo experimental de Zhuang *et al.* [101]. Las reflexiones cristalográficas son atribuidas a un sistema cristalino cúbico centrado en las caras del MOF Cu-BTC y están en acuerdo en intensidad y posición con trabajos previos donde la síntesis se realiza a temperatura ambiente [102–105].

Cabe mencionar, que dependiendo del método de síntesis (microondas, solvotermal o coprecipitación) las familias de planos cristalográficos pueden

presentar un crecimiento preferencial debido a los solventes utilizados y al método de síntesis [106,107].

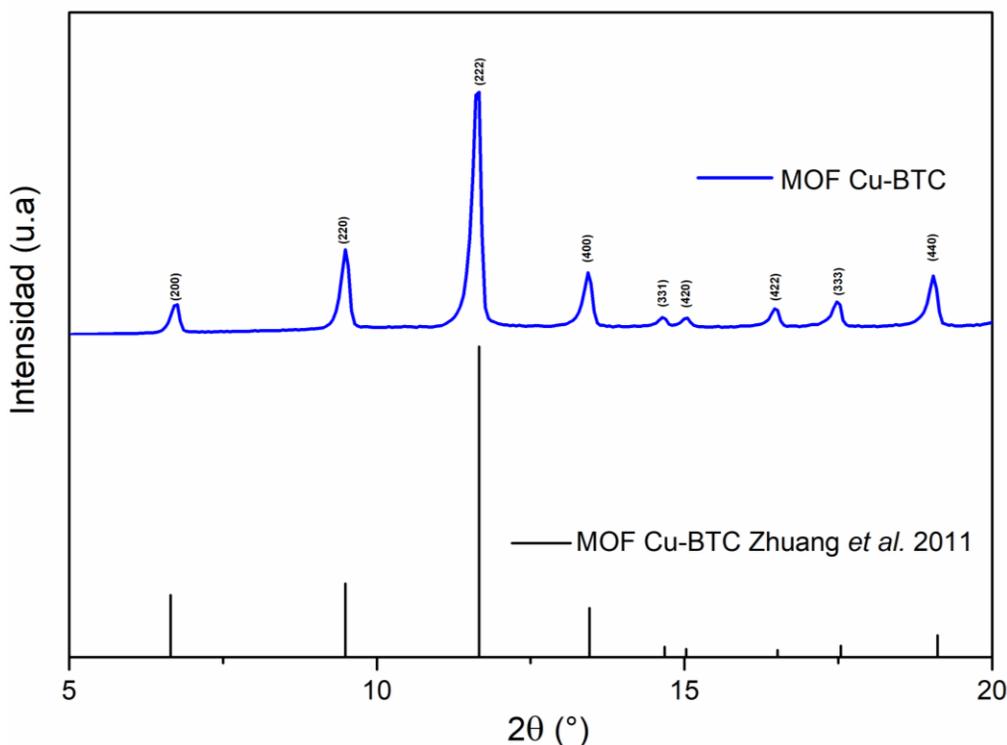


Figura 26. Patrón de difracción de rayos X del MOF Cu-BTC.

Por último, se calculó el tamaño de cristalito promedio aproximado utilizando la ecuación de Scherrer y las tres reflexiones de mayor intensidad que corresponden a los planos cristalográficos (220), (222) y (400), ubicadas a valores de 2θ de 9.4° , 11.7° y 13.4° , obteniendo como resultado un valor de 50 nm.

Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

El espectro que se muestra en la Figura 27 corresponde al MOF Cu-BTC. En este espectro, se observa que en la región de 3500 a 3000 cm^{-1} existe una banda de absorción a 3350 cm^{-1} que puede asociarse a la vibración de estiramiento del

enlace O-H del agua (presentes en la esfera de coordinación del metal), la cual es similar a lo reportado por Kaur *et al.* [108].

Asimismo, la presencia de las bandas de absorción a 1644 y 1372 cm^{-1} se podrían asignar a la vibración de estiramiento asimétrico y simétrico del anión carboxilato, estas señales también aparecen en el trabajo reportado por Thi *et al.* [109]. Asimismo, las bandas a 1590 y 1448 cm^{-1} fueron atribuidas a las vibraciones de estiramiento C=C del anillo aromático en el BTC. Las bandas de absorción a 1113 y 1043 cm^{-1} fueron elucidadas como vibraciones de flexión del enlace C-H en el plano del anillo aromático, y las bandas de absorción a 939, 871 y 760 cm^{-1} se consideraron como vibraciones de flexión del enlace C-H fuera del plano del anillo aromático [100].

Igualmente que en los espectros anteriores, la mayoría de las señales de absorción del anillo aromático fueron similares a las obtenidas por el análisis computacional de Mahalakshmi *et al.* [87]. Por último, la banda de absorción a 729 cm^{-1} fue atribuida a la vibración de estiramiento del enlace Cu-O, similar a lo también reportado por Kaur *et al.* Es importante mencionar, que de acuerdo con lo reportado en otros trabajos como el de Kaur *et al.* existe otra banda de absorción entre 400 y 500 cm^{-1} , la cual correspondería a la vibración de flexión del enlace Cu-O [100].

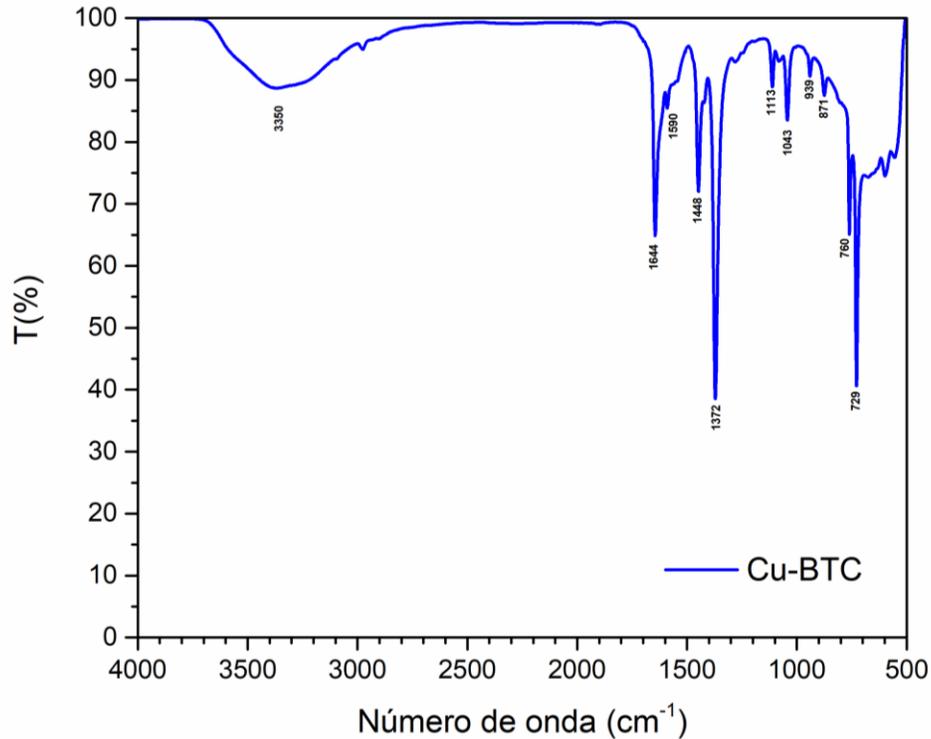


Figura 27. Espectro FT-IR del MOF Cu-BTC.

Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM)

Por último, se realizó el análisis morfológico y la distribución del tamaño de partícula para el MOF Cu-BTC. La Figura 28 a) y b) muestran las micrografías obtenidas mediante el análisis de SEM a 50,000 y 20,000 magnificaciones, respectivamente. En dichas micrografías las partículas del MOF Cu-BTC exhiben una morfología cuasi esférica y con una gran variedad de tamaños.

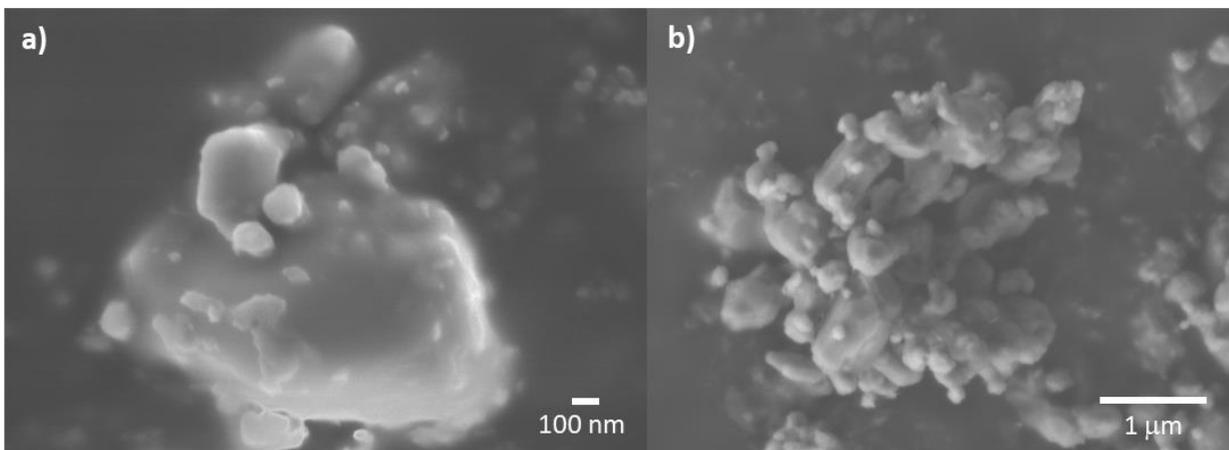


Figura 28. Micrografía del MOF Cu-BTC. a) 50, 000 magnificaciones y b) 20,000 magnificaciones.

Del mismo modo que para los MOFs de Zn-BTC y Ni-BTC, se realizó un análisis estadístico para determinar la distribución del tamaño de partícula del MOF Cu-BTC con el cual se obtuvo una muestra polidispersa en tamaños en el rango de 50 a 350 nm.

Fisorción de Nitrógeno

En la Figura 29 se muestran las isotermas de adsorción/desorción con nitrógeno del MOF Ni-BTC realizada a 77 K, la cual fue asignada una isoterma tipo IV característica en materiales mesoporosos [77,93,94].

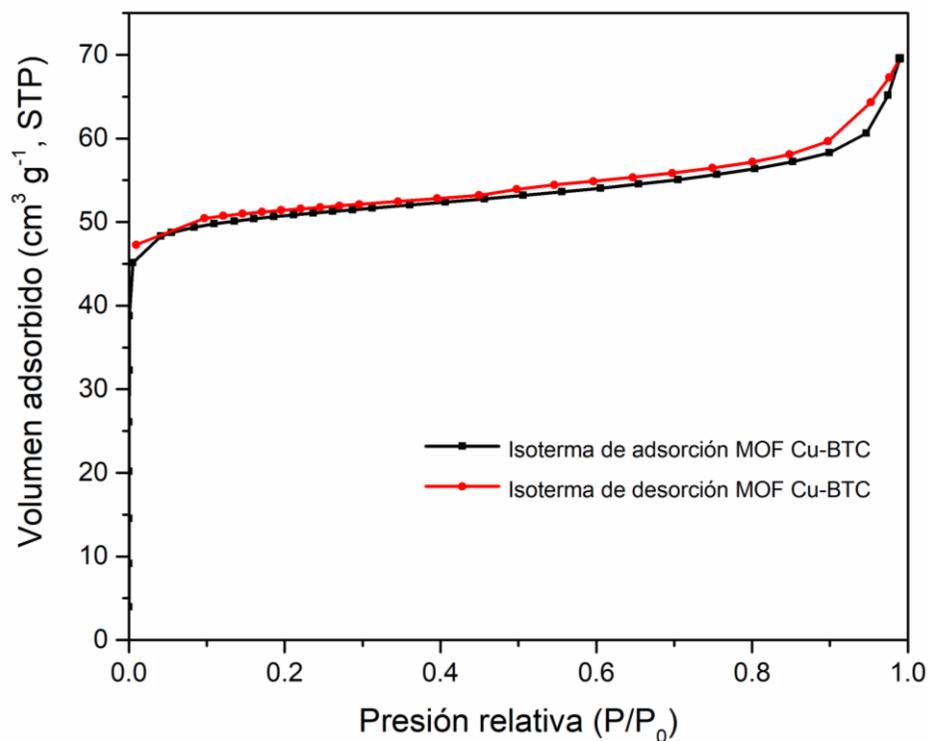


Figura 29. Isotherma de adsorción/desorción de N₂ a 77 K del MOF Cu-BTC.

En comparación con el MOF Zn-BTC y Ni-BTC, la histéresis presente en las isothermas de adsorción/desorción del MOF Cu-BTC se asignó a una histéresis tipo H4 asociada a la presencia de poros estrechos y con forma de rendija en el material [95].

Asimismo, se realizó el análisis BET, el cual se muestra en la Figura 30, considerando los datos de volumen adsorbido en las isothermas de adsorción.

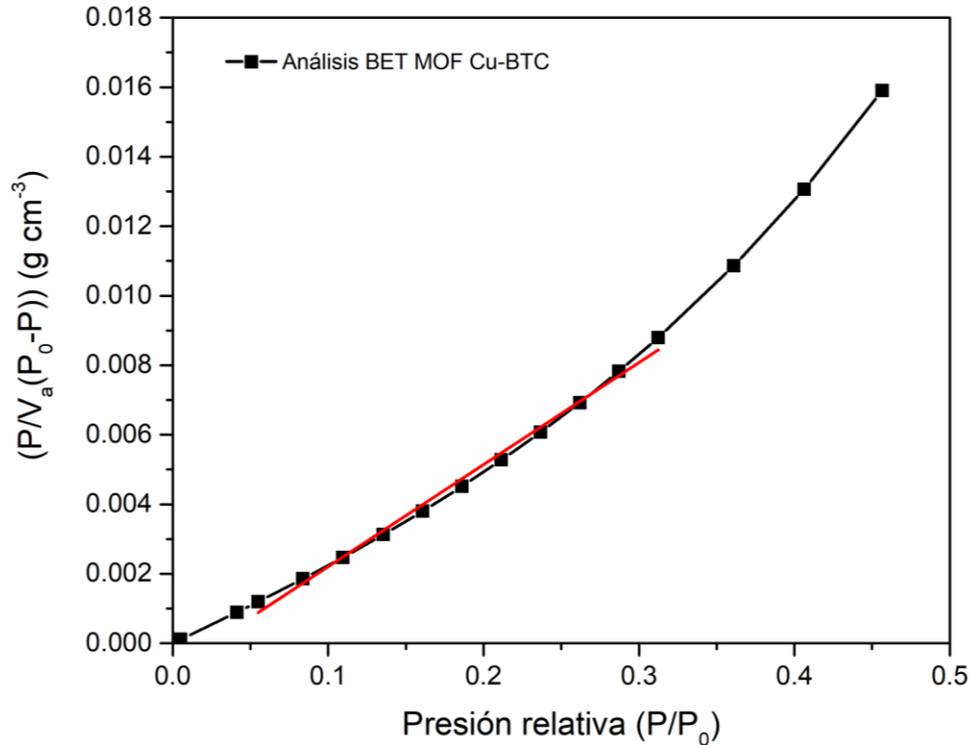


Figura 30. Análisis BET del MOF Cu-BTC.

Para la determinación del área superficial se tomaron las mismas consideraciones y cálculos que para el MOF Zn-BTC y Ni-BTC. Por lo tanto, se determinó un área superficial de $152 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Posteriormente, se determinó un diámetro promedio de poro en 2.83 nm utilizando la regla de Gurvich [94] considerando el volumen total de poros (V_p) y el área superficial (A_s).

Por último se realizó un análisis de distribución de tamaño de poro utilizando el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [97], la cual se muestra en la Figura 31. En él se puede observar que en el MOF Cu-BTC la mayor cantidad de poros exhiben tamaños menores a 20 nm .

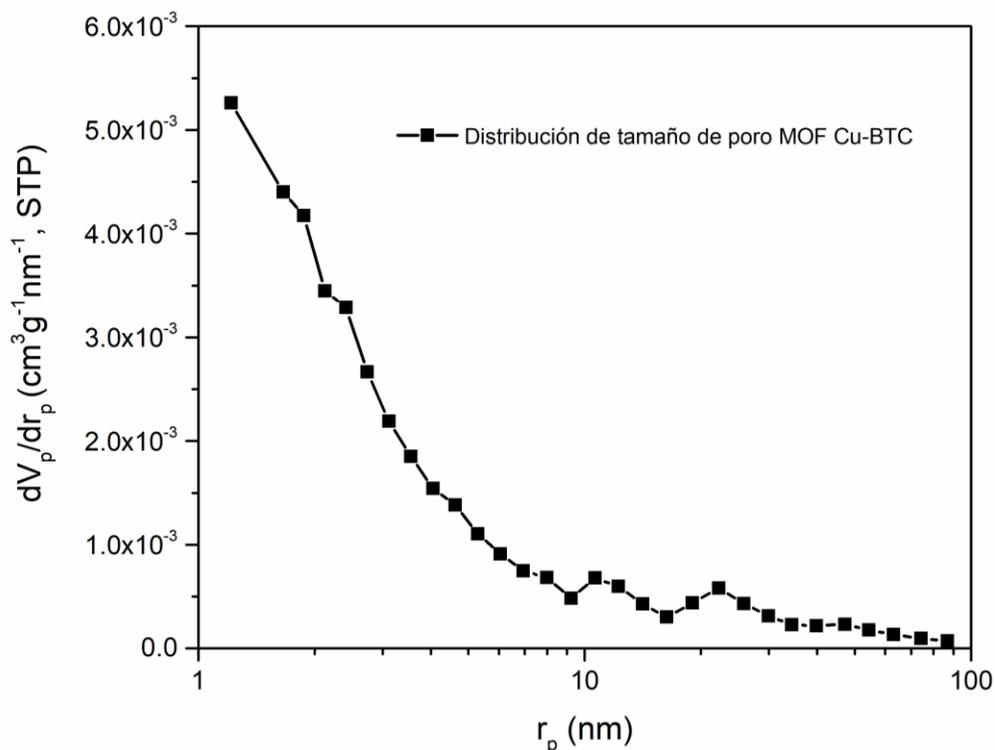


Figura 31. Distribución de tamaño de poro del MOF Cu-BTC.

Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS)

Finalmente, se midió el % de reflectancia difusa del MOF Cu-BTC para poder determinar su brecha de energía. La Figura 32 ilustra el espectro de reflectancia difusa del MOF Cu-BTC, se puede observar que al igual que los MOFs de Zn y Ni presenta una zona de absorción en la región ultravioleta en longitudes de onda entre 200 y 325 nm. Sin embargo, a diferencia de los dos anteriores materiales, también presenta una zona de absorción pronunciada entre 600 y 800 nm.

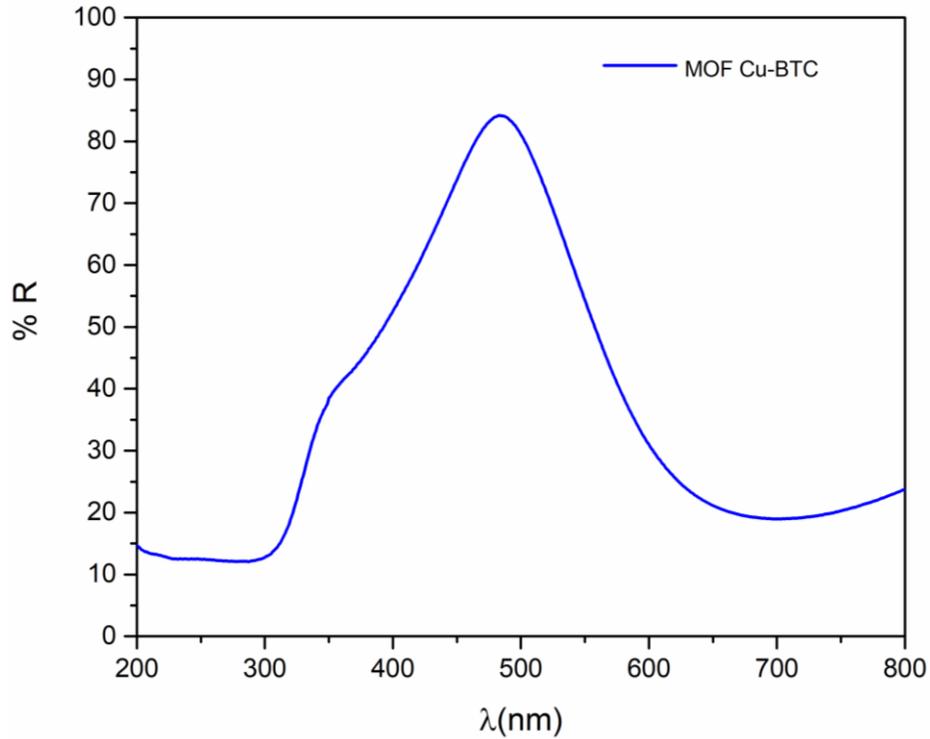


Figura 32. Espectro de % de reflectancia difusa del MOF Cu-BTC.

Por último, se determinó la E_g del MOF Cu-BTC con utilizando los datos de reflectancia difusa y la transformación de Kubelka-Munk [98,99]. En la Figura 33 se muestra el gráfico de T_{auc} para el MOF Cu-BTC y la determinación de la E_g en 3.76 eV.

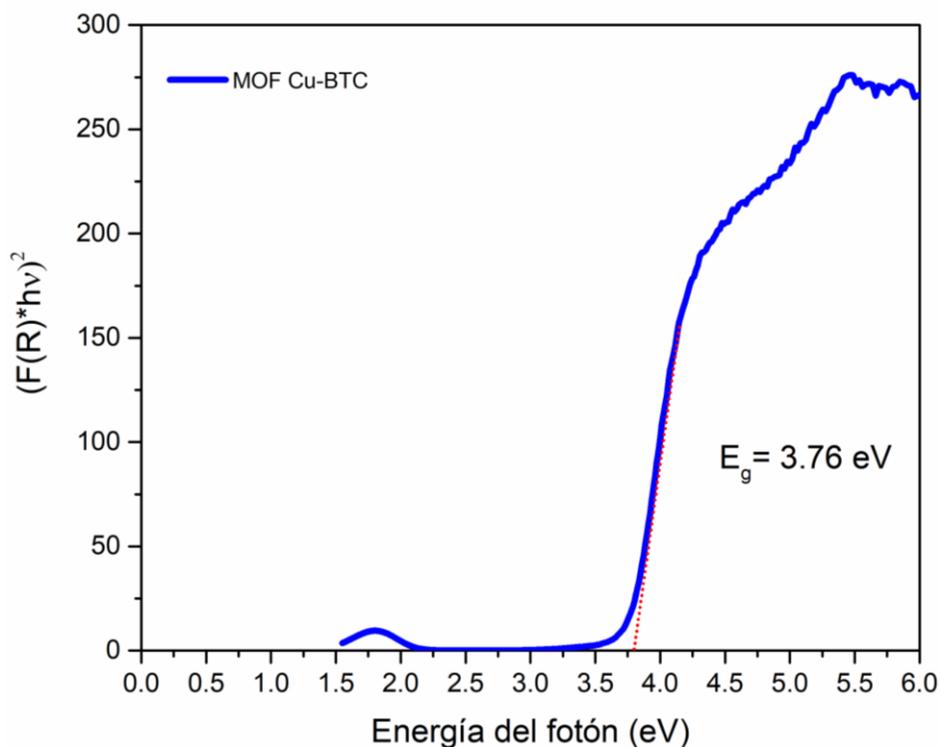


Figura 33. Gráfico de Tauc del MOF Cu-BTC.

4.2 Síntesis y caracterización de los MOFs calcinados

Después de haber sido calcinados a 600 °C en atmosfera de aire, cada una de las matrices carbonosas incrustadas con su respectivo óxido metálico (MO@C) se prepararon para su caracterización por XRD, DRS Y fisisorción de N₂, a continuación, se muestran los resultados.

4.2.1 ZnO@C

Difracción de rayos X (XRD)

La Figura 34 presenta el patrón de difracción de rayos X de la muestra MOF Zn-BTC calcinada a 600 °C en atmosfera de aire, el cual se encuentra comparado con la ficha JCPDS 361451 del ZnO en fase wurtzita hexagonal. Todas las señales en el patrón de difracción de la muestra empatan con la ficha JCPDS 361451 y fueron

indexadas con los planos cristalográficos correspondientes. No se observó la presencia de impurezas o subproductos después de la calcinación, solamente la presencia de ZnO en fase wurtzita hexagonal.

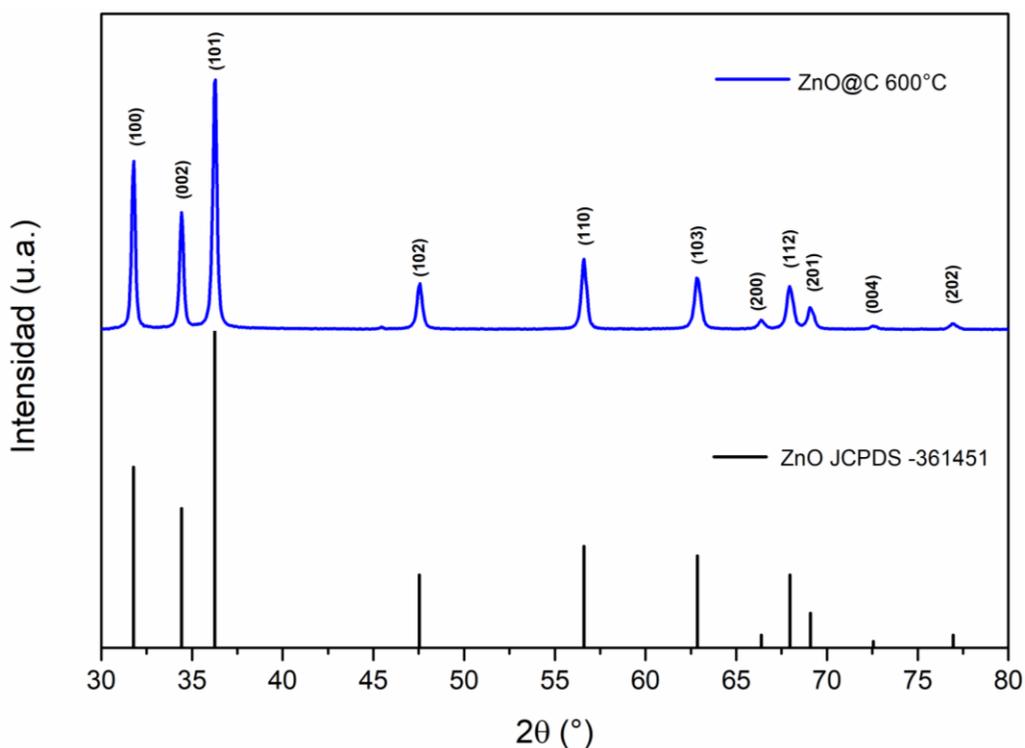


Figura 34. Difracción de rayos X del MOF Zn-BTC calcinado a 600 °C en aire.

Adicionalmente, se realizó una estimación del tamaño de cristalito a partir de las tres señales con mayor intensidad a valores de 2θ de 31.7° , 34.4° y 36.2° , correspondientes a los planos cristalográficos (100), (002) y (101), respectivamente, y utilizando la ecuación de Scherrer [84,85], se determinó un tamaño de cristalito aproximado de 34.7 nm.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología y el tamaño de partícula de la muestra ZnO@C se obtuvo mediante un análisis de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo y

un análisis de distribución de distribución de tamaño de partícula. En las micrografías a) y b) de la Figura 35, se puede observar que algunas de las partículas conservan la morfología tipo barra del MOF Zn-BTC de partida, mientras una gran cantidad de partículas presentan una morfología cuasi-esférica después del proceso de descomposición térmica.

Dicho cambio en la morfología se atribuyó al cambio en la estructura cristalina del material durante el tratamiento térmico. Este cambio en la red cristalina del material puede deberse a la conversión de los aniones carboxilatos en CO_2 durante el tratamiento térmico, los cuales se encuentran coordinados con los nodos metálicos de Zn a través de la red cristalina del MOF Zn-BTC [110].

Por último, es posible observar que algunas partículas tipo barra están formadas por partículas cuasi-esféricas y no por partículas con morfología tipo barra de menor tamaño como se observa en las micrografías del MOF de partida.

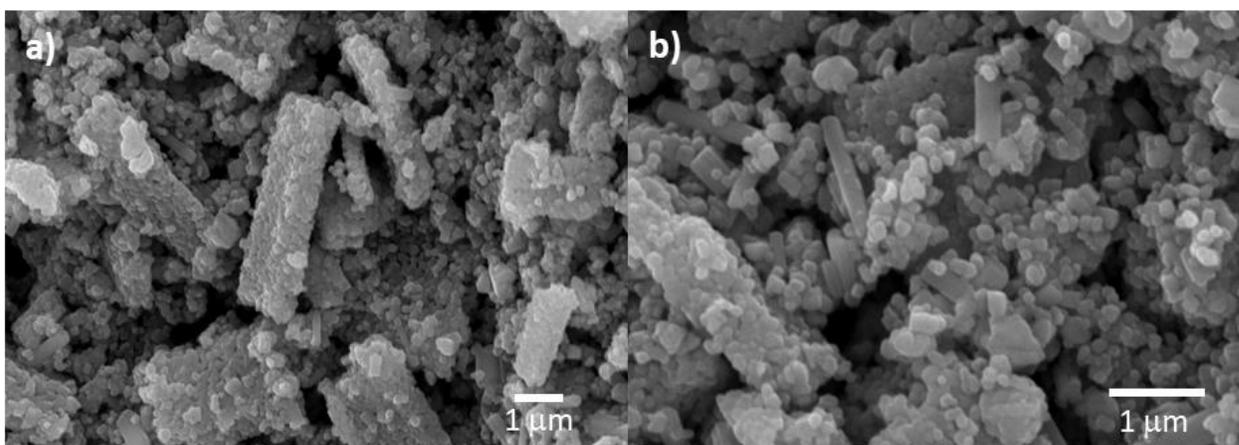


Figura 35. Micrografías de la muestra ZnO@C. a) 10, 000 magnificaciones y b) 20,000 magnificaciones.

Además, mediante el análisis de distribución de tamaño de partícula se determinó un tamaño de partícula de 131 ± 21 nm para las partículas cuasi-esféricas (midiendo 100 partículas para su determinación) y la presencia de micro barras con tamaños en un rango de 400 nm a 4 μ m.

Fisorción de nitrógeno

Posteriormente, se realizó un análisis de fisorción de nitrógeno con la finalidad de determinar el cambio en el área superficial y tamaño de poro después de realizar el tratamiento térmico sobre la muestra del MOF Zn-BTC. La Figura 36 muestra la isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de la muestra ZnO@C, la cual ha sido elucidada como una isoterma tipo IV con una histéresis del tipo H3 asignada comúnmente a materiales mesoporosos.

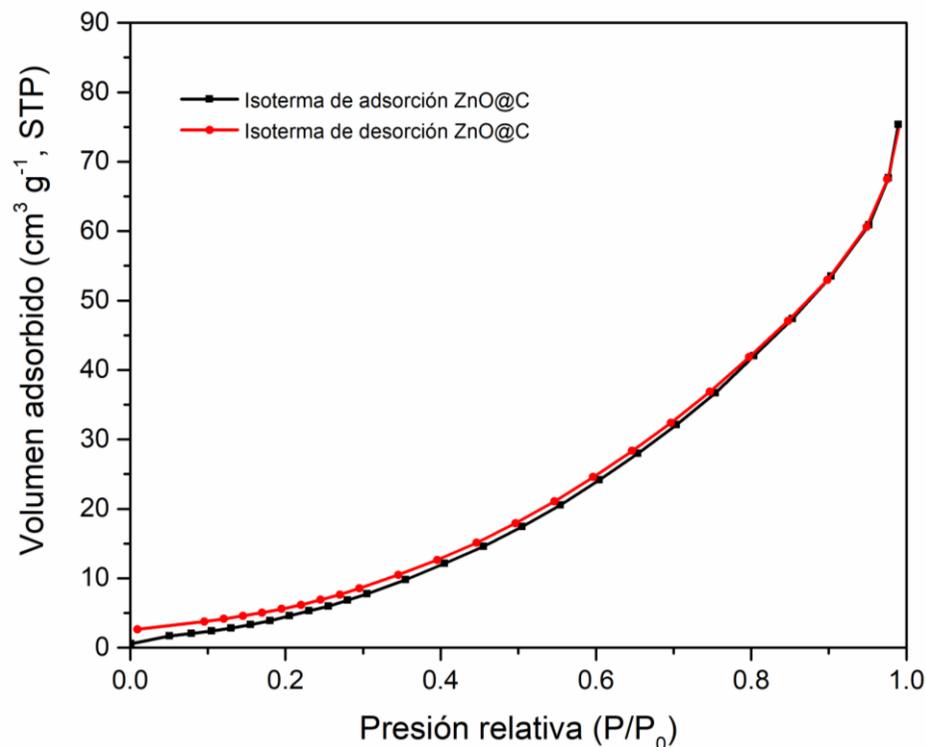


Figura 36. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de la muestra ZnO@C.

Asimismo, utilizando los datos de la isoterma de adsorción y el análisis de BET mostrado en la Figura 37 se determinó un área superficial específica de $12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Se observó que el valor del área superficial se incrementó con respecto al MOF Zn-BTC de partida, lo cual es consistente con lo visto en las micrografías, dado que las partículas del MOF disminuyeron su tamaño después del tratamiento térmico.

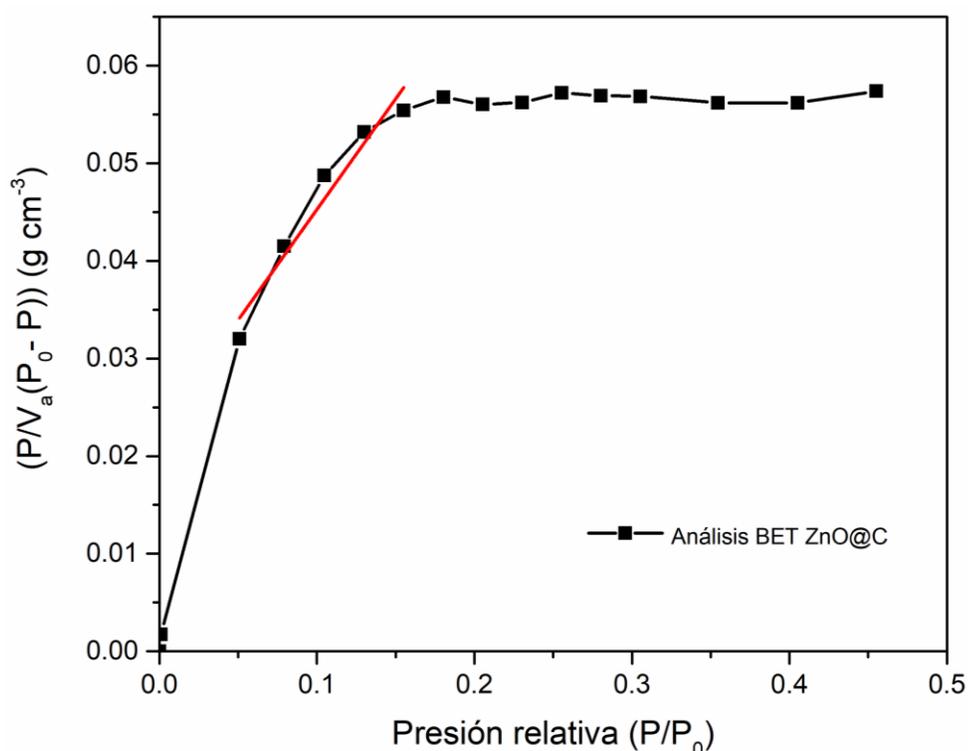


Figura 37. Análisis BET de la muestra ZnO@C.

Por último, se realizó un análisis BJH para determinar la distribución de tamaño de poro en la muestra ZnO@C, el cual se muestra en la Figura 38. A partir de este análisis se concluyó que el proceso de descomposición térmica no ejerció un efecto en el tamaño de poro de la muestra dado que la mayoría de los poros mantienen un tamaño menor a los 20 nm y mayor a 5 nm.

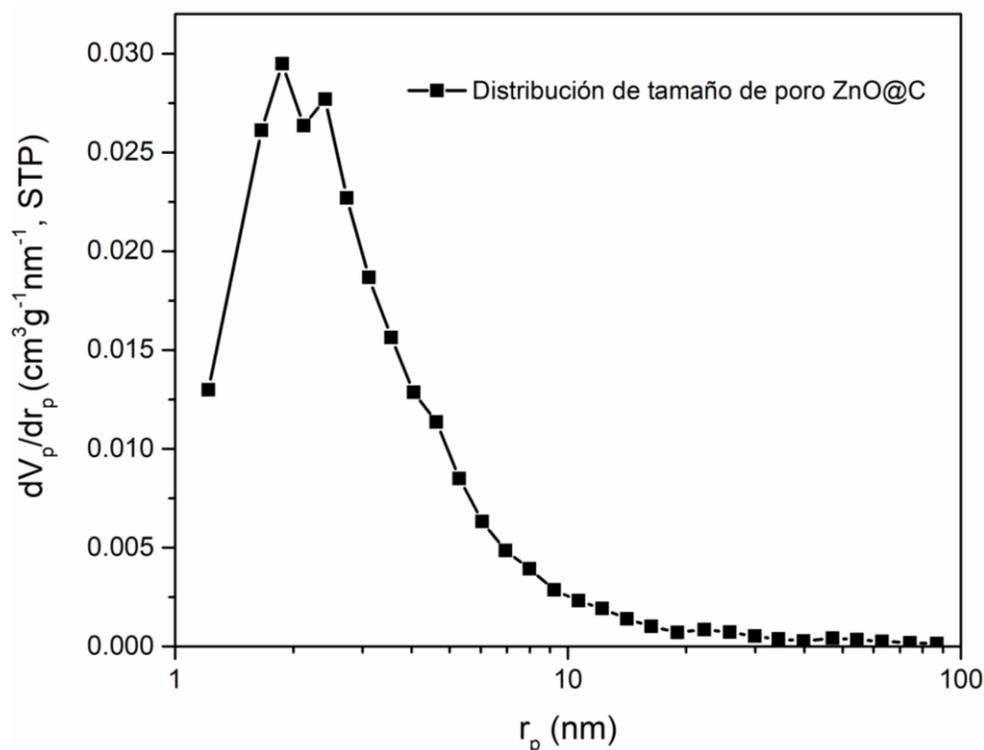


Figura 38. Análisis BJH de la muestra ZnO@C.

Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS)

A continuación, se muestran los resultados para la estimación de la brecha de energía (E_g) a partir de los datos proporcionados por los espectros de reflectancia difusa y el espectro de la transformación de Kubelka-Munk.

En la Figura 39 se observa el gráfico de % de reflectancia difusa del óxido de zinc incrustado en una matriz carbonosa. En comparación con el material de partida (MOF Zn-BTC), se puede apreciar que presenta un aumento en la longitud de onda de absorción de luz de 200 a 400 nm, aún en la zona del ultravioleta y cerca de la zona de la luz visible.

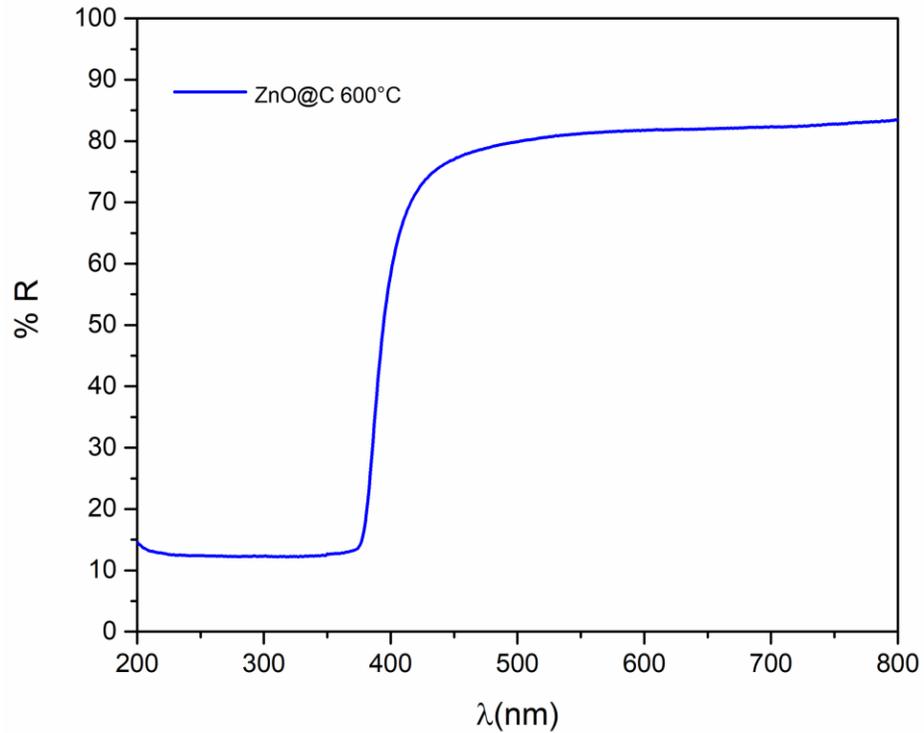


Figura 39. Espectro de % de reflectancia difusa del MOF Zn-BTC a 600 °C.

Utilizando los datos del análisis de reflectancia difusa y la transformación de Kubelka-Munk se realizó la estimación de la E_g en 3.22 eV para el ZnO@C, la Figura 40 muestra el gráfico de T_{auc} para el derivado de MOF ZnO@C. Este valor es más pequeño en comparación con la E_g del MOF Zn-BTC 4.01 eV, lo cual puede ser conveniente para la aplicación foto catalítica considerando el uso de la luz visible en lugar de luz ultravioleta.

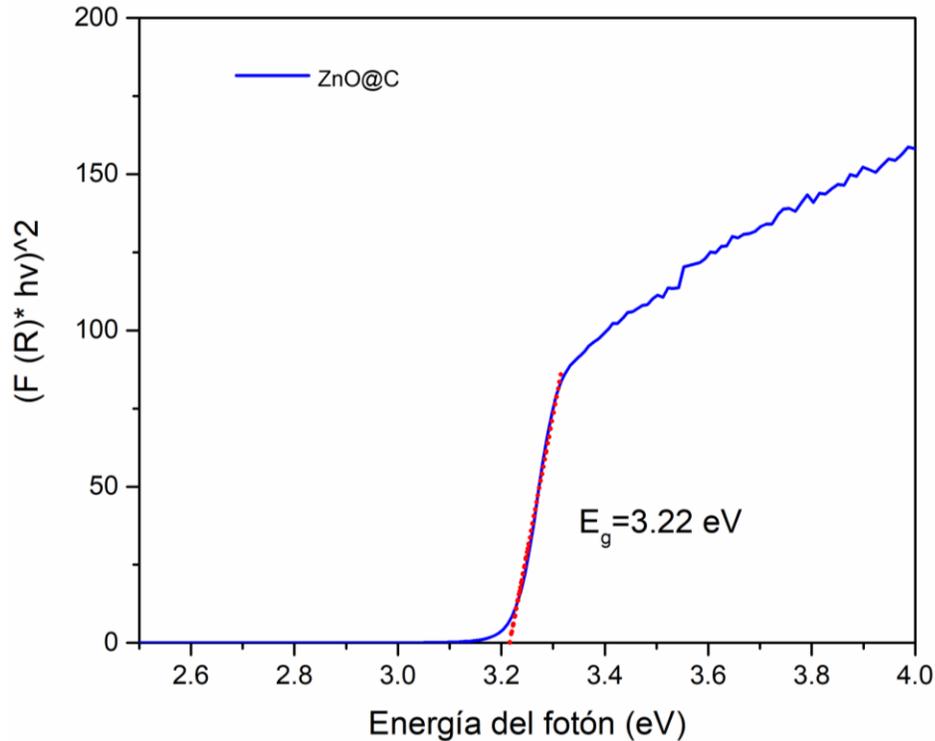


Figura 40. Gráfico de Tauc del MOF Zn-BTC calcinado a 600 °C.

4.2.2 NiO@C

Difracción de rayos X (XRD)

Asimismo, se analizó mediante XRD la muestra calcinada a 600 °C en atmosfera de aire del MOF Ni-BTC. La Figura 41 ilustra el patrón de difracción de rayos X de la muestra calcinada, el cual se encuentra comparado con el patrón de difracción del NiO con la ficha JCPDS 73-1519 y estructura cristalina cúbica. Se puede observar que todas las señales de difracción de la muestra coinciden con el patrón de difracción del NiO y cada una de las señales fue indexada de acuerdo con la señal correspondiente de la ficha JCPDS.

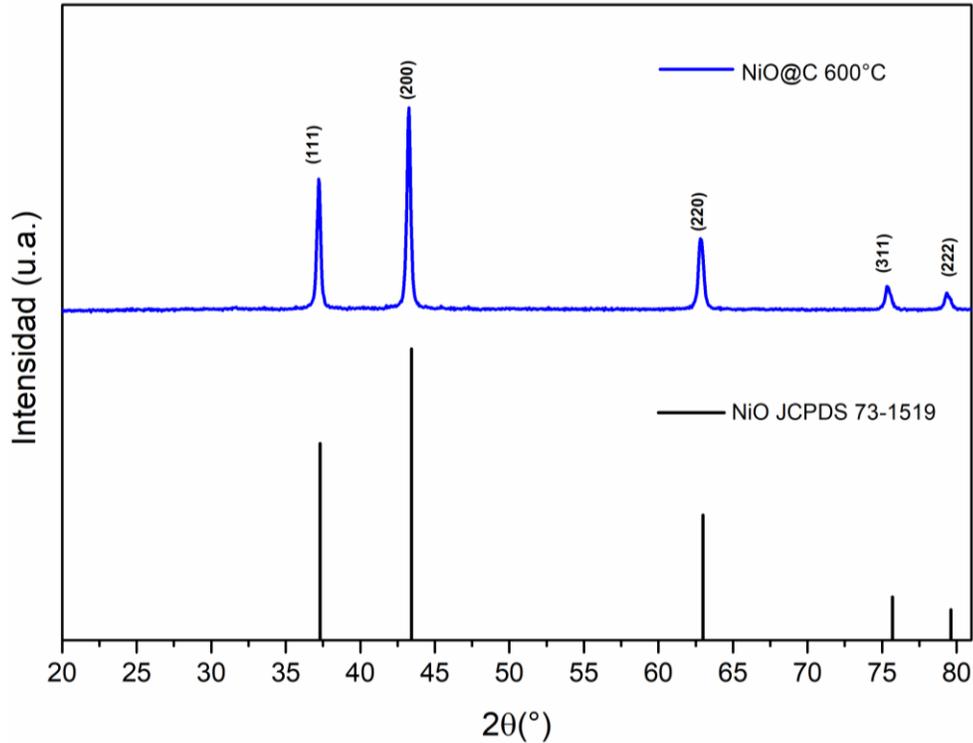


Figura 41. Difracción de rayos X del MOF Ni-BTC calcinado a 600 °C en aire.

Adicionalmente, se realizó una estimación del tamaño de cristalito para la muestra calcinada del MOF Ni-BTC. Se utilizaron las tres señales con mayor intensidad a valores de 2θ de 37.2°, 43.2° y 62.8°, correspondientes a los planos cristalográficos (100), (002) y (101), respectivamente, y utilizando la ecuación de Scherrer [84,85] se determinó un tamaño de cristalito aproximado de 28.6 nm.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Enseguida, se realizó un análisis de FE-SEM sobre la muestra NiO@C con la finalidad de observar el efecto del tratamiento térmico sobre la morfología y el tamaño de partícula del MOF Ni-BTC. A partir de las micrografías a) y b), observadas en la Figura 42, se determinó que las partículas de la muestra NiO@C

exhiben en su mayoría una morfología cuasi- esférica, sin presencia de partículas con morfología tipo barra características en el material del MOF Ni-BTC de partida.

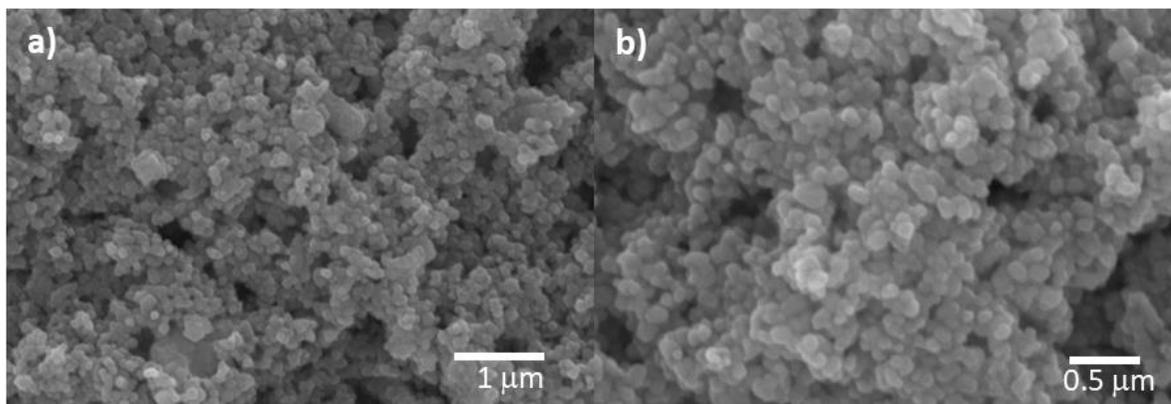


Figura 42. Micrografías de la muestra NiO@C. a) 20, 000 magnificaciones y b) 30,000 magnificaciones.

Similar a lo observado en el MOF Zn-BTC, el tratamiento térmico realizado sobre la red metal-orgánica del Ni-BTC produce un efecto en el cambio de morfología debido a la presencia del ligando orgánico BTC a través de la estructura cristalina del material. De acuerdo a la literatura, la descomposición térmica de este ligando orgánico sucede entre 380 y 480 °C [111], por lo cual durante la transformación del MOF al óxido metálico se favorece la formación de CO₂ (debido a la atmosfera de aire y a la presencia de los grupos carboxilatos) y la formación de una matriz carbonosa con el remanente de carbono proveniente del anillo aromático que se encuentra en el ligando [112].

Además, a través del análisis de distribución de tamaño de partícula se concluyó que estas partículas cuasi-esféricas exhiben un tamaño de 112 ± 18 nm (midiendo

100 partículas para su determinación), una distribución de tamaño de partícula y una morfología más homogénea en comparación con la muestra ZnO@C.

Fisisorción de nitrógeno

De igual forma, se realizó un análisis de fisisorción de nitrógeno para la muestra NiO@C con la finalidad de validar el incremento en área superficial específica esperado, dado que el tamaño de partícula de la muestra NiO@C presentó un decremento con respecto al MOF Ni-BTC de partida. En la Figura 43 se presenta la isoterma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K de la muestra NiO@C, la cual se asignó como una isoterma tipo IV característica en materiales mesoporosos y con una histéresis tipo H3 asociada a la presencia de poros anchos y con forma de rendija en el material, lo cual permite inferir que la descomposición térmica no afectó la forma de los poros del material de partida.

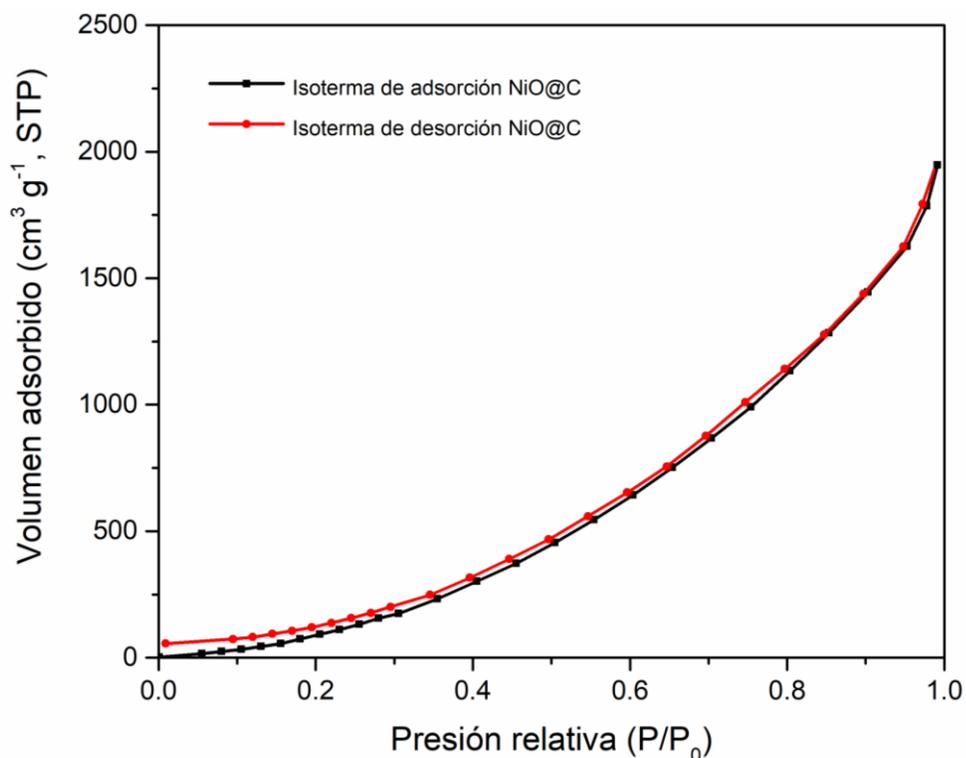


Figura 43. Isothermas de adsorción y desorción de N₂ a 77 K de NiO@C.

Utilizando los datos proporcionados por la isoterma de adsorción se realizó el gráfico para el análisis BET mostrado en la Figura 44, a partir de esta información se pudo determinar un área superficial específica de 202 m² g⁻¹, lo cual está en acuerdo con lo observado en el análisis de FE-SEM dado que se observó un menor tamaño de partícula en comparación con el material de partida.

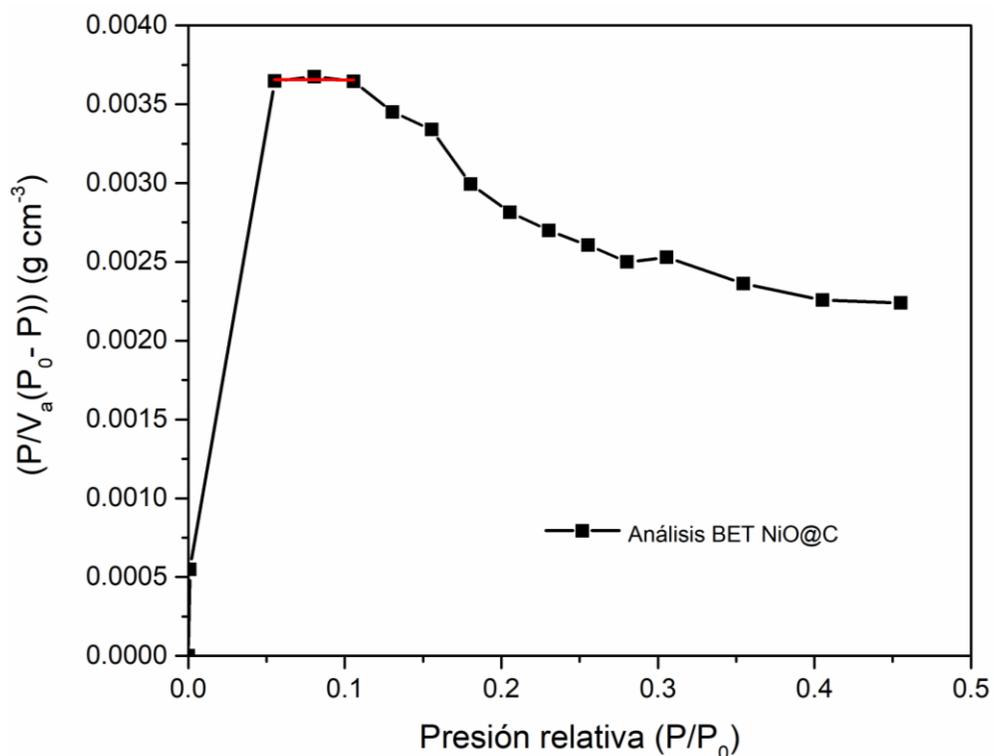


Figura 44. Análisis BET de la muestra NiO@C.

Por último, el análisis BJH que se muestra en la Figura 45 permitió determinar que el tamaño de poro no sufrió cambios después del proceso de tratamiento térmico dado que la mayoría continúa exhibiendo un tamaño menor a 20 nm.

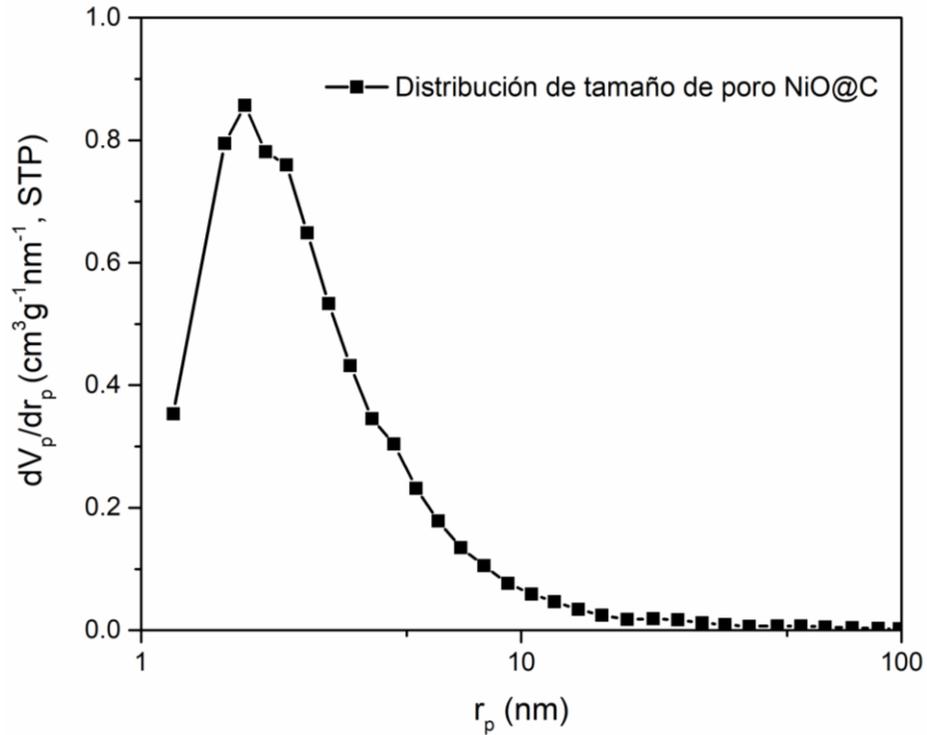


Figura 45. Análisis BJH de la muestra NiO@C.

Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS)

Asimismo, se realizó el análisis de espectroscopía de reflectancia difusa para el material carbonoso derivado del MOF Ni-BTC. En la Figura 46 se puede observar que el óxido de níquel incrustado en una matriz carbonosa (NiO@C) presenta un incremento en la longitud de onda de absorción en comparación con el material de partida.

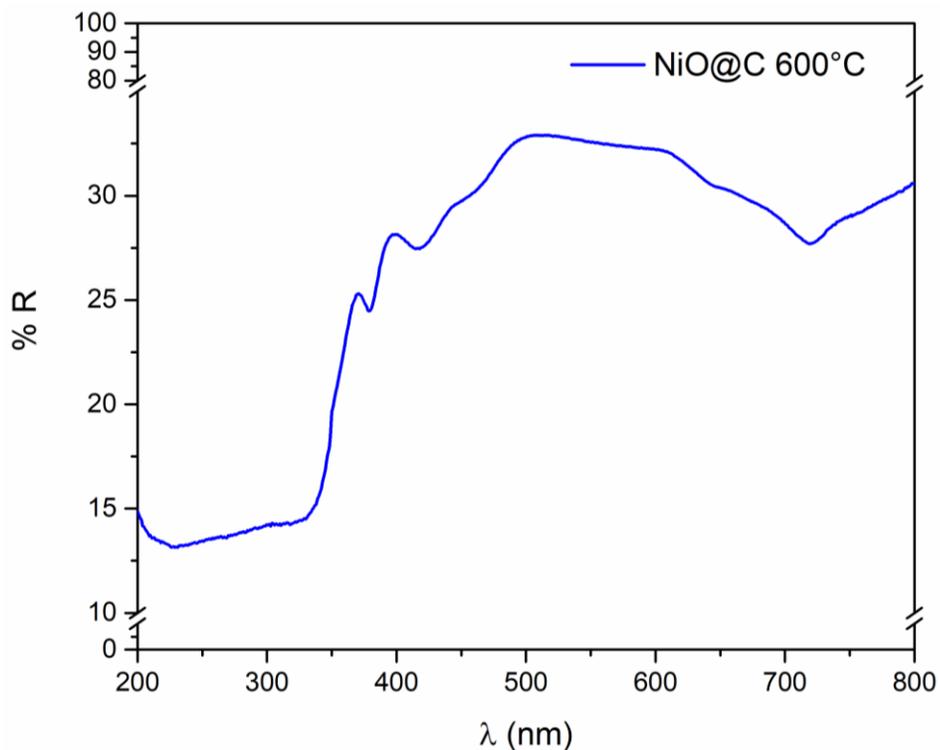


Figura 46. Espectro de % de reflectancia difusa del MOF Ni-BTC a 600 °C.

Enseguida, se determinó su E_g a partir de los datos del análisis de espectroscopía de reflectancia difusa y la transformación de Kubelka-Munk, con lo cual se obtuvo un valor de E_g de 2.96 eV, la Figura 47 presenta el gráfico de Tauc para el derivado de MOF NiO@C y su cálculo de E_g .

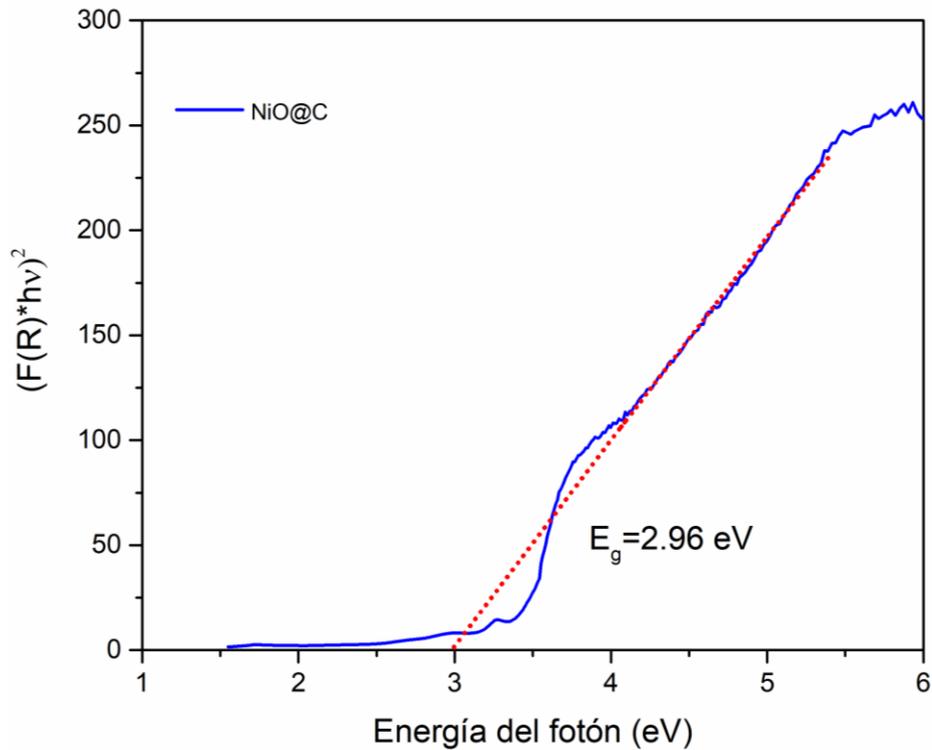


Figura 47. Gráfico de Tauc del MOF Ni-BTC calcinado a 600 °C.

4.2.3 CuO@C

Difracción de rayos X (XRD)

Por último, en la Figura 48 se ilustra el difractograma de rayos X de la muestra calcinada del MOF Cu-BTC a 600 °C en atmosfera de aire, la cual se encuentra comparada con la ficha JCPDS 48-1548 del CuO con un sistema cristalino monoclinico. Se observó que todas las señales obtenidas corresponden a las indicadas en la ficha, sin presencia de fases secundarias y sin crecimiento preferencial de planos cristalográficos.

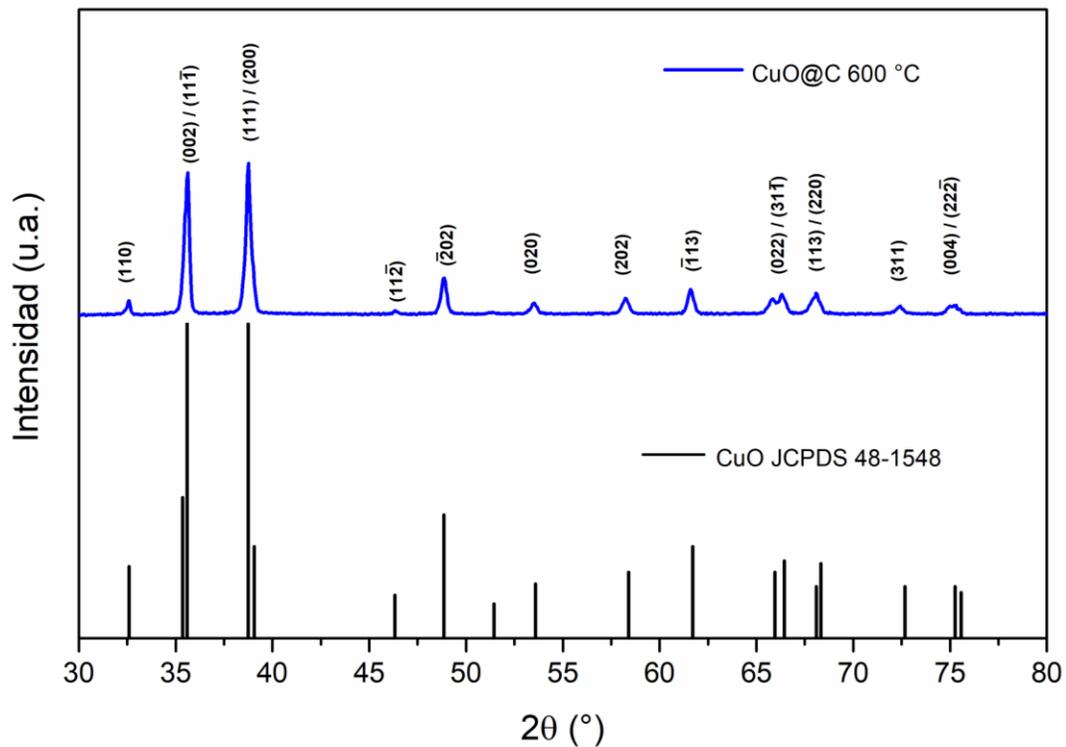


Figura 48. Difracción de rayos X del MOF Cu-BTC calcinado a 600 °C en aire.

Las señales observadas a valores de 2θ de 35.6° y 38.7° fueron deconvolucionadas e indexadas como se observa en la Figura 49 y Figura 50, respectivamente.

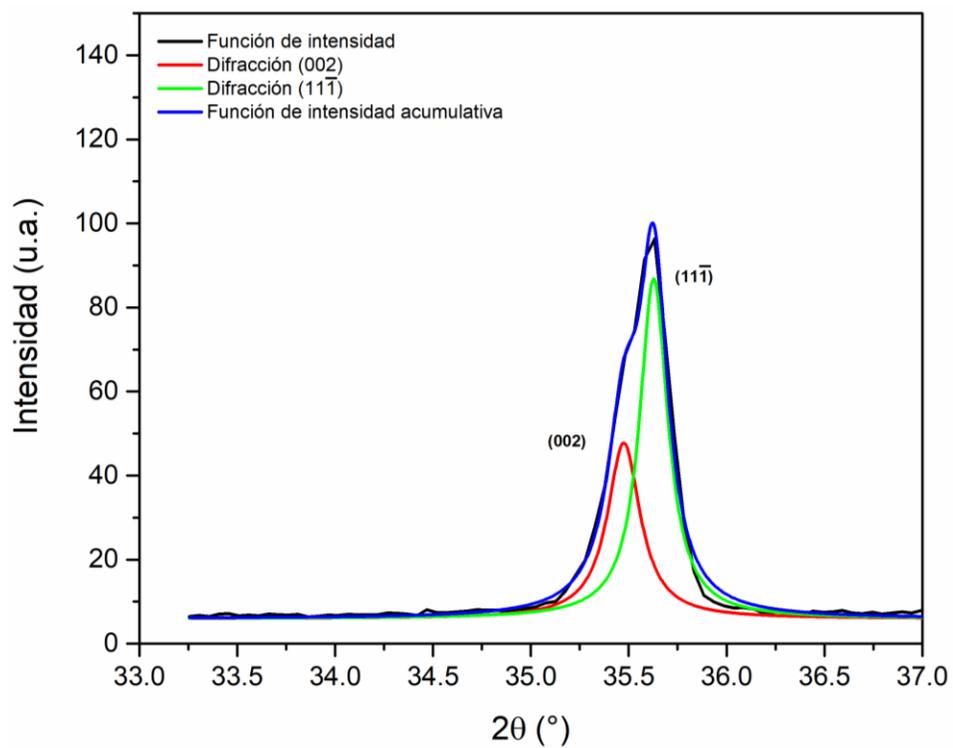


Figura 49. Deconvolución de la señal a 35.6 ° en 2θ del MOF Cu-BTC calcinado a 600 °C en atmosfera de aire.

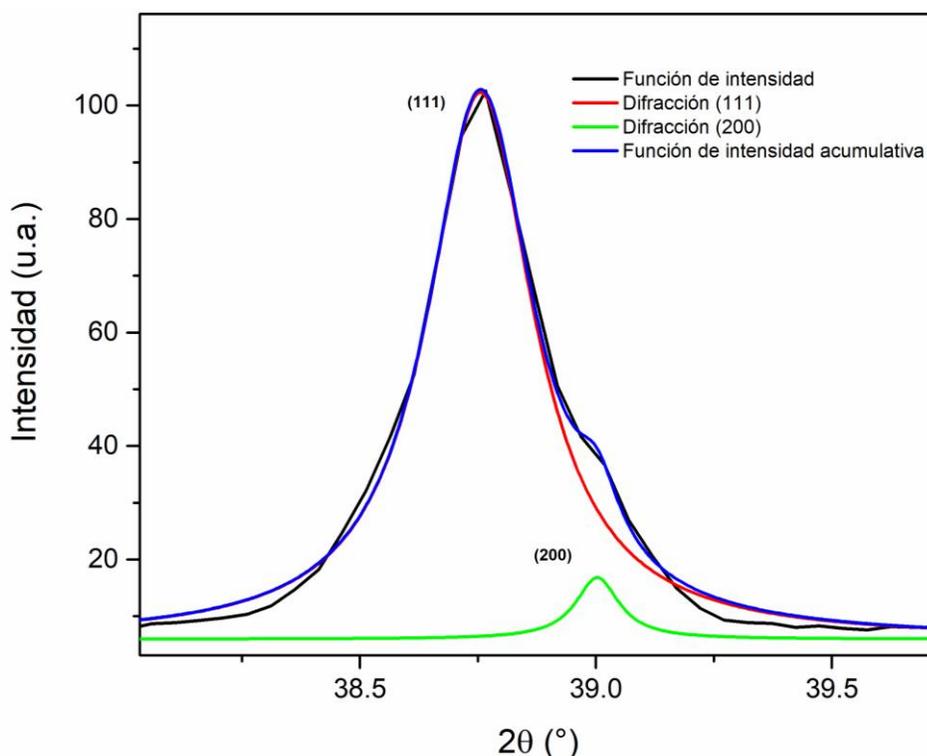


Figura 50. Deconvolución de la señal a 38.7 ° en 2θ del MOF Cu-BTC calcinado a 600 °C en atmosfera de aire.

Posteriormente, se realizó una estimación del tamaño de cristalito a partir de las tres señales con mayor intensidad a valores de 2θ de 35.6°, 38.7° y 48.8°, correspondientes a los planos cristalográficos (11 $\bar{1}$), (111) y (202), respectivamente, y utilizando la ecuación de Scherrer [84,85]. Se determinó así un tamaño de cristalito aproximado de 37.11 nm.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Consecutivamente, se realizó un análisis de FE-SEM con el fin de conocer la morfología y la distribución del tamaño de partícula de la muestra CuO@C. La Figura 51 muestra las micrográficas a) y b) de la muestra CuO@C, donde se observó que las partículas del compuesto carbonoso derivado del MOF Cu-BTC exhibieron

la presencia de aglomerados en la muestra y no presentaron una morfología definida después del proceso de descomposición térmica.

El efecto de coalescencia que observa en las micrografías se atribuyó a la temperatura de descomposición térmica de 600 °C. De acuerdo con la literatura, para los compuestos carbonosos derivados del MOF Cu-BTC, una temperatura de descomposición térmica entre 400 y 450 °C proporciona mayor área superficial en comparación con temperaturas entre 500 y 800 °C [113].

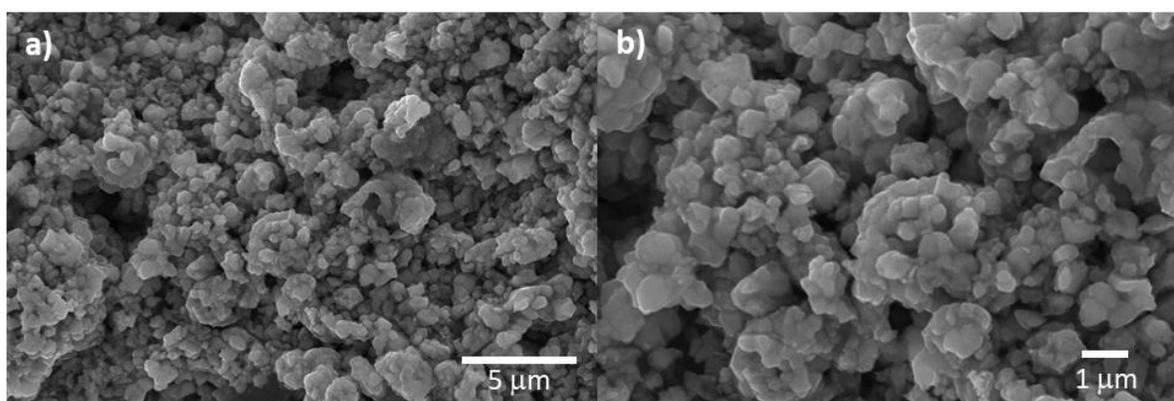


Figura 51. Micrografías de SEM de la muestra CuO@C. a) 5,000 magnificaciones y b) 10,000 magnificaciones.

Por último, el análisis de distribución de tamaño de partícula exhibió un rango de tamaños de partícula de 300 a 500 nm, un tamaño mayor en comparación con la distribución del tamaño de partícula del MOF de partida.

Fisisorción de nitrógeno

Por otro lado, se realizó un análisis de Fisisorción de nitrógeno con la finalidad de observar el efecto del tratamiento térmico en las propiedades superficiales como

área superficial específica y la distribución del tamaño de poro en la muestra CuO@C.

En la Figura 52 se muestra la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K de la muestra CuO@C, la cual fue identificada como una isoterma tipo IV con una histéresis tipo H3, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, y normalmente presente en materiales mesoporosos.

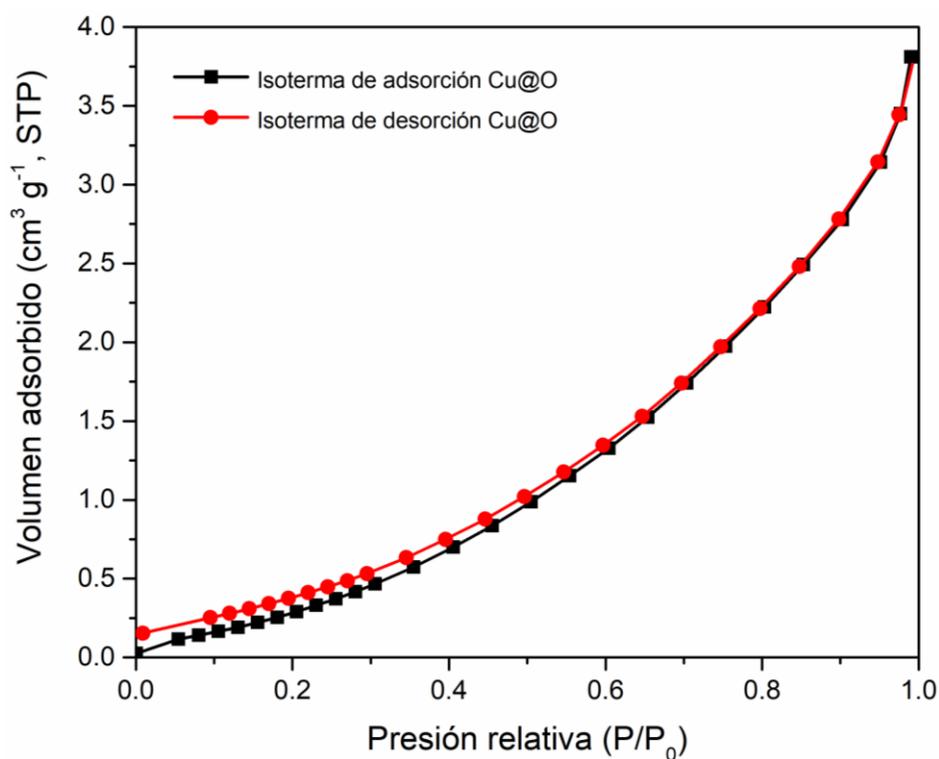


Figura 52. Isotermas de adsorción y desorción de N₂ a 77 K de la muestra CuO@C.

Asimismo, la Figura 53 muestra el análisis BET de la muestra CuO@C, utilizando los datos de adsorción de nitrógeno presentados en la gráfica anterior, con el cual se determinó un área superficial específica de 1.75 m² g⁻¹. A partir de

este valor obtenido, se concluyó que el tratamiento térmico y la formación de aglomerados redujeron el área superficial del MOF de partida.

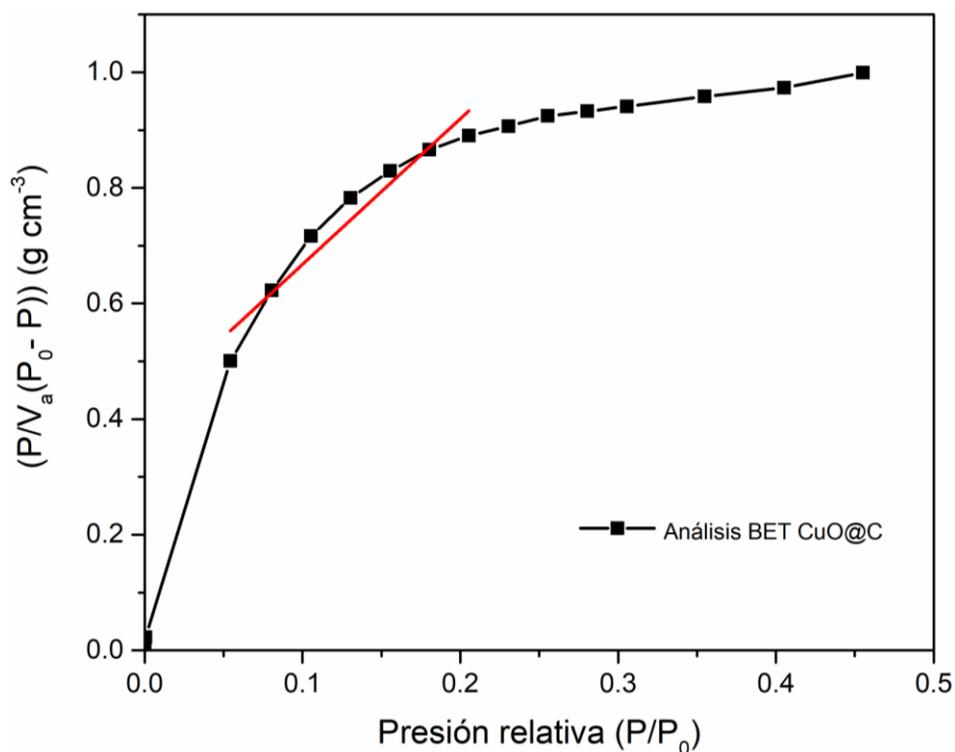


Figura 53. Análisis BET de la muestra CuO@C.

Por último, se realizó un análisis BJH con la finalidad de observar el efecto en el tamaño de poro del MOF de partida después de ser sometido a una descomposición térmica. En la Figura 54 se ilustra el análisis BJH de la muestra CuO@C, con el cuál se pudo concluir que los poros mantienen la distribución de tamaño después del proceso de tratamiento térmico.

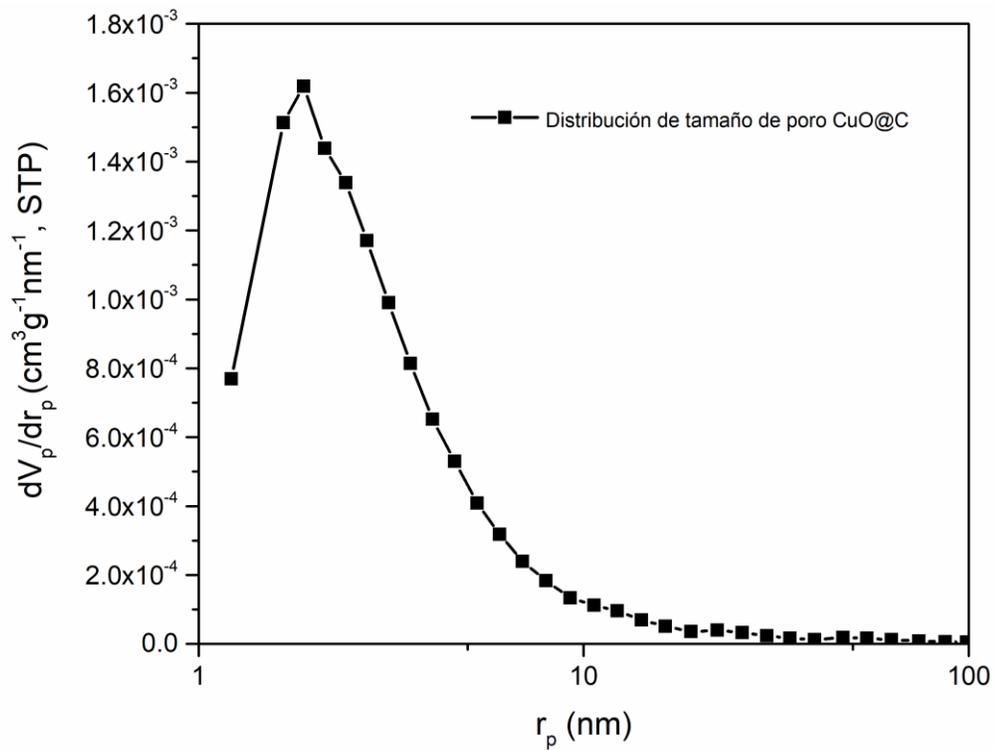


Figura 54. Análisis BJH de la muestra CuO@C.

Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS)

Finalmente, en la Figura 55 se presenta la caracterización de la muestra calcinada del MOF Cu-BTC a 600 °C mediante espectroscopía de reflectancia difusa. A diferencia del MOF Cu-BTC, material presenta una reflectancia debajo del 20% en longitud de onda entre 200 y 800 nm.

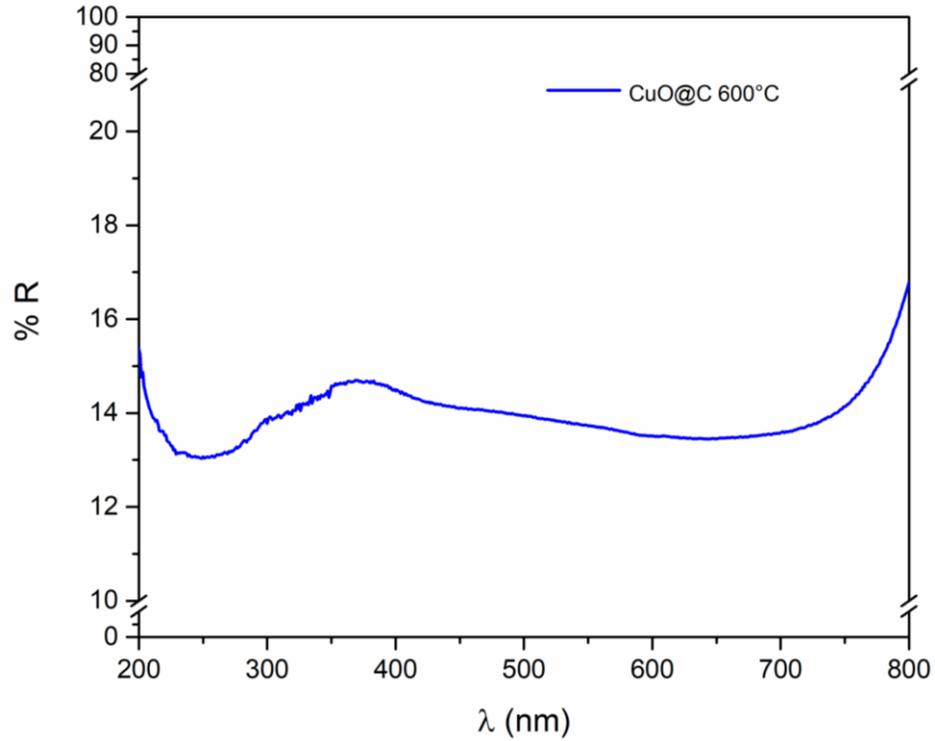


Figura 55. Espectro de % de reflectancia difusa del MOF Cu-BTC calcinado a 600 °C.

Posteriormente, mediante la transformación de Kubelka-Munk y los datos de espectroscopía de reflectancia difusa se procedió a calcular la brecha de energía del material, lo cual se observa en el gráfico de Tauc mostrado en la Figura 56, obteniéndose un valor de E_g de 2.77 eV.

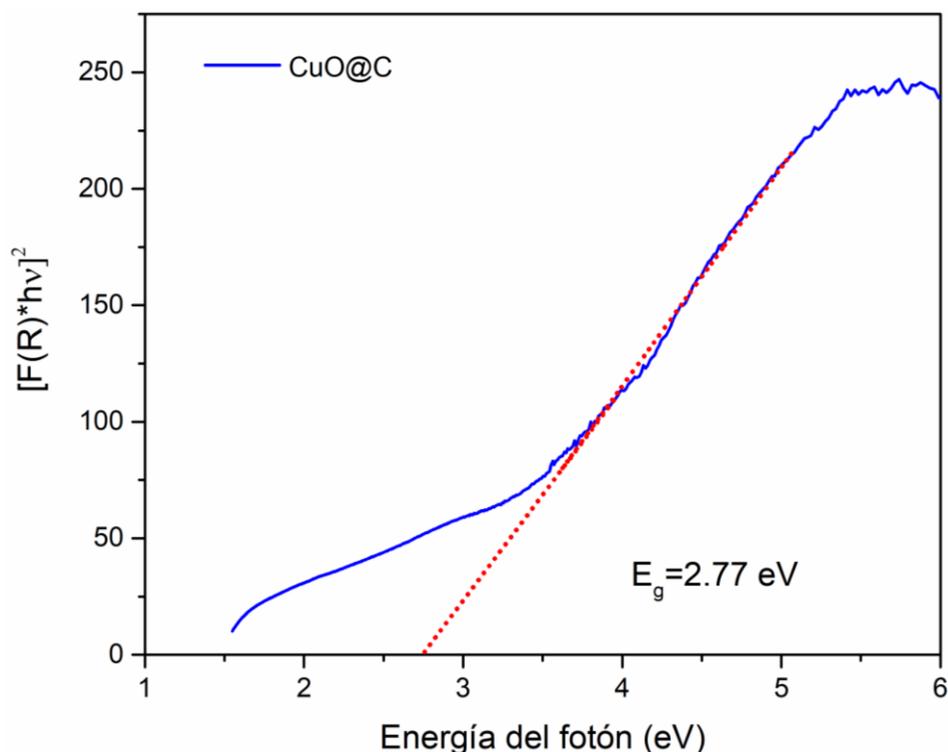


Figura 56. Gráfico de Tauc del MOF Cu-BTC calcinado a 600 °C.

4.3 Caracterización de los MOFs calcinados decorados con NPs de oro

4.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS)

En la Figura 57 se muestra la caracterización morfológica y elemental de las matrices carbonosas decoradas con oro (Au/ZnO@C, Au/NiO@C y Au/CuO@C) con el objetivo de confirmar la incorporación del oro en cada uno de los compuestos derivados de MOFs, y de observar su distribución sobre la superficie de la muestra. Las Figuras 58 a) y b) muestran el análisis morfológico y elemental de la muestra Au/ZnO@C. En el espectro de EDS se puede observar que los elementos constituyentes de la muestra son Zn, O, Au y C, y que la señal del elemento oro exhibe menor intensidad en comparación con el resto de los elementos. Asimismo,

se observan los resultados de las muestras de Au/NiO@C y Au/CuO@C, las cuales exhibieron la presencia superficial de los elementos como Ni, O, Au y C, y Cu, O, Au y C, respectivamente.

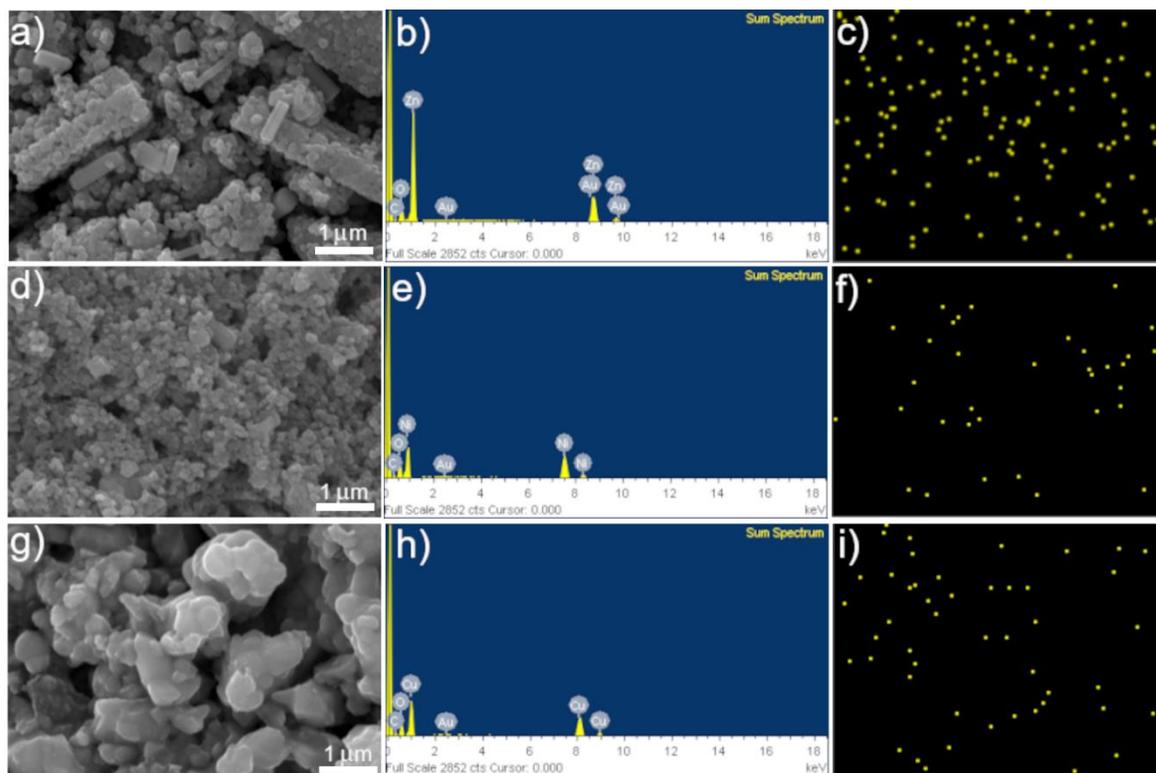


Figura 57. Caracterización morfológica y elemental de los compuestos derivados de MOFs y decorados con oro. a) Micrografía de SEM de la muestra Au/ZnO@C, b) Espectro de EDS de la muestra Au/ZnO@C, c) Mapeo elemental de Au en la muestra Au/ZnO@C, d) Micrografía de SEM de la muestra Au/NiO@C, e) Espectro de EDS de la muestra Au/NiO@C, f) Mapeo elemental de Au en la muestra Au/NiO@C, g) Micrografía de SEM de la muestra Au/CuO@C, h) Espectro de EDS de la muestra Au/CuO@C, i) Mapeo elemental de Au en la muestra Au/CuO@C.

4.3.2 Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES)

Adicionalmente, se realizó un análisis de ICP-OES con el objetivo de determinar cuantitativa y cualitativamente la presencia de las nanopartículas de oro sobre las muestras. Debido a la disponibilidad del equipo únicamente pudieron llevarse a cabo los análisis para las muestras 0.5% p/p Au/ZnO@C, 0.5% p/p Au/NiO@C y 0.75% p/p Au/CuO@C.

Se determinó una concentración de oro de 1200 y 3200 ppm para las muestras 0.5% p/p Au/ZnO@C, 0.5% p/p Au/NiO@C, respectivamente, y una concentración de 4600 ppm para la muestra 0.75% p/p Au/CuO@C. A partir de este análisis pudimos confirmar la baja incorporación de oro en las muestras y se calculó un porcentaje de rendimiento del 60% para las muestras decoradas con una concentración de 0.75% p/p Au, y del 20% para las muestras decoradas con una concentración de 0.5% p/p Au. Para ambos % de decoración, el bajo rendimiento de reacción puede atribuirse a que algunos iones citrato pudieron incorporarse sobre las moléculas de oxígeno presentes en la superficie de la matriz carbonosa, reduciéndose la cantidad de oro elemental disponible para la decoración y pudiendo generar algunas vacancias de oxígeno en cada matriz carbonosa [114,115].

Asimismo, la diferencia en % de rendimientos se puede atribuir al incremento en la concentración de oro al pasar de 0.5% p/p a 0.75% p/p, dado que hay una mayor concentración de iones oro disponibles para producir nanopartículas de oro [35].

4.3.3 Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS)

Posteriormente, se realizó un análisis de DRS para observar el efecto de la incorporación de las nanopartículas de oro en las propiedades optoelectrónicas de cada matriz carbonosa. En la Figura 58 a), b), y c) se puede observar el gráfico de Tauc, obtenido a partir de los datos de reflectancia difusa, para la muestra del MOF Zn-BTC, la muestra ZnO@C y la muestra Au/ZnO@C. En dicho gráfico se observa que la incorporación del oro en la muestra ZnO@C no produce ningún cambio en la brecha de energía del compuesto.

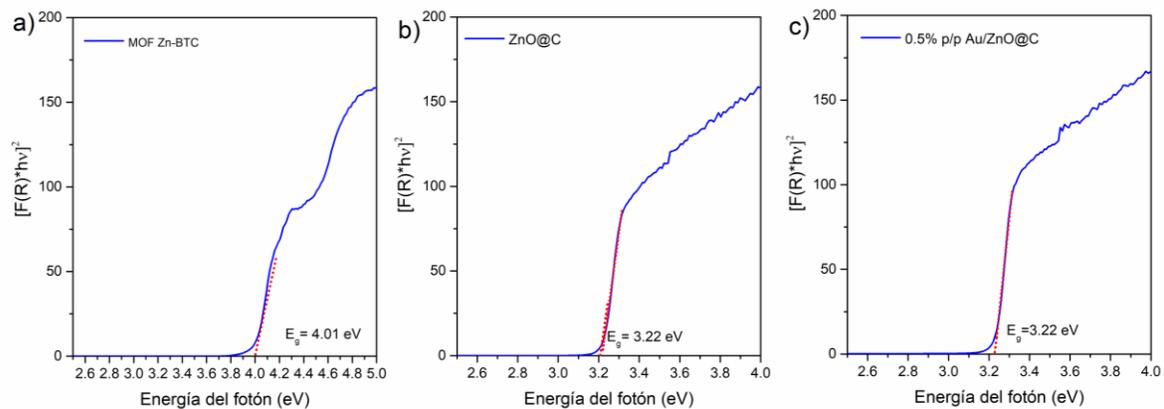


Figura 58. Gráficos de Tauc derivados de los análisis de DRS. a) Muestra MOF Zn-BTC, b) Muestra ZnO@C, y b) Muestra 0.5% p/p Au/ZnO@C.

Sin embargo, al analizar la Figura 59 del análisis de reflectancia difusa para las muestras ZnO@C y Au/ZnO@C, se observan dos señales de absorción a 526 nm y 560 nm para las muestras decoradas con 0.5% p/p y 0.75% p/p, respectivamente. De acuerdo con lo reportado en literatura, estas señales de absorción son atribuidas a la incorporación del oro en el material y al efecto de resonancia de plasmón superficial localizado (LSPR) presente en nanopartículas de metales nobles [116].

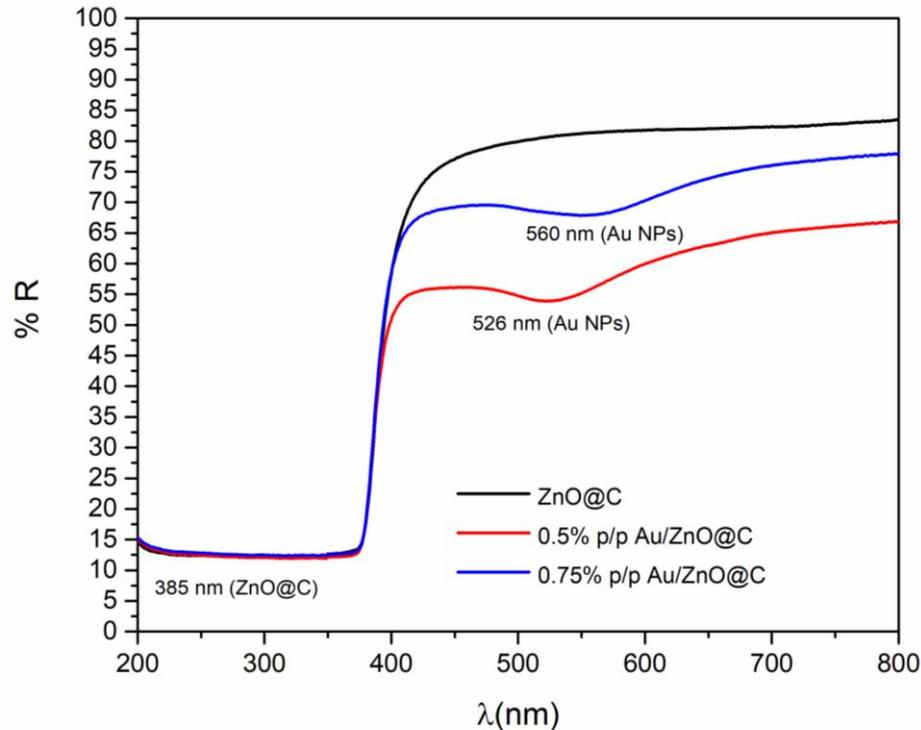


Figura 59. Análisis de DRS para la muestra ZnO@C y las muestras Au/ZnO@C.

Asimismo, la diferencia en la posición de la banda de absorción a 526 nm para la muestra 0.5% p/p Au/ZnO@C y a 560 nm para la muestra 0.75% p/p Au/ZnO@C, observada en la Figura 59, se puede atribuir al crecimiento de las nanopartículas de oro debido al incremento en la concentración de iones oro. Es decir, con base a la posición de las bandas de absorción las nanopartículas de oro podrían exhibir un mayor tamaño a 560 nm [116–118].

Por otro lado, las muestras NiO@C y CuO@C exhibieron un cambio en la energía de banda prohibida debido a la incorporación de las nanopartículas de oro. Lo anterior puede observarse en la Figura 60 a), b), y c) para las muestras NiO@C. Al observar la reducción en la energía de banda prohibida desde 3.98 eV hasta 2.76

eV para una concentración de nanopartículas de oro de 0.5 % p/p, se puede inferir que la capacidad para absorber luz visible se promueve al calcinar el MOF Ni-BTC, incorporar las nanopartículas de oro en la matriz carbonosa, y al incrementar el porcentaje de oro en la muestra NiO@C (E_g de 2.62 eV para la muestra con una concentración de oro de 0.75% p/p).

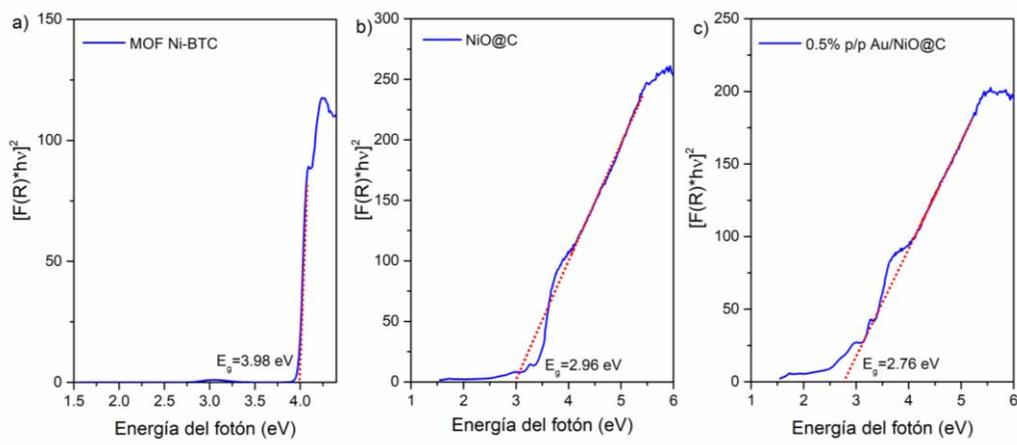


Figura 60. Gráficos de Tauc derivados de los análisis de DRS. a) Muestra MOF Ni-BTC, b) Muestra NiO@C, y b) Muestra 0.5% p/p Au/NiO@C.

Por último, la Figura 61 a), b), y c) muestra el efecto de las NPs de oro en la energía de banda prohibida de la muestra CuO@C. En este gráfico es posible observar que la adición de oro a la matriz carbonosa incrustada con óxidos metálicos promueve la reducción de la E_g de 2.77 eV a 2.55 eV, y como consecuencia la absorción de luz visible en el compuesto Au/CuO@C. Sin embargo, no existe una mayor reducción en la energía de banda prohibida al incrementar la concentración de nanopartículas de oro en el material, como se observó en el compuesto Au/NiO@C.

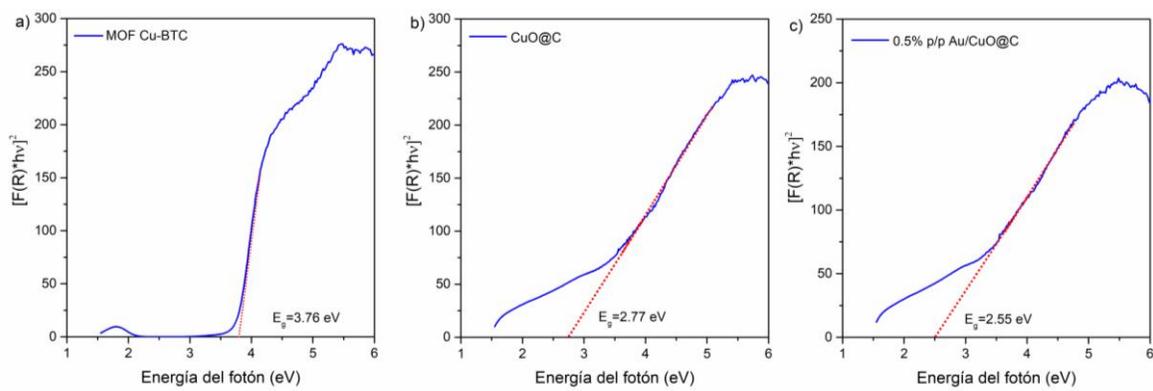


Figura 61. Gráficos de Tauc derivados de los análisis de DRS. a) Muestra MOF Cu-BTC, b) Muestra CuO@C, y b) Muestra 0.5% p/p Au/CuO@C.

La Tabla 6 muestra un resumen de los resultados de caracterización estructural, superficial, y óptica para cada una de las muestras sintetizadas en este trabajo. En ella se puede observar que el proceso de calcinación y la posterior decoración con oro ocasionan un corrimiento hacia el rojo en los valores de E_g para cada compuesto (ZnO@C, NiO@C y CuO@C), los cuales se encuentran dentro de los valores previamente ya reportados por otros trabajos en la literatura [119–121].

Tabla 6. Resultados de caracterización de las muestras de MOFs, derivados carbonosos de MOF y derivados carbonosos de MOF decorados con oro.

Muestra	Tamaño promedio de cristalito/nm		Área superficial /m ² g ⁻¹		E _g /eV		E _g con Au /eV	
	Antes de calcinar	Después de calcinar	Antes de calcinar	Después de calcinar	Antes de calcinar	Después de calcinar	0.5 % Au p/p	0.75 % Au p/p
MOF Zn-BTC	48	34.7	6.3	12.1	4.01	3.22	3.22	3.22
MOF Ni-BTC	33	28.6	5.8	202	3.98	2.96	2.76	2.62
MOF Cu-BTC	50	37.1	152	1.75	3.76	2.77	2.55	2.55

4.3.4 Espectroscopía de Fotoluminiscencia (PL) y caracterización fotoelectroquímica

Debido a que las únicas muestras que exhibieron un incremento en la capacidad de absorción de luz visible con la incorporación de las NPs de Au fueron Au/CuO@C y Au/NiO@C, y dado que fue necesario seleccionar únicamente una muestra para realizar la aplicación fotocatalítica de fotorreducción de CO₂, se decidió analizar la eficiencia de separación de los pares electrón-hueco mediante un análisis de espectroscopía de fotoluminiscencia.

En la Figura 62 se muestra el espectro de fotoluminiscencia de las muestras CuO@C y NiO@C. En ambos espectros se observa que la intensidad del espectro se reduce al adicionar las NPs de oro y al incrementar la concentración de oro en las muestras, de 0.5% p/p a 0.75% p/p.

De acuerdo con lo ya reportado en literatura [44,45], la reducción en la intensidad de los espectros de fotoluminiscencia está asociada con el aumento en la eficiencia de separación del par electrón-hueco y a la reducción en la recombinación de dichos portadores de carga, lo cual puede ayudar a mejorar la eficiencia de fotoconversión en aplicaciones fotocatalíticas [122–124].

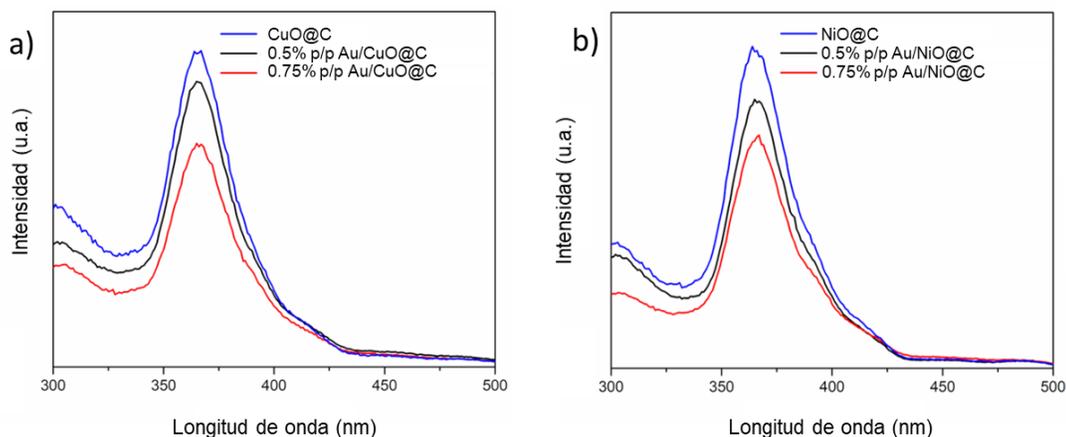


Figura 62. Espectros de fotoluminiscencia de las muestras NiO@C y CuO@C y el efecto debido a la decoración con nanopartículas de oro. a) Espectro de fotoluminiscencia de la muestra CuO@C y la muestra CuO@C decorada con 0.5 y 0.75 % p/p de NP de oro, y b) Espectro de fotoluminiscencia de la muestra NiO@C y la muestra NiO@C decorada con 0.5 y 0.75 % p/p de NP de oro.

Asimismo, después de analizar los resultados de caracterización de área superficial, tamaño de partícula, y energía de banda prohibida, algunos de ellos mostrados en la Tabla 5, y considerando los resultados de caracterización de fotoluminiscencia se procedió a realizar una caracterización fotoelectroquímica de las muestras NiO@C y 0.75% p/p Au/NiO@C antes de realizar su aplicación en la fotorreducción de CO₂.

La Figura 63 a) muestra el espectro de fotoluminiscencia de la muestra NiO@C comparado con el espectro de la muestra 0.75% p/p Au/NiO@C, donde previamente se observó que la adición del oro en la superficie del NiO@C favorece la reducción en la recombinación de portadores de carga y la separación del par electrón-hueco.

Asimismo, en la Figura 63 b) se observa el gráfico de Nyquist para ambos materiales donde se puede apreciar que el Au/NiO@C exhibe menor resistencia a

la transferencia de carga en comparación con el NiO@C. Dicho cambio en la transferencia de carga se puede evidenciar al observar los gráficos de fotocorriente para ambos materiales en la Figura 63 c) y d). En dicho gráfico es posible observar que la incorporación del oro en el NiO@C mantiene y estabiliza la fotocorriente generada en respuesta al estímulo de la luz visible.

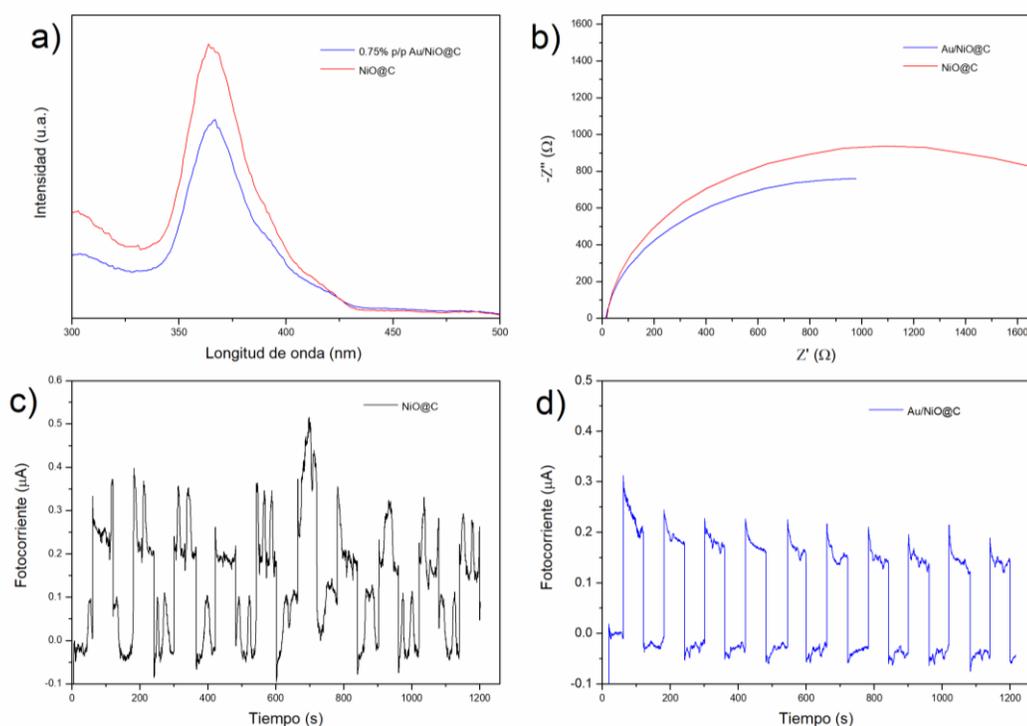


Figura 63. Pruebas fotoelectroquímicas de las muestras NiO@C y 0.75% p/p Au/NiO@C.

Por último, en la Figura 64 se muestra el gráfico de potencia de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) para ambos materiales. La determinación de los valores de OCP bajo iluminación y en obscuridad están relacionados con el fotopotencial del fotoelectrodo en cuestión y con la generación de pares electrón-hueco [125–127].

En esta prueba fotoelectroquímica cuando la iluminación incide sobre el semiconductor se produce una generación del par electrón-hueco, los huecos son utilizados en procesos de oxidación del agua o consumidos por agentes químicos reductores o moléculas orgánicas mientras que los electrones se acumulan en la banda de conducción del material [128].

El valor de OCP calculado para la muestra NiO@C y para la muestra Au/NiO@C es de 0.1613 V y 0.1288 V, asimismo, en la Figura 64 se observa la tendencia en el movimiento de los valores de OCP hacia valores negativos de potencial al agregar las nanopartículas de oro en la superficie del semiconductor, lo cual podría tener su fundamento en la acumulación de electrones en la banda de conducción del semiconductor generados en el NiO@C y provenientes de las nanopartículas de oro [129,130]. Sin embargo, con la finalidad de confirmar lo anterior es necesario realizar la determinación del diagrama de bandas de nuestro sistema.

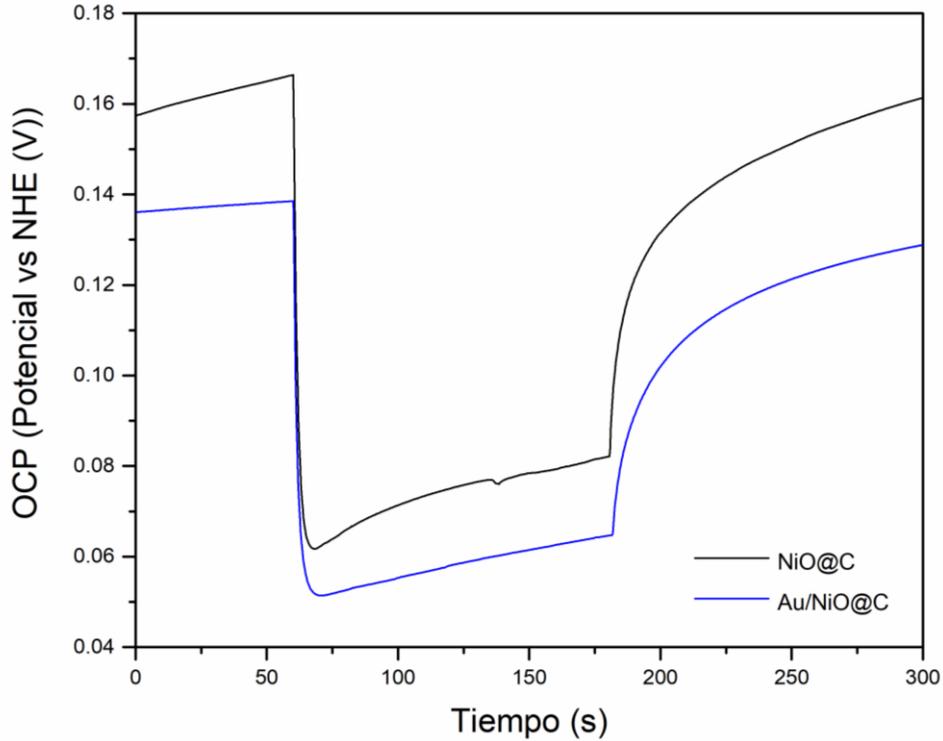


Figura 64. Potencial de circuito abierto del NiO@C y el Au/NiO@C.

4.5 Diagrama de Bandas: determinación de la banda de valencia y la banda de conducción

Con la finalidad de determinar la dirección de transporte de los electrones generados entre nuestro semiconductor y nuestra nanopartícula de metal noble, se procedió a determinar el nivel de Fermi y la banda de conducción para el oro y el NiO@C, respectivamente.

El nivel de Fermi (E_F) es el máximo nivel de energía que un electrón puede ocupar a una temperatura de cero absoluto y reside entre la banda de valencia y la banda de conducción [131] y se puede obtener a través de la Ecuación 6:

$$E_F = E_{vac} - \Phi \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde:

E_F = Nivel de Fermi

E_{vac} = Nivel de vacío, asociada con la energía de un electrón en reposo en un nivel de vacío (0 eV).

Φ = La función de trabajo, la cual es la energía que se requiere para desprender y emitir un electrón al vacío, es decir, la diferencia de energía entre el nivel de Fermi y la primera energía de ionización.

Entonces, a partir de la Ecuación 6 y empleando un valor de Φ = de 5.1 eV para las nanopartículas de oro [132], se puede determinar el E_F para las nanopartículas de oro en -5.1 eV.

Para determinar los niveles de energía del NiO@C se hace uso de las E_g que fueron obtenidas a partir de los análisis de DRS y de las Ecuaciones 7, 8 y 9 [133,134].

$$E_{BC} = \chi - E_0 - 0.5E_g \quad \text{Ecuación 7}$$

$$E_{BV} = E_{BC} + E_g \quad \text{Ecuación 8}$$

$$\chi_{abs} = [\chi(A)^a \chi(B)^b \chi(C)^c]^{\left[\frac{1}{(a+b+c)}\right]} \quad \text{Ecuación 9}$$

Dónde:

χ_{abs} = electronegatividad absoluta (eV).

E_0 = es la energía de los electrones libres en la escala de hidrógeno (~ 4.5 eV)

E_g = es la energía de banda prohibida del semiconductor.

E_{BC} = banda de conducción del semiconductor (eV)

E_{BV} = banda de valencia del semiconductor (eV)

$\chi(A)$ = es el promedio de la primera energía de ionización y la afinidad electrónica del átomo A

a, b y c = es el número de átomos de cada átomo presente en el compuesto

Entonces, a partir de las ecuaciones anteriores y la Tabla 5 se obtiene una $\chi_{abs} = 5.91$ eV y una $E_g = 2.96$ eV, y sustituyendo estos valores en la Ecuación 7 se obtiene:

$$E_{BC} = 5.91 \text{ eV} - 4.5 \text{ eV} - 0.5(2.96 \text{ eV})$$

$$E_{BC} = -0.07 \text{ eV}$$

Y sustituyendo el valor de la E_{BC} y la E_g en la Ecuación 8 se obtiene una $E_{BV} = 2.89$.

Por lo cual el diagrama de energía de bandas para la unión entre la partícula de metal noble y nuestro semiconductor es como se muestra en la Figura 65:

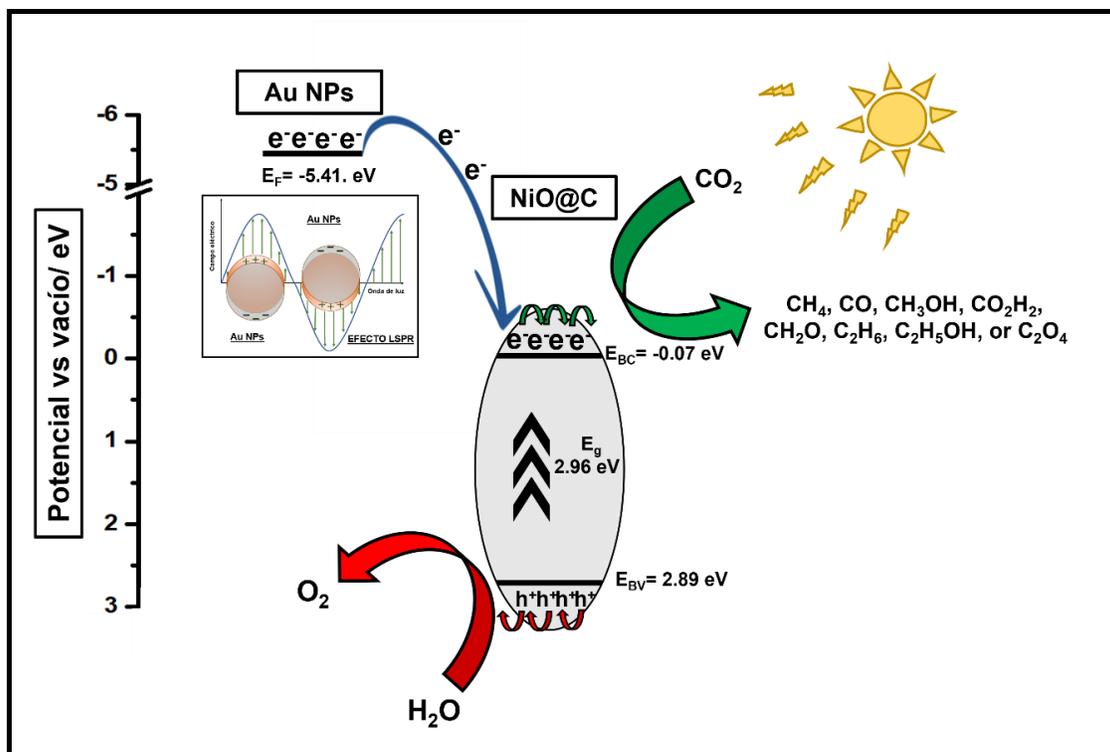


Figura 65. Diagrama de bandas entre el semiconductor NiO@C y las nanopartículas de oro.

Dado que el E_F de las nanopartículas de oro se encuentra a valores más negativos de potencial en comparación con la E_{BC} del NiO@C es posible determinar que la dirección del transporte de los electrones se encuentra favorecido desde las nanopartículas de oro hacia el NiO@C [131], lo cual está en acuerdo con lo determinado en nuestra caracterización fotoelectroquímica de OCP.

Además, con la finalidad de confirmar la naturaleza intrínseca de nuestro semiconductor, se determinó el potencial de banda plana a través del análisis Mott-Schottky mediante pruebas fotoelectroquímicas. En la Figura 66 se observan los datos extrapolados a la intersección con el eje de las X del análisis Mott-Schottky para el semiconductor NiO@C y el compuesto Au/NiO@C. A partir de las dos pendientes negativas en cada gráfica se puede determinar que nuestro material

NiO@C es un semiconductor tipo P, que presenta un potencial de banda plana (F_B) de 0.1365 V, y que la incorporación de las nanopartículas de oro no cambia la naturaleza del semiconductor [46,135].

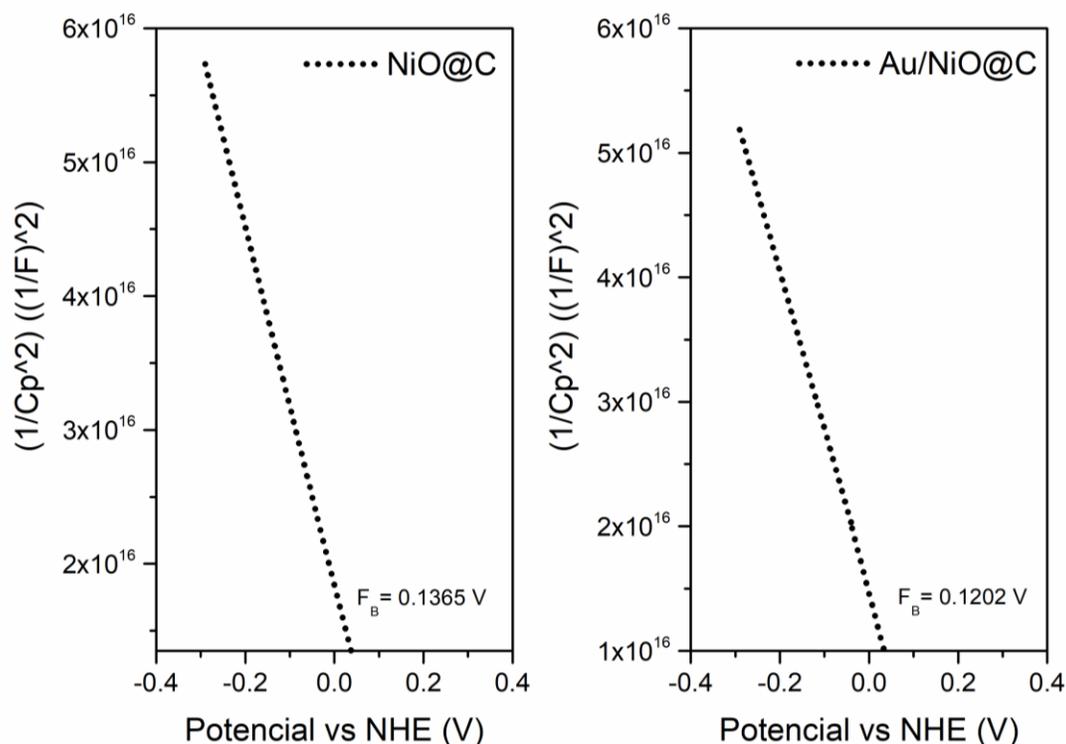


Figura 66. Análisis fotoelectroquímico Mott-Schottky del NiO@C y el Au/NiO@C.

La unión del semiconductor tipo p NiO@C con las partículas de metales nobles de oro propician entonces la formación de una unión Schottky dado que la función de trabajo del semiconductor es mayor que la función de trabajo del metal, lo cual en un estado de equilibrio genera una barrera de potencial positiva en la superficie del metal en contra de los huecos generados en el semiconductor por efecto de la incidencia de fotones sobre el semiconductor, y por efectos plasmónicos de amplitud de campo cercano de las nanopartículas de metales nobles sobre el semiconductor [136,137].

4.6 Resultados de las pruebas de fotorreducción de CO₂

A través de los procesos de fotorreducción de CO₂ es posible obtener una gran variedad de compuestos orgánicos de alto valor agregado, como los que se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Compuestos orgánicos de alto valor agregado obtenidos a partir de reacciones de fotorreducción de CO₂ y sus potenciales de reducción [33,138].

Producto	Reacciones de reducción de CO ₂	E ⁰ (Potencial vs NHE (V))
Ácido fórmico	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.61 V
Monóxido de carbono	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.53 V
Formaldehído	$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.48 V
Metanol	$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.38 V
Metano	$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.24 V
Reacciones redox H₂O		
Oxígeno	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	+0.81V
Hidrógeno	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.41 V

Por tal motivo, se emplearon técnicas de caracterización como la cromatografía de gases (GC) y la cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) para identificar y cuantificar la producción de estos potenciales combustibles solares. Los productos gaseosos como CO, O₂ e H₂ se identificaron y cuantificaron empleando un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de conductividad térmica (TCD), mientras que para los productos gaseosos que contienen enlaces C-H se empleó un detector de ionización por llama (FID). Asimismo, la identificación de productos líquidos como CH₃OH o CH₂O₂ se llevó a cabo mediante HPLC.

De acuerdo con los resultados obtenidos en las pruebas de reproducibilidad, se identificó la presencia de ácido fórmico y oxígeno como los productos principales obtenidos en nuestras pruebas de fotorreducción de CO₂ llevadas a cabo con luz

visible, a 2 psi de presión y temperatura ambiente. Se determinó una máxima tasa de fotoconversión de ácido fórmico de $7.83 \pm 0.26 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$. La Tabla 8,9 y 10 muestran los resultados de HPLC sobre la producción fotocatalítica de ácido fórmico en las pruebas de reproducibilidad para la muestra 0.75% p/p Au/NiO@C.

Tabla 8. Resultados de HPLC en las pruebas de reproducibilidad de la muestra 0.75% p/p Au/NiO@C.

Tiempo/min	Muestra 1	Tiempo de retención (min)	Área	PPM	Ácido fórmico $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$
30	Au/NiO@C30	0.68	161637	3.82	0.55
60	Au/NiO@C60	0.67	234742	6.55	0.95
90	Au/NiO@C90	0.69	278848	8.20	1.19
120	Au/NiO@C120	0.67	416621	13.36	1.94
150	Au/NiO@C150	0.72	1470296	52.82	7.65
180	Au/NiO@C180	0.71	1550000	55.81	8.08

Tabla 9. Resultados de HPLC en las pruebas de reproducibilidad de la muestra 0.75% p/p Au/NiO@C.

Tiempo/min	Muestra 2	Tiempo de retención (min)	Área	PPM	Ácido fórmico $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$
30	AuNiO@C30	0.67	152262	3.47	0.50
60	AuNiO@C60	0.69	216667	5.88	0.85
90	AuNiO@C90	0.66	265742	7.71	1.12
120	AuNiO@C120	0.70	397873	12.67	1.83
150	AuNiO@C150	0.72	1418100	50.88	7.37
180	AuNiO@C180	0.74	1453900	52.21	7.56

Tabla 10. Resultados de HPLC en las pruebas de reproducibilidad de la muestra 0.75% p/p Au/NiO@C.

Tiempo/min	Muestra 3	Tiempo de retención (min)	Área	PPM	Ácido fórmico $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$
30	AuNiO@C30	0.65	148221	3.32	0.48
60	AuNiO@C60	0.67	231456	6.44	0.93
90	AuNiO@C90	0.68	269088	7.85	1.14
120	AuNiO@C120	0.66	370793	11.65	1.69
150	AuNiO@C150	0.77	1404133	50.35	7.29
180	AuNiO@C180	0.79	1506600	54.19	7.85

Asimismo, las Tablas 11, 12 y 13 muestran los resultados de HPLC sobre la producción fotocatalítica de ácido fórmico en las pruebas de reproducibilidad para la muestra NiO@C.

Tabla 11. Resultados de HPLC en las pruebas de reproducibilidad de la muestra NiO@C.

Tiempo/min	Muestra 1	Tiempo de retención (min)	Área	PPM	Ácido fórmico $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$
30	NiO@C30	0.66	78535	0.71	0.10
60	NiO@C60	0.66	108866	1.84	0.27
90	NiO@C90	0.67	112117	1.96	0.28
120	NiO@C120	0.67	248912	7.08	1.03
150	NiO@C150	0.66	384566	12.16	1.76
180	NiO@C180	0.65	734365	25.27	3.66

Tabla 12. Resultados de HPLC en las pruebas de reproducibilidad de la muestra NiO@C.

Tiempo/min	Muestra 2	Tiempo de retención (min)	Área	PPM	Ácido fórmico $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$
30	NiO@C30	0.67	221598	6.07	0.88
60	NiO@C60	0.67	276278	8.11	1.17
90	NiO@C90	0.67	341921	10.57	1.53
120	NiO@C120	0.72	600910	20.27	2.94
150	NiO@C150	0.70	648088	22.03	3.19
180	NiO@C180	0.72	898550	31.42	4.55

Tabla 13. Resultados de HPLC en las pruebas de reproducibilidad de la muestra NiO@C.

Tiempo/min	Muestra 3	Tiempo de retención (min)	Área	PPM	Ácido fórmico $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$
30	NiO@C30	0.68	126413	2.50	0.36
60	NiO@C60	0.680	181911	4.58	0.66
90	NiO@C90	0.67	229575	6.36	0.92
120	NiO@C120	0.67	280282	8.26	1.20
150	NiO@C150	0.79	411932	13.19	1.91
180	NiO@C180	0.72	796023	27.58	3.99

Por otro lado, mediante el análisis de GC-TCD se identificó la presencia de oxígeno como subproducto en la reacción de fotorreducción de CO_2 , dicho subproducto tiene su origen en la reacción de oxidación de agua mostrada en la Tabla 6. Las Tablas 14, 15 y 16 muestran los resultados de fotoconversión de oxígeno utilizando la muestra 0.75% p/p Au/NiO@C.

Tabla 14. Resultados de GC-TCD en las pruebas de reproducibilidad de la muestra 0.75% p/p Au/NiO@C.

Tiempo/min	Muestra 1	Tiempo de retención (min)	Área	Oxígeno $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$
30	AuNiO@C30	4.07	6142	116.71
60	AuNiO@C60	4.09	6432	122.20
90	AuNiO@C90	4.13	7837	148.90
120	AuNiO@C120	4.09	7273	138.19
150	AuNiO@C150	4.08	9947	188.99
180	AuNiO@C180	4.06	11029	209.55

Tabla 15. Resultados de GC-TCD en las pruebas de reproducibilidad de la muestra 0.75% p/p Au/NiO@C.

Tiempo/min	Muestra 2	Tiempo de retención (min)	Área	Oxígeno $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$
30	AuNiO@C30	3.89	3959	75.22
60	AuNiO@C60	4.00	4487	85.25
90	AuNiO@C90	4.12	4754	90.33
120	AuNiO@C120	4.00	4815	91.49
150	AuNiO@C150	4.00	5020	95.38
180	AuNiO@C180	4.07	5618	106.74

Tabla 16. Resultados de GC-TCD en las pruebas de reproducibilidad de la muestra 0.75% p/p Au/NiO@C.

Tiempo/min	Muestra 3	Tiempo de retención (min)	Área	Oxígeno $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$
30	AuNiO@C30	4.04	4560	86.64
60	AuNiO@C60	4.14	4848	92.11
90	AuNiO@C90	4.09	5191	98.63
120	AuNiO@C120	4.08	6284	119.40
150	AuNiO@C150	4.03	9451	179.57
180	AuNiO@C180	4.06	11044	209.84

Asimismo, las Tablas 17, 18 y 19 muestran los resultados de GC-TCD sobre la producción fotocatalítica de oxígeno en las pruebas de reproducibilidad para la muestra NiO@C.

Tabla 17. Resultados de GC-TCD en las pruebas de reproducibilidad de la muestra NiO@C.

Tiempo/min	Muestra 1	Tiempo de retención (min)	Área	Oxígeno $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$
30	NiO@C30	4.05	4170	79.23
60	NiO@C60	4.05	5217	99.12
90	NiO@C90	4.03	6120	116.28
120	NiO@C120	3.98	6422	122.02
150	NiO@C150	4.02	7619	144.76
180	NiO@C180	3.99	7939	150.84

Tabla 18. Resultados de GC-TCD en las pruebas de reproducibilidad de la muestra NiO@C.

Tiempo/min	Muestra 2	Tiempo de retención (min)	Área	Oxígeno $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$
30	NiO@C30	4.056	2984	56.70
60	NiO@C60	4.073	5083	96.58
90	NiO@C90	4.041	3454	65.63
120	NiO@C120	4.124	4303	81.76
150	NiO@C150	4.056	4104	77.98
180	NiO@C180	4.081	5313	100.95

Tabla 19. Resultados de GC-TCD en las pruebas de reproducibilidad de la muestra NiO@C.

Tiempo/min	Muestra 3	Tiempo de retención (min)	Área	Oxígeno $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$
30	NiO@C30	4.03	3442	65.40
60	NiO@C60	3.94	3615	68.69
90	NiO@C90	3.95	3837	72.90
120	NiO@C120	3.97	4530	86.07
150	NiO@C150	3.81	4483	85.18
180	NiO@C180	4.01	6888	130.87

En la Tabla 20 y en la Figura 67 se muestra un resumen de los productos obtenidos y sus tasas de fotoconversión mediante las pruebas de reproducibilidad.

Tabla 20. Resumen de pruebas de reproducibilidad.

Tiempo/h	Muestra	Producto	Tasa de fotoconversión $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$
3	0.75% p/p Au/NiO@C	CH ₂ O ₂	7.83 ± 0.26
		O ₂	175.38 ± 59
	NiO@C	CH ₂ O ₂	4.07 ± 0.45
		O ₂	127.55 ± 25

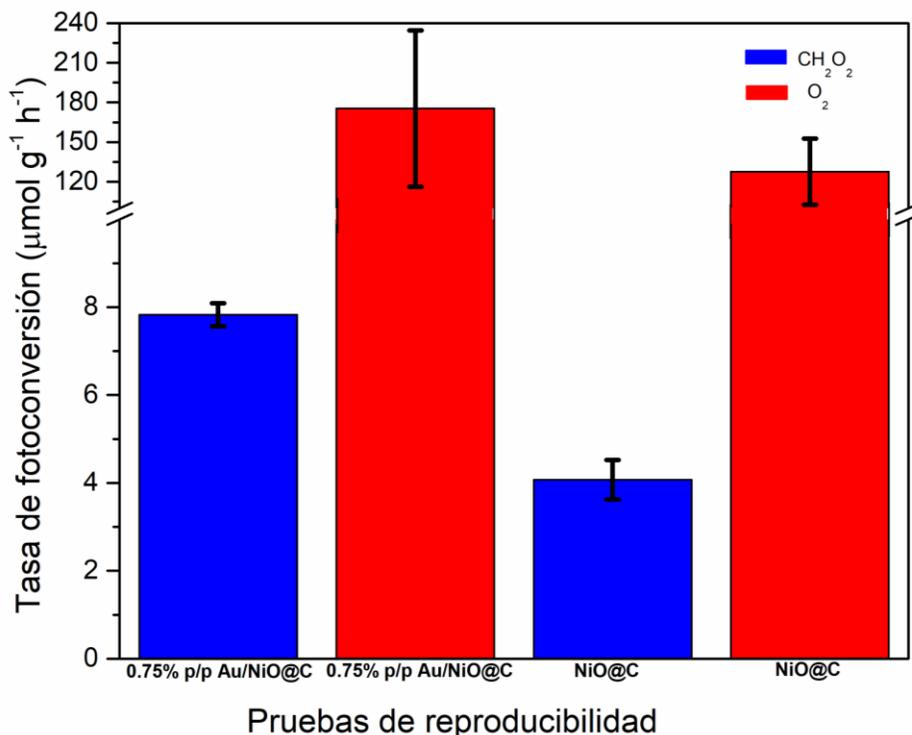


Figura 67. Resultados de las pruebas de reproducibilidad de los fotocatalizadores 0.75% p/p Au/NiO@C y NiO@C.

A partir de la Figura 67 y la Tabla 19 se puede observar que la adición del oro al compuesto de NiO@C mejora la eficiencia fotocatalítica y la separación del par electrón-hueco en el semiconductor, confirmando lo ya previamente visto mediante las caracterizaciones de fotoluminiscencia y OCP.

Generalmente, el ácido fórmico y el CO son los productos más fáciles de obtener dado que su formación requiere solamente la participación de 2 e⁻ [139,140], como se puede observar en la Tabla 6. Por otro lado, la obtención de productos como formaldehído, metanol o metano requieren de mecanismos más complejos, con mayor cantidad de electrones (4, 6 y 8 e⁻) y generalmente son reacciones más lentas [138,141].

Aunque la adición del oro al semiconductor puede adicionar una mayor cantidad de electrones a través de la inyección de electrones calientes formados por el efecto de LSPR, estos electrones poseen un tiempo de vida de 10 a 100 picosegundos, lo cual es mucho menor en comparación con los electrones generados en el semiconductor. Estos electrones y los generados a través de la separación del par electrón-hueco por efectos plasmónicos de amplitud de campo cercano en el semiconductor, son los responsables de incrementar las tasas de fotoconversión en nuestro sistema.

La baja tasa de fotoconversión se puede atribuir al corto tiempo de vida de los electrones calientes, de los cuales solo pocos son aprovechados, y tal vez a la necesidad de un mejor contacto en la interfase oro-semiconductor que ayude a los efectos de amplitud de campo cercano [137,142].

Con la finalidad de estudiar la estabilidad del fotocatalizador se realizaron pruebas de reciclabilidad para la muestra con mayor producción de ácido fórmico, es decir, la muestra 0.75% p/p Au/NiO@C. Para estas pruebas se realizaron tres ciclos de prueba con una duración de 3 h por ciclo, los cuales se muestran en la Figura 68.

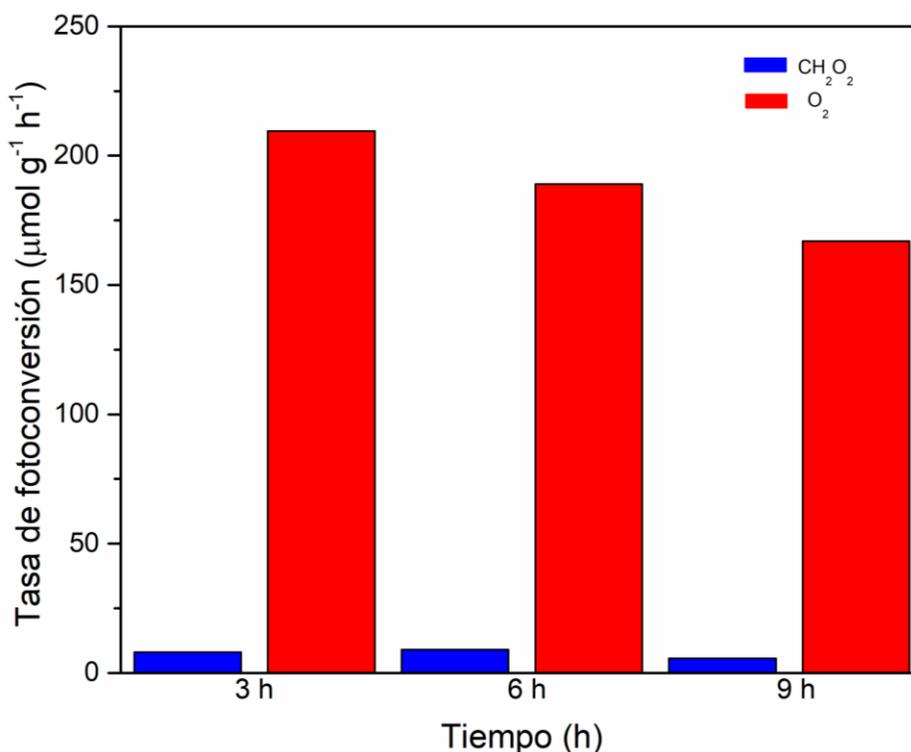


Figura 68. Resultados de las pruebas de reciclabilidad del fotocatalizador 0.75% p/p Au/NiO@C.

Mediante el análisis de los resultados de las pruebas de reciclabilidad se puede estimar que la eficiencia del fotocatalizador en la fotoconversión de CO₂ a ácido fórmico se reduce aproximadamente un 30% después del segundo ciclo de prueba. De igual forma se puede observar que la producción de oxígeno decae de forma gradual después del primer ciclo de prueba y mantiene dicha tendencia en los tres ciclos de prueba.

En la Figura 69 se muestra el sistema empleado para la fotoconversión de CO₂ a ácido fórmico y oxígeno, en conjunto con el mecanismo propuesto para la formación del ácido fórmico.

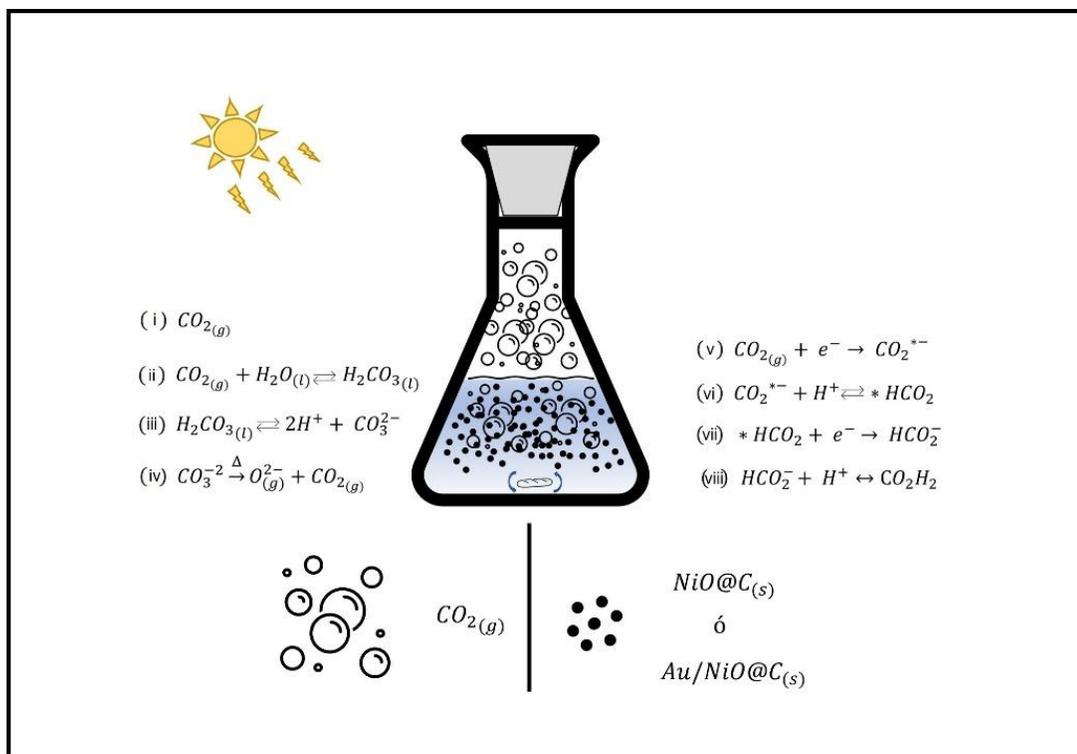


Figura 69. Mecanismo propuesto para la fotorreducción de CO_2 a CO_2H_2 utilizando agua y luz visible a 2 psi y $25^\circ C$.

En dicho mecanismo se observa la presencia de CO_2 gaseoso dentro y fuera de la dispersión de agua con el fotocatalizador. Al encontrarse mezclado con agua, el CO_2 reacciona para formar ácido carbónico, lo cual se ilustra en la ecuación (ii). Asimismo, la presencia de ácido carbónico propicia la existencia de iones carbonato mostrados en la ecuación (iii). Dicho ion carbonato en presencia de luz y de partículas de metales nobles como el oro se disocia en oxígeno y CO_2 en forma gaseosa, como se ilustra en la ecuación (iv).

Entonces, el CO_2 mostrado en la ecuación (i) y la ecuación (iv) es aprovechado en la fotoconversión del CO_2 al CO_2H_2 como se muestra en las ecuaciones (v), (vi), (vii) y (viii). Como se ilustró en la Tabla 6, este mecanismo requiere $2 e^-$ y $2H^+$ para

llevarse a cabo y representa uno de los productos orgánicos de valor agregado con menos complejidad en su mecanismo de síntesis.

Por último, en la Tabla 21 se muestra una tabla comparativa con los trabajos realizados empleando sistemas similares Au/NiO/C. A partir de esta información podemos concluir que los resultados de este trabajo exhiben la tasa de fotoconversión más alta en la fotorreducción de CO₂ a ácido fórmico en sistemas similares.

Tabla 21. Resultados de tasa de fotoconversión en sistemas similares Au/NiO/C.

Año	Autor	Material	Fuente de luz	Tiempo/h	Temperatura y Presión	Producto	Tasa de fotoconversión/ μmol g ⁻¹ h ⁻¹	Ref.
2022	Cedeño <i>et al.</i>	Au/NiO@C	Visible	3	25 °C y 1 atm	CH ₂ O ₂	7.83	-
2022	Sahoo <i>et al.</i>	NiO@C	Luz azul LED	4	25 °C y 1 atm	CH ₂ O	1.25	[143]
2022	Yang <i>et al.</i>	Er/NiO	Luz azul LED	8	25 °C y 1 atm	CO	368	[144]
2015	Sahu <i>et al.</i>	[NPs carbono]/[Au@NPs carbono]	Visible	12	25 °C y 1 atm	CH ₂ O ₂	0.01-0.03% QY	[145]
2015	Sahu <i>et al.</i>	Au/PQs de carbono	Visible	4	25 °C y 2 psi	CH ₂ O ₂	5	[146]
011	Cao <i>et al.</i>	NPs de carbono/PEG/Au	Visible	5	25 °C y 1 atm	CH ₂ O ₂	0.3% QY	[147]

CAPITULO 5 CONCLUSIONES

Se realizó la síntesis de nanoestructuras carbonosas mesoporosas empleadas como matrices de óxidos metálicos (NiO, CuO, ZnO) y decorados con nanopartículas de oro para ser empleadas como fotocatalizadores en la fotorreducción de CO₂ a productos orgánicos de alto valor agregado. La síntesis de dichas estructuras se realizó a través de la descomposición térmica de tres diferentes MOFs, los cuales fueron sintetizados a través de un método de química suave (coprecipitación), el cual es económico, práctico, y amigable con el medio ambiente.

El efecto de la descomposición térmica de los MOFs y su decoración con partículas de metales nobles como el oro se estudió a través de sus propiedades optoelectrónicas, fotoelectroquímicas, y superficiales con la finalidad de seleccionar el mejor fotocatalizador, con lo cual se concluyó que las nanoestructuras carbonosas de 0.75 % p/p Au/NiO@C fueron la mejor opción para su empleo en la fotorreducción de CO₂, empleando agua, luz visible, y CO₂, debido a su $E_g = 2.62$ eV, distribución de tamaño de partícula (112 ± 18 nm), área superficial ($202 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), baja recombinación de portadores de carga y resistencia a la transferencia de carga.

Asimismo, a partir de las pruebas de fotorreducción llevadas a cabo a presión de 2 psi y temperatura ambiente, se determinó que los principales productos en la fotorreducción de CO₂ empleando las matrices 0.75 % p/p Au/NiO@C y NiO@C fueron ácido fórmico y oxígeno. Se determinó que la incorporación del oro en la matriz carbonosa del óxido metálico mejora la tasa de fotoconversión de ácido fórmico 4.07 ± 0.45 a $7.83 \pm 0.26 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, y que la producción de oxígeno se

encuentra favorecida durante el empleo de ambas matrices. Además, a través del estudio de reciclabilidad se concluyó que el fotocatalizador 0.75% p/p Au/NiO@C mantiene su estabilidad fotocatalítica, en la producción de ácido fórmico, durante dos ciclos de prueba de 3h y después decae un 30%. Por otro lado, se observó que la producción de oxígeno se reduce de forma gradual después del primer ciclo de prueba de 3h.

La baja producción de ácido fórmico se atribuyó a la corta vida de los electrones calientes inyectados por el oro (en picosegundos), a los defectos de contacto en la interfase semiconductor/oro y al bajo rendimiento obtenido durante la decoración de las nanoestructuras carbonosas con oro.

Por último, aunque aún es posible mejorar la tasa de fotoconversión y la selectividad de los productos a través del trabajo en áreas de oportunidad como la absorción de luz, la separación de portadores de carga, el transporte de carga y la adsorción del CO₂ en la superficie del fotocatalizador, se propone nuestro método como una alternativa verde y económica en la remediación del CO₂ en la atmosfera.

REFERENCIAS

- [1] R. Yu, P. Zhai, and Y. Chen, "Facing climate change-related extreme events in megacities of China in the context of 1.5 °C global warming," *Curr. Opin. Environ. Sustain.*, (2018), <https://doi.org/10.1016/j.cosust.2018.03.008>.
- [2] X. Zheng, D. Streimikiene, T. Balezentis, A. Mardani, F. Cavallaro, and H. Liao, "A review of greenhouse gas emission profiles, dynamics, and climate change mitigation efforts across the key climate change players," *J. Clean. Prod.*, (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.140>.
- [3] B. Wijesiri, A. Liu, N. Hong, P. Zhu, B. Yang, X. Zhao, and A. Goonetilleke, "Rethinking hydrocarbons build-up on urban roads: a perspective on volatilisation under global warming scenarios," *Environ. Pollut.*, (2019), <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.06.044>.
- [4] B. Muhammad and S. Khan, "Effect of bilateral FDI, energy consumption, CO₂ emission and capital on economic growth of Asia countries," *Energy Reports*, (2019), <https://doi.org/10.1016/j.egy.2019.09.004>.
- [5] B. Jiang, D. Xia, B. Yu, R. Xiong, W. Ao, P. Zhang, and L. Cong, "An environment-friendly process for limestone calcination with CO₂ looping and recovery," *J. Clean. Prod.*, (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118147>.
- [6] K. Sumida, D. L. Rogow, J.A. Mason, T.M. McDonald, E.D. Bloch, Z.R. Herm, T.-H. Bae, and J.R. Long, "Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks," *Chem. Rev.*, (2011), <https://doi.org/10.1021/cr2003272>.
- [7] J. Qiao, Y. Liu, F. Hong, and J. Zhang, "A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels," *Chem. Soc. Rev.*, (2014), <https://doi.org/10.1039/c3cs60323g>.
- [8] L. Chen, S. Wang, and W. Tao, "A study on thermodynamic and transport properties of carbon dioxide using molecular dynamics simulation," *Energy*, (2019), <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.05.073>.
- [9] S. Adams and C. Nsiah, "Reducing carbon dioxide emissions; does renewable energy matter?," *Sci. Total Environ.*, (2019), <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.094>.
- [10] A. H. Lu and G. P. Hao, "Porous materials for carbon dioxide capture", *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A: Inorg. Chem.*, (2013), <https://doi.org/10.1039/C3IC90003G>.
- [11] M. Younas, M. Sohail, L. L. Kong, M. J. K. Bashir, and S. Sumathi, "Feasibility of CO₂ adsorption by solid adsorbents: a review on low-temperature systems," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, (2016), <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1008-1>.
- [12] M. Mohamedali, D. Nath, H. Ibrahim, and, A. Henni, , "Review of recent developments in CO₂ capture using solid materials: metal organic frameworks (MOFs)," in *Intech*, (2016), <https://doi.org/10.5772/62275>.
- [13] P. Kumar, B. Anand, Y. F. Tsang, K. H. Kim, S. Khullar, and B. Wang, "Regeneration, degradation, and toxicity effect of MOFs: opportunities and challenges," *Environ. Res.*,

- (2019), <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.05.019>.
- [14] M. Wang, M. Hu, Z. Li, L. He, Y. Song, Q. Jia, Z. Zhang, and M. Du, "Construction of Tb-MOF-on-Fe-MOF conjugate as a novel platform for ultrasensitive detection of carbohydrate antigen 125 and living cancer cells," *Biosens. Bioelectron.*, (2019), <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111536>.
- [15] M.-L. Hu, M. Y. Masoomi, and A. Morsali, "Template strategies with MOFs," *Coord. Chem. Rev.*, (2019), <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.021>.
- [16] Q. L. Zhu and Q. Xu, "Metal-organic framework composites," *Chem. Soc. Rev.*, (2014), <https://doi.org/10.1039/c3cs60472a>.
- [17] H. Zhang, J. Nai, L. Yu, and X. W. (David) Lou, "Metal-organic-framework-based materials as platforms for renewable energy and environmental applications," *Joule*. (2017), <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.08.008>.
- [18] K. Shen, X. Chen, J. Chen, and Y. Li, "Development of MOF-derived carbon-based nanomaterials for efficient catalysis," *ACS Catal.*, (2016), <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01222>.
- [19] X. W. Liu, T. J. Sun, J. L. Hu, and S. D. Wang, "Composites of metal-organic frameworks and carbon-based materials: preparations, functionalities and applications," *J. Mater. Chem. A.*, (2016), <https://doi.org/10.1039/c5ta09924b>.
- [20] M. Ding, S. Chen, X. Q. Liu, L. B. Sun, J. Lu, and H. L. Jiang, "Metal-organic framework-templated catalyst: synergy in multiple sites for catalytic CO₂ fixation," *ChemSusChem*, (2017), <https://doi.org/10.1002/cssc.201700245>.
- [21] J. Liu, D. D. Zhu, C. X. Guo, A. Vasileff, and S. Z. Qiao, "Design strategies toward advanced mof-derived electrocatalysts for energy-conversion reactions," *Adv. Energy Mater.*, (2017), <https://doi.org/10.1002/aenm.201700518>.
- [22] E. Pérez-Mayoral, I. Matos, M. Bernardo, and I. M. Fonseca, "New and advanced porous carbon materials in fine chemical synthesis. Emerging precursors of porous carbons", (2019), <https://doi.org/10.3390/catal9020133>.
- [23] M. H. Yap, K. L. Fow, and G. Z. Chen, "Synthesis and applications of MOF-derived porous nanostructures," *Green Energy Environ.*, (2017), <https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.05.003>.
- [24] X. Wang, Z. Chen, X. Zhao, T. Yao, W. Chen, R. You, C. Zhao, G. Wu., J. Wang., W. Huang, J. Yang, X. Hong, S. Wei, Y. Wu, and Y. Li, "Regulation of coordination number over single Co sites: triggering the efficient electroreduction of CO₂," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, (2018), <https://doi.org/10.1002/anie.201712451>.
- [25] D. H. Nam, O.S. Bushuyev, J. Li, P.D. Luna, A. Seifitokaldani, C.-T. Dinh, F.P.G. Arquer, Y. Wang, Z. Liang, A. H. Proppe, C.S. Tan, P. Todorovic, O. Shekhah, C.M. Gabardo, J.W. Jo, J. Choi, M.-J. Choi, S.-W. Baek, J. Kim, D. Sinton, S.O. Kelley, M. Eddaoudi, and E.H. Sargent, "Metal-organic frameworks mediate Cu coordination for selective CO₂ electroreduction," *J. Am. Chem. Soc.*, (2018), <https://doi.org/10.1021/jacs.8b06407>.

- [26] T. N. Huan, N. Ranjbar, G. Rouse, M. Sougrati, A. Zitolo, V. Mougel, F. Jaouen, and M. Fontecave, "Electrochemical reduction of CO₂ catalyzed by Fe-N-C materials: a structure-selectivity study," *ACS Catal.*, (2017), <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03353>.
- [27] D. Li, M. Kassymova, X. Cai, S. Q. Zang, and H. L. Jiang, "Photocatalytic CO₂ reduction over metal-organic framework-based materials," *Coord. Chem. Rev.*, (2020), <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213262>.
- [28] Y. Z. Chen, R. Zhang, L. Jiao, and H. L. Jiang, "Metal-organic framework-derived porous materials for catalysis," *Coord. Chem. Rev.*, (2018), <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.02.008>.
- [29] D. Dionysiou, G. L. Puma, J. Ye, J. Schneider, and D. Bahnemann, *Photocatalysis : applications*. (2016), <https://doi.org/10.1039/9781782627104>.
- [30] R. Razeghifard, *Natural and artificial photosynthesis*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons Inc., (2013).
- [31] K. Brinkert, *Energy conversion in natural and artificial photosynthesis*, Springer Cham, (2018).
- [32] M. A. Fox and M. T. Dulay, *Heterogeneous photocatalysis*, Springer, (2016).
- [33] E. M. Cedeño-Morales, B. I. Kharisov, and M. A. Mendez-Rojas, "CO₂ photoreduction by MOF-derived carbon nanomaterials: A review," *Mater. Today Proc.*, (2020), <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.702>.
- [34] A. R. Shafiq, A. Abdul Aziz, and B. Mehrdel, "Nanoparticle optical properties: size dependence of a single gold spherical nanoparticle," *J. Phys. Conf. Ser.*, (2018), <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1083/1/012040>.
- [35] M. Sengani, A. M. Grumezescu, and V. D. Rajeswari, "Recent trends and methodologies in gold nanoparticle synthesis – a prospective review on drug delivery aspect," *OpenNano*, (2017), <https://doi.org/10.1016/j.onano.2017.07.001>.
- [36] M. Achermann, "Exciton-plasmon interactions in metal-semiconductor nanostructures," *J. Phys. Chem. Lett.*, (2010), <https://doi.org/10.1021/jz101102e>.
- [37] K. Khaletskaya, A. Pougin, R. Medishetty, C. Rösler, C. Wiktor, J. Strunk, and R.A. Fischer, "Fabrication of gold/titania photocatalyst for CO₂ reduction based on pyrolytic conversion of the metal-organic framework NH₂-MIL-125(Ti) loaded with gold nanoparticles," *Chem. Mater.*, (2015), <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03017>.
- [38] H. Zhang, T. Wang, J. Wang, H. Liu, T. D. Dao, M. Li, G. Liu, X. Meng, K. Chang, L. Shi, T. Nagao, and J. Ye, "Surface-plasmon-enhanced photodriven CO₂ reduction catalyzed by metal-organic-framework-derived iron nanoparticles encapsulated by ultrathin carbon layers," *Adv. Mater.*, (2016), <https://doi.org/10.1002/adma.201505187>.
- [39] T. Wang, L. Shi, J. Tang, V. Malgras, S. Asahina, G. Liu, H. Zhang, X. Meng, K. Chang, J. He, O. Terasaki, Y. Yamauchi, and J. Ye, "A Co₃O₄-embedded porous ZnO rhombic dodecahedron prepared using zeolitic imidazolate frameworks as precursors for CO₂ photoreduction," *Nanoscale*, (2016), <https://doi.org/10.1039/c5nr08747c>.

- [40] K. Zhao, S. Zhao, C. Gao, J. Qi, H. Yin, D. Wei, M.F. Mideksa, X. Wang, Y. Gao, Z. Tang, and R. Yu, "Metallic cobalt-carbon composite as recyclable and robust magnetic photocatalyst for efficient CO₂ reduction," *Small*, (2018), <https://doi.org/10.1002/smll.201800762>.
- [41] S. Wang, B. Y. Guan, and X. W. D. Lou, "Construction of ZnIn₂S₄-In₂O₃ hierarchical tubular heterostructures for efficient CO₂ photoreduction," *J. Am. Chem. Soc.*, (2018), <https://doi.org/10.1021/jacs.8b02200>.
- [42] Y. Xu, J. Mo, G. Xie, D. Ding, S. Ding, X. Wang, and C. Li., "MOF-derived Co_{1.11}Te₂ with half-metallic character for efficient photochemical conversion of CO₂ under visible-light irradiation," *Chem. Commun.*, (2019), <https://doi.org/10.1039/c9cc02728a>.
- [43] S. Yan, Y. Yu, and Y. Cao, "Synthesis of porous ZnMn₂O₄ flower-like microspheres by using MOF as precursors and its application on photoreduction of CO₂ into CO," *Appl. Surf. Sci.*, (2019), <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.211>.
- [44] J. T. Ren, Y. L. Zheng, K. Yuan, L. Zhou, K. Wu, and Y. W. Zhang, "Self-templated synthesis of Co₃O₄ hierarchical nanosheets from a metal-organic framework for efficient visible-light photocatalytic CO₂ reduction," *Nanoscale*, (2020), <https://doi.org/10.1039/c9nr08669b>.
- [45] M. Li, S. Zhang, L. Li, J. Han, X. Zhu, Q. Ge, and H. Wang, "Construction of highly active and selective polydopamine modified hollow ZnO/Co₃O₄ p-n heterojunction catalyst for photocatalytic CO₂ reduction," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, (2020), <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c04829>.
- [46] J. Tan, M. Yu, Z. Cai, X. Lou, J. Wang, and Z. Li, "MOF-derived synthesis of MnS/In₂S₃ p-n heterojunctions with hierarchical structures for efficient photocatalytic CO₂ reduction," *J. Colloid Interface Sci.*, (2021), <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.12.110>.
- [47] Y. N. Gong, B. Z. Shao, J. H. Mei, W. Yang, D. C. Zhong, and T. B. Lu, "Facile synthesis of C₃N₄-supported metal catalysts for efficient CO₂ photoreduction," *Nano Res.*, (2022), <https://doi.org/10.1007/s12274-021-3519-4>.
- [48] Q. Liu, Y. Zhou, J. Kou, X. Chen, Z. Tian, J. Gao, S. Yan, and Z. Zou, "High-yield synthesis of ultralong and ultrathin Zn₂GeO₄ nanoribbons toward improved photocatalytic reduction of CO₂ into renewable hydrocarbon fuel," *J. Am. Chem. Soc.*, (2010), <https://doi.org/10.1021/ja1068596>.
- [49] J. Pan, X. Wu, L. Wang, G. Liu, G. Q. Lu, and H. M. Cheng, "Synthesis of anatase TiO₂ rods with dominant reactive {010} facets for the photoreduction of CO₂ to CH₄ and use in dye-sensitized solar cells," *Chem. Commun.*, (2011), <https://doi.org/10.1039/c1cc13034j>.
- [50] W. Tu, Y. Zhou, Q. Liu, Z. Tian, J. Gao, X. Chen, H. Zhang, J. Liu, and Z. Zou, "Robust hollow spheres consisting of alternating titania nanosheets and graphene nanosheets with high photocatalytic activity for CO₂ conversion into renewable fuels," *Adv. Funct. Mater.*, (2012), <https://doi.org/10.1002/adfm.201102566>.
- [51] H. Zhou, J. Guo, P. Li, T. Fan, D. Zhang, and J. Ye, "Leaf-architected 3D hierarchical artificial photosynthetic system of perovskite titanates towards CO₂ photoreduction into hydrocarbon fuels," *Sci. Rep.*, (2013), <https://doi.org/10.1038/srep01667>.

- [52] P. Li, S. Ouyang, Y. Zhang, T. Kako, and J. Ye, "Surface-coordination-induced selective synthesis of cubic and orthorhombic NaNbO_3 and their photocatalytic properties," *J. Mater. Chem. A*, (2013), <https://doi.org/10.1039/c2ta00260d>.
- [53] X. Meng, S. Ouyang, T. Kako, P. Li, Q. Yu, T. Wang, and J. Ye, "Photocatalytic CO_2 conversion over alkali modified TiO_2 without loading noble metal cocatalyst," *Chem. Commun.*, (2014), <https://doi.org/10.1039/c4cc04848b>.
- [54] H. Zhou, P. Li, J. Guo, R. Yan, T. Fan, D. Zhang, and J. Ye, "Artificial photosynthesis on tree trunk derived alkaline tantalates with hierarchical anatomy: Towards CO_2 photo-fixation into CO and CH_4 ," *Nanoscale*, (2015), <https://doi.org/10.1039/c4nr03019b>.
- [55] J. Qin, L. Lin, and X. Wang, "A perovskite oxide LaCoO_3 cocatalyst for efficient photocatalytic reduction of CO_2 with visible light," *Chem. Commun.*, (2018), <https://doi.org/10.1039/c7cc07954k>.
- [56] M. Ou, W. Tu, S. Yin, W. Xing, S. Wu, H. Wang, S. Wan, Q. Zhong, and R. Xu, "Amino-assisted anchoring of CsPbBr_3 perovskite quantum dots on porous $\text{g-C}_3\text{N}_4$ for enhanced photocatalytic CO_2 reduction," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, (2018), <https://doi.org/doi:10.1002/anie.201808930>.
- [57] P. Zhang, S. Wang, B. Y. Guan, and X. W. D. Lou, "Fabrication of CdS hierarchical multi-cavity hollow particles for efficient visible light CO_2 reduction," *Energy Environ. Sci.*, (2019), <https://doi.org/10.1039/c8ee02538j>.
- [58] Y. Li, X. Li, S. Fan, J. Mu, Z. Yin, H. Ma and S. Wang, "Facile tailoring of Co-based spinel hierarchical hollow microspheres for highly efficient catalytic conversion of CO_2 ," *J. Colloid Interface Sci.*, (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.05.054>.
- [59] F. Chen, Z. Ma, L. Ye, T. Ma, T. Zhang, Y. Zhang, and H. Huang, "Macroscopic spontaneous polarization and surface oxygen vacancies collaboratively boosting CO_2 photoreduction on BiOIO_3 single crystals," *Adv. Mater.*, (2020), <https://doi.org/10.1002/adma.201908350>.
- [60] L. Liu, H. Huang, Z. Chen, H. Yu, K. Wang, J. Huang, H. Yu, and Y. Zhang, " Synergistic polarization engineering on bulk and surface for boosting CO_2 photoreduction ," *Angew. Chemie*, (2021), <https://doi.org/10.1002/ange.202106310>.
- [61] X. Zhu, Z. Wang, K. Zhong, Q. Li, P. Ding, Z. Feng, J. Yang, Y. Du, Y. Song, Y. Hua, J. Yuan, Y. She, H. Li, and H. Xu, "Mo-O-Bi bonds as interfacial electron transport bridges to fuel CO_2 photoreduction via in-situ reconstruction of black $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{BiO}_{2-x}$ heterojunction," *Chem. Eng. J.*, (2022), <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132204>.
- [62] S. Chen, J. Yu, and J. Zhang, "Enhanced photocatalytic CO_2 reduction activity of MOF-derived ZnO/NiO porous hollow spheres," *J. CO_2 Util.*, (2018), <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.02.013>.
- [63] X. Feng, F. Pan, H. Zhao, W. Deng, P. Zhang, H.-C. Zhou, and Y. Li, "Atomic layer deposition enabled MgO surface coating on porous TiO_2 for improved CO_2 photoreduction," *Appl. Catal. B Environ.*, (2018), <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.027>.
- [64] C. Y. Hu, J. Zhou, C. Y. Sun, M. Chen, X. L. Wang, and Z. M. Su, "HKUST-1 derived hollow C-

- Cu_{2-x}S Nanotube/g-C₃N₄ composites for visible-light CO₂ photoreduction with H₂O vapor,” *Chem. - A Eur. J.*, (2019), <https://doi.org/10.1002/chem.201804925>.
- [65] Q. Mu, W. Zhu, G. Yan, Y. Lian, Y. Yao, Q. Li, Y. Tian, P. Zhang, Z. Deng, and Y. Peng, “Activity and selectivity regulation through varying the size of cobalt active sites in photocatalytic CO₂ reduction,” *J. Mater. Chem. A*, (2018), <https://doi.org/10.1039/c8ta06151c>.
- [66] X. Lin, S. Wang, W. Tu, H. Wang, Y. Hou, W. Dai, and R. Xu, “Magnetic hollow spheres assembled from graphene-encapsulated nickel nanoparticles for efficient photocatalytic CO₂ reduction,” *ACS Appl. Energy Mater.*, (2019), <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01673>.
- [67] W. Chen, B. Han, C. Tian, X. Liu, S. Liang, H. Deng, and Z. Lin, “MOFs-derived ultrathin holey Co₃O₄ nanosheets for enhanced visible light CO₂ reduction,” *Appl. Catal. B Environ.*, (2019), <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.045>.
- [68] L. Collado, A. Reynal, J. M. Coronado, D. P. Serrano, J. R. Durrant, and V. A. De la Peña O’Shea, “Effect of Au surface plasmon nanoparticles on the selective CO₂ photoreduction to CH₄,” *Appl. Catal. B Environ.*, (2015), <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.032>.
- [69] A. Corma and H. Garcia, “Photocatalytic reduction of CO₂ for fuel production: Possibilities and challenges,” *J. Catal.*, (2013), <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.06.008>.
- [70] H. Song, X. Meng, T.D. Dao, W. Zhou, H. Liu, L. Shi, H. Zhang, T. Nagao, T. Kako, and J. Ye, “Light-enhanced carbon dioxide activation and conversion by effective plasmonic coupling effect of Pt and Au nanoparticles,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, (2018), <https://doi.org/10.1021/acsami.7b13043>.
- [71] I. A. Khan, M. Sofian, A. Badshah, M. A. Khan, M. Imran, and M. A. Nadeem, “Stable and efficient PtRu electrocatalysts supported on Zn-BTC MOF derived microporous carbon for formic acid fuel cells application,” *Front. Chem.*, (2020), <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00367>.
- [72] J. Gao, P. He, T. Yang, X. Wang, L. Zhou, Q. He, L. Jia, H., “Short rod-like Ni-MOF anchored on graphene oxide nanosheets: a promising voltammetric platform for highly sensitive determination of p-chloronitrobenzene,” *J. Electroanal. Chem.*, (2020), <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.113954>.
- [73] L. M. Tijerina, C.M.O. González, B.I. Kharisov, T.E. Serrano-Quezada, Y. Peña-Méndez, O. V. Kharissova, I. Gómez de la Fuente, “Synthesis of MOF-derived bimetallic nanocarbons CuNi@C with potential applications as counter electrodes in solar cells,” *Mendeleev Commun.*, (2019), <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.07.014>.
- [74] F. Farzaneh and S. S. Mortazavi, “Zn metal organic framework as a heterogeneous catalyst for the alkylation of toluene with benzyl bromide,” *React. Kinet. Mech. Catal.*, (2017), <https://doi.org/10.1007/s11144-016-1077-7>.
- [75] Y. Wu *et al.*, “3D-monoclinic M–BTC MOF (M = Mn, Co, Ni) as highly efficient catalysts for chemical fixation of CO₂ into cyclic carbonates,” *J. Ind. Eng. Chem.*, (2018), <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.09.040>.
- [76] Y. Yang, H. Dong, Y. Wang, C. He, Y. Wang, and X. Zhang, “Synthesis of octahedral like Cu-BTC

- derivatives derived from MOF calcined under different atmosphere for application in CO oxidation," *J. Solid State Chem.*, (2018), <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.11.033>.
- [77] O. M. Yaghi, M. J. Kalmutzki, and C. S. Diercks, *Introduction to reticular chemistry*. Wiley-VCH. 2019.
- [78] J. Deruiter, "Carboxylic acid structure and chemistry : part 1 the dipolar nature of acids," (2005).
- [79] O. M. Yaghi, H. Li, and T. L. Groy, "Construction of porous solids from hydrogen-bonded metal complexes of 1,3,5-benzenetricarboxylic acid," *J. Am. Chem. Soc.*, (1996), <https://doi.org/10.1021/ja960746g>.
- [80] O. M. Yaghi, C. E. Davis, G. Li, and H. Li, "Selective guest binding by tailored channels in a 3-D porous zinc(II)-benzenetricarboxylate network," *J. Am. Chem. Soc.*, (1997), <https://doi.org/10.1021/ja9639473>.
- [81] T. N. Ramesh and T. L. Madhu, "Thermal decomposition studies of layered metal hydroxynitrates (metal: Cu, Zn, Cu/Co, and Zn/Co)," *Int. J. Inorg. Chem.*, (2015), <https://doi.org/10.1155/2015/536470>.
- [82] Y. Zhang, Y. Jia, M. Li, and L. Hou, "Influence of the 2-methylimidazole/zinc nitrate hexahydrate molar ratio on the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 crystals at room temperature," *Sci. Rep.*, (2018), <https://doi.org/10.1038/s41598-018-28015-7>.
- [83] K. Kida, M. Okita, K. Fujita, S. Tanaka, and Y. Miyake, "Formation of high crystalline ZIF-8 in an aqueous solution," *CrystEngComm*, (2013), <https://doi.org/10.1039/c2ce26847g>.
- [84] P. Scherrer, "Bestimmung der inneren struktur und der gröÙe von kolloidteilchen mittels röntgenstrahlen," *Kolloidchem. Ein Lehrb.*, (1912), https://doi.org/10.1007/978-3-662-33915-2_7.
- [85] J. I. Langford and A. J. C. Wilson, "Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size," *J. Appl. Crystallogr.*, (1978), <https://doi.org/10.1107/S0021889878012844>.
- [86] L. Xu, E. Y. Choi, and Y. U. Kwon, "Ionothermal synthesis of a 3D Zn-BTC metal-organic framework with distorted tetranuclear $[Zn_4(\mu_4-O)]$ subunits," *Inorg. Chem. Commun.*, (2008), <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2008.07.001>.
- [87] G. Mahalakshmi and V. Balachandran, "FT-IR and FT-Raman spectra, normal coordinate analysis and ab initio computations of trimesic acid," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, (2014), <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.01.061>.
- [88] C. Feng, X. Cao, L. Zhang, C. Guo, N. Akram, and J. Wang, "Zn 1,3,5-benzenetricarboxylate as an efficient catalyst for the synthesis of cyclic carbonates from CO₂," *RSC Adv.*, (2018), <https://doi.org/10.1039/c8ra00152a>.
- [89] G. S. MacHado, G. G. C. Arízaga, F. Wypych, and S. Nakagaki, "Immobilization of anionic metalloporphyrins on zinc hydroxide nitrate and study of an unusual catalytic activity," *J. Catal.*, (2010), <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.06.012>.

- [90] A. C. T. Cursino, J. E. F. da C. Gardolinski, and F. Wypych, "Intercalation of anionic organic ultraviolet ray absorbers into layered zinc hydroxide nitrate," *J. Colloid Interface Sci.*, (2010), <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.03.007>.
- [91] W. Stählin and H. R. Oswald, "The infrared spectrum and thermal analysis of zinc hydroxide nitrate," *J. Solid State Chem.*, (1971), [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(71\)90037-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(71)90037-5).
- [92] P. Li, Z. P. Xu, M.A. Hampton, D. T. Vu, L. Huang, V. Rudolph, and A. V. Nguyen, "Control preparation of zinc hydroxide nitrate nanocrystals and examination of the chemical and structural stability," *J. Phys. Chem. C*, (2012), <https://doi.org/10.1021/jp300045u>.
- [93] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Oliver, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K.S.W. Sing, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, (2015), <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [94] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, and M. Thommes, *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size, and density*, 1st edn. (Springer, New York, 2004), pp.58-126.
- [95] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn and G. Maurin, *Adsorption by powders and porous Solids*, 2nd edn. (Elsevier Ltd., USA, 2013), pp. 269-297.
- [96] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers," *J. Am. Chem. Soc.*, (1938), <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
- [97] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, "The Determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms," *J. Am. Chem. Soc.*, (1951), <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>.
- [98] P. Kubelka and F. Munk, "An article on optics of paint layers," *Z. Tech. Phys.*, (1931).
- [99] L. Yang and B. Kruse, "Revised Kubelka–Munk theory I Theory and application," *J. Opt. Soc. Am. A*, (2004), <https://doi.org/10.1364/josaa.21.001933>.
- [100] K. I. Hadjiivanov, D.A. Panayotov, M. Y. Mihaylov, E. Z. Ivanova, K.K. Chakarova, S.M. Andonova, and N.L. Drenchev, "Power of infrared and Raman spectroscopies to characterize metal-organic frameworks and investigate their interaction with guest molecules," *Chem. Rev.*, (2021), <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00487>.
- [101] J. L. Zhuang, D. Ceglarek, S. Pethuraj, and A. Terfort, "Rapid room-temperature synthesis of metal-organic framework HKUST-1 crystals in bulk and as oriented and patterned thin films," *Adv. Funct. Mater.*, (2011), <https://doi.org/10.1002/adfm.201002529>.
- [102] S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, and I. D. Williams, "A chemically functionalizable nanoporous material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$," *Science*, (1999), <https://doi.org/10.1126/science.283.5405.1148>.
- [103] D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt, and O. M. Yaghi, "Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0," *Tetrahedron*, (2008), <https://doi.org/10.1016/j.tet.2008.06.036>.
- [104] G. Majano and J. Pérez-Ramírez, "Scalable room-temperature conversion of copper(II)

- hydroxide into HKUST-1 ($\text{Cu}_3(\text{btc})_2$),” *Adv. Mater.*, (2013), <https://doi.org/10.1002/adma.201203664>.
- [105] J. Huo, M. Brightwell, S. El Hankari, A. Garai, and D. Bradshaw, “A versatile, industrially relevant, aqueous room temperature synthesis of HKUST-1 with high space-time yield,” *J. Mater. Chem. A*, (2013), <https://doi.org/10.1039/c3ta14409g>.
- [106] A. Ahmed, N. Hodgson, M. Barrow, R. Clowes, C.M. Robertson, A. Steiner, P. McKeown, D. Bradshaw, P. Myers, and H. Zhang, “Macroporous metal-organic framework microparticles with improved liquid phase separation,” *J. Mater. Chem. A*, (2014), <https://doi.org/10.1039/c4ta00138a>.
- [107] A. A. Yakovenko, J. H. Reibenspies, N. Bhuvanesh, and H. C. Zhou, “Generation and applications of structure envelopes for porous metal-organic frameworks,” *J. Appl. Crystallogr.*, (2013), <https://doi.org/10.1107/S0021889812050935>.
- [108] R. Kaur, A. Kaur, A. Umar, W. A. Anderson, and S. K. Kansal, “Metal organic framework (MOF) porous octahedral nanocrystals of Cu-BTC: Synthesis, properties and enhanced absorption properties,” *Mater. Res. Bull.*, (2019), <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.07.025>.
- [109] T. V. N. Thi, C.L. Luu, T.C. Hoang, T. Nguyen, T. H. Bui, P.H. D. Nguyen, and T.P. P. Thi, “Synthesis of MOF-199 and application to CO_2 adsorption,” *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, (2013), <https://doi.org/10.1088/2043-6262/4/3/035016>.
- [110] L. Feng, S. Yuan, L.-L. Zhang, K. Tan, J.-L. Li, A. Kirchon, L.-M. Liu, P. Zhang, Y. Han, Y.J. Chabal, and H.-C. Zhou, “Creating hierarchical pores by controlled linker thermolysis in multivariate metal-Organic frameworks,” *J. Am. Chem. Soc.*, (2018), <https://doi.org/10.1021/jacs.7b12916>.
- [111] I. A. Khan, M. Choucair, M. Imran, A. Badshah, and M. A. Nadeem, “Supercapacitive behavior of microporous carbon derived from zinc based metal-organic framework and furfuryl alcohol,” *Int. J. Hydrogen Energy*, (2015), <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.08.053>.
- [112] G. S. Day, J. Li, E.A. Joseph, P.C. Metz, Z. Perry, M.R. Ryder, K. Page, and H.-C. Zhou, “Metal oxide decorated porous carbons from controlled calcination of a metal-organic framework,” *Nanoscale Adv.*, (2020), <https://doi.org/10.1039/c9na00720b>.
- [113] Ö. Karahan, E. Biçer, A. Taşdemir, A. Yürüm, and S. A. Gürsel, “Development of efficient copper-based MOF-derived catalysts for the reduction of aromatic nitro compounds,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2018), <https://doi.org/10.1002/ejic.201701320>.
- [114] G. Zhuang, Y. Chen, Z. Zhuang, Y. Yu, and J. Yu, “Oxygen vacancies in metal oxides: recent progress towards advanced catalyst design,” *Sci. China Mater.*, (2020), <https://doi.org/10.1007/s40843-020-1305-6>.
- [115] Z. Zhang, H. Chen, C. Xing, M. Guo, F. Xu, X. Wang, H.J. Gruber, B. Zhang, and J. Tang, “Sodium citrate: a universal reducing agent for reduction / decoration of graphene oxide with Au nanoparticles,” *Nano Res.*, (2011), <https://doi.org/10.1007/s12274-011-0116-y>.
- [116] S. Muduli, O. Game, V. Dhas, K. Vijayamohanan, K.A. Bogle, N. Valanoor, and S.B. Ogale, “ TiO_2 -Au plasmonic nanocomposite for enhanced dye-sensitized solar cell (DSSC)

- performance,” *Sol. Energy*, (2012), <https://doi.org/10.1016/j.solener.2012.02.002>.
- [117] T. A. El-Brolossy, T. Abdallah, M.B. Mohamed, S. Abdallah, K. Easawi, S. Negm, and H. Talaat, “Shape and size dependence of the surface plasmon resonance of gold nanoparticles studied by photoacoustic technique,” *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, (2008), <https://doi.org/10.1140/EPJST/E2008-00462-0>.
- [118] O. A. Yeshchenko, I. S. Bondarchuk, V. S. Gurin, I. M. Dmitruk, and A. V. Kotko, “Temperature dependence of the surface plasmon resonance in gold nanoparticles,” *Surf. Sci.*, (2013), <https://doi.org/10.1016/j.susc.2012.10.019>.
- [119] M. Terlemezoglu, O. Surucu, M. Isik, N. M. Gasanly, and M. Parlak, “Temperature-dependent optical characteristics of sputtered NiO thin films,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, (2022), <https://doi.org/10.1007/s00339-021-05197-y>.
- [120] L. Gu, X. Hou, Y. Lei, S. Gou, X. Yang, W. He, and Z. Zheng, “Wavelength dependent photoinduced charge carrier dynamics of heterojunction materials: the case of CuO/ZnO,” *J. Alloys Compd.*, (2022), <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163934>.
- [121] T. T. Minh, N.T.T. Tu, T.T.V. Thi, L.T. Hoa, H.T. Long, N.H. Phong, T.L.M. Pham, and D.Q. Khieu, “Synthesis of porous octahedral ZnO/CuO composites from Zn/Cu-based MOF-199 and their applications in visible-light-driven photocatalytic degradation of dyes,” *J. Nanomater.*, (2019), <https://doi.org/10.1155/2019/5198045>.
- [122] H. Yin, D. Hu, X. Geng, H. Liu, Y. Wan, Z. Guo, and P. Yang, “2D gold supercrystal-MoS₂ hybrids: Photoluminescence quenching,” *Mater. Lett.*, (2019), <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126531>.
- [123] M. D. L. Ruiz Peralta, U. Pal, and R. S. Zeferino, “Photoluminescence (PL) quenching and enhanced photocatalytic activity of Au-decorated ZnO nanorods fabricated through microwave-assisted chemical synthesis,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, (2012), <https://doi.org/10.1021/am301155u>.
- [124] U. Bhanu, M. R. Islam, L. Tetard, and S. I. Khondaker, “Photoluminescence quenching in gold-MoS₂ hybrid nanoflakes,” *Sci. Rep.*, (2014), <https://doi.org/10.1038/srep05575>.
- [125] J. Hernández-Ferrer, A. Ansón-Casaos, S. Víctor-Román, O. Sanahuja-Parejo, M^aT. Martínez, B. Villacampa, A. M. Benito, and W. K. Maser, “Photoactivity improvement of TiO₂ electrodes by thin hole transport layers of reduced graphene oxide”, (2019), <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.085>.
- [126] S. P. Berglund, F. F. Abdi, P. Bogdanoff, A. Chemseddine, D. Friedrich, and R. Van De Krol, “Comprehensive evaluation of CuBi₂O₄ as a photocathode material for photoelectrochemical water splitting,” *Chem. Mater.*, (2016), <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00830>.
- [127] L. Caccamo, J. Hartmann, C. Fàbrega, S. Estradé, G. Lilienkamp, J.D. Prades, M. W.G. Hoffman, J. Ledig, A. Wagner, X. Wang, L. Lopez-Conesa, F. Peiró, J.M. Rebled, H.-H. Wehmann, W. Daum, H. Shen, and A. Waag, “Band engineered epitaxial 3D GaN-InGaN core-shell rod arrays as an advanced photoanode for visible-light-driven water splitting,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, (2014), <https://doi.org/10.1021/am4058937>.

- [128] F. J. Mancilla, S. F. Rojas, A. F. Gualdrón-Reyes, M. I. Carreño-Lizcano, L. J. Duarte, and M. E. Niño-Gómez, "Improving the photoelectrocatalytic performance of boron-modified TiO₂/Ti sol-gel-based electrodes for glycerol oxidation under visible illumination," *RSC Adv.*, (2016), <https://doi.org/10.1039/c6ra02806c>.
- [129] H. Chen, G. Liu, and L. Wang, "Switched photocurrent direction in Au/TiO₂ bilayer thin films," *Sci. Rep.*, (2015), <https://doi.org/10.1038/srep10852>.
- [130] W. S. Dos Santos, M. Rodriguez, A.S. Afonso, J.P. Mesquita, L.L. Nascimento, A.O.T. Patrocínio, A.C. Silva, L.C.A. Oliveira, J.D. Fabris, and M.C. Pereira, "A hole inversion layer at the BiVO₄/Bi₄V₂O₁₁ interface produces a high tunable photovoltage for water splitting," *Sci. Rep.*, (2016), <https://doi.org/10.1038/srep31406>.
- [131] J. Low, L. Zhang, T. Tong, B. Shen, and J. Yu, "TiO₂/MXene Ti₃C₂ composite with excellent photocatalytic CO₂ reduction activity," *J. Catal.*, (2018), <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.03.009>.
- [132] Y. Zhang, O. Pluchery, L. Caillard, A.-F. Lamic-Humblot, S. Casale, Y. J. Chabal, and M. Salmeron, "Sensing the charge state of single gold nanoparticles via work function measurements," *Nano Lett.*, (2015), <https://doi.org/10.1021/nl503782s>.
- [133] Q. Wang, Q. Guo, and B. Li, "Low temperature synthesis and characterization of substitutional Na-modified K₂Ti₆O₁₃ nanobelts with improved photocatalytic activity under UV irradiation," *RSC Adv.*, (2015), <https://doi.org/10.1039/c5ra10640k>.
- [134] M. Mousavi, A. Habibi-Yangjeh, and M. Abitorabi, "Fabrication of novel magnetically separable nanocomposites using graphitic carbon nitride, silver phosphate and silver chloride and their applications in photocatalytic removal of different pollutants using visible-light irradiation," *J. Colloid Interface Sci.*, (2016), <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.07.021>.
- [135] M. J. Mohammad, H. Ramachandran, and P. Swaminathan, "Non-Linear electrical behaviour of ZnO-NiO composites prepared by solid-state synthesis," *J. Electron. Mater.*, (2022), <https://doi.org/10.1007/s11664-022-09494-x>.
- [136] R. E. A. Ardhi, G. Liu, and J. K. Lee, "Metal-semiconductor ohmic and schottky contact interfaces for stable Li-metal electrodes," *ACS Energy Lett.*, (2021), <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c00150>.
- [137] N. N. Vu, S. Kaliaguine, and T. O. Do, "Plasmonic photocatalysts for sunlight-driven reduction of CO₂: details, developments, and perspectives," *ChemSusChem*, (2020), <https://doi.org/10.1002/cssc.202000905>.
- [138] J. Rongé, T. Bosserez, D. Martel, C. Nervi, L. Boarino, F. Taulelle, G. Decher, S. Bordiga, and J. A. Martens, "Monolithic cells for solar fuels," *Chem. Soc. Rev.*, (2014), <https://doi.org/10.1039/c3cs60424a>.
- [139] Z. Yan, M.-H. Du, J. Liu, S. Jin, C. Wang, G.-L. Zhuang, X.-J. Kong, L.-S. Long, and L.S. Zheng, "Photo-generated dinuclear {Eu(II)}₂ active sites for selective CO₂ reduction in a photosensitizing metal-organic framework," *Nat Commun*, (2018), <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05659-7>.

- [140] N. Li, J. Liu, J.-J. Liu L.-Z. Dong, Z.-F. Xin, Y.-L. Teng, and Y.-Q. Lan, , “Adenine components in biomimetic metal–Organic frameworks for efficient CO₂ photoconversion,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, (2019), <https://doi.org/10.1002/anie.201814729>.
- [141] J. Fu, K. Jiang, X. Qiu, J. Yu, and M. Liu, “Product selectivity of photocatalytic CO₂ reduction reactions,” *Mater. Today*, (2020), <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.06.009>.
- [142] C. Clavero, “Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices,” *Nat. Photonics*, (2014), <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.238>.
- [143] A. Sahoo, A. H. Chowdhury, S. Manirul Islam, and T. Bala, “Successful CO₂ reduction under visible light photocatalysis using porous NiO nanoparticles, an atypical metal oxide,” *New J. Chem.*, (2022), <https://doi.org/10.1039/D2NJ00324D>.
- [144] Z. Yu, K. Yang, C. Yu, K. Lu, W. Huang, L. Xu, L. Zou, S. Wang, Z.Chen, J. Hu, Y. Hou, and Y. Zhu, “Steering unit cell dipole and internal electric field by highly dispersed Er atoms embedded into NiO for efficient CO₂ photoreduction ,” *Adv. Funct. Mater.*, (2022), <https://doi.org/10.1002/adfm.202111999>.
- [145] S. Sahu, L. Cao, M.J. Meziari, C.E. Bunker, K.A.S. Fernando, P. Wang, and P. Sun, “Carbon dioxide photoconversion driven by visible-light excitation of small carbon nanoparticles in various configurations,” *Chem. Phys. Lett.*, (2015), <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.05.073>.
- [146] S. Sahu, Y. Liu, P. Wang, C.E. Bunker, K.A. S. Fernando, W.K. Lewis, E.A. Guliants, F. Yang, J. Wang, and Y.-P. Sun, “Visible-light photoconversion of carbon dioxide into organic acids in an aqueous solution of carbon dots,” *Langmuir*, (2014), <https://doi.org/10.1021/la5010209>.
- [147] L. Cao, S. Sahu, P. Anilkumar, C.E. Bunker, J. Xu, K.A.S. Fernando, P. Wang, E.A. Guliants, K.N. Tackett, and Y.-P. Sun, “Carbon nanoparticles as visible-light photocatalysts for efficient CO₂ conversion and beyond,” *J. Am. Chem. Soc.*, (2011), <https://doi.org/10.1021/ja200804h>.