



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
AMBIENTAL – AIRE

**DESARROLLO DE UN SISTEMA DE NANOMATERIALES M-ZrO<sub>2</sub>  
DOPADOS CON DIFERENTES METALES (M = Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>) PARA  
LA CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO<sub>2</sub>**

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTORA EN INGENIERÍA  
INGENIERIA AMBIENTAL-AIRE

PRESENTA:  
MCeIM LILIANA MARGARITA GARCIA ROJAS

**TUTOR PRINCIPAL:**  
DR. PANDIYAN THANGARASU, FACULTAD DE QUIMICA, UNAM.

**COMITÉ TUTOR:**  
DRA. MARIA TERESA ORTA LEDESMA, INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM.  
DR. RODOLFO SOSA ECHEVERRIA, INSTITUTO EN CIENCIAS DE LA  
ATMÓSFERA Y CAMBIO CLIMATICO, UNAM.

CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO 2023



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO**

Presidente: Dr. Giovanni Alberto Carabali Sandoval

Secretario: Dra. Georgina Fernández Villagómez

1er Vocal: Dra. María Teresa Orta Ledesma

2do Vocal: Dr. Rodolfo Sosa Echeverría

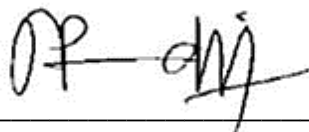
3er Vocal: Dr. Pandiyan Thangarasu

Lugar donde se desarrolló la tesis:

Laboratorios 215 y 221, edificio F de la Facultad de Química, UNAM.

TUTOR DE TESIS

**Dr. Pandiyan Thangarasu**

A handwritten signature in black ink, consisting of stylized initials and a surname, positioned above a horizontal line.

Firma

## RESUMEN

---

El calentamiento global está aumentando continuamente debido a las emisiones de gases de efecto invernadero (dióxido de carbono, metano, óxido nitroso, hexafluoruro de carbono, perfluorocarburos e hidrofluorocarbonos) lo cual es motivo de preocupación. Por ejemplo, el porcentaje de CO<sub>2</sub> en el medio ambiente ha aumentado considerablemente en los últimos años contribuyendo al cambio climático, pasando de 250 ppm a 410 ppm, en 150 años. Se atribuye principalmente, a la demanda energética y a la industria. Por esto, los investigadores están enfocados en reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> en un 30-50 % antes de 2050 mediante la invención de fuentes alternativas de energías renovables (energía eólica, solar y división del agua en H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>). Por lo tanto, la detección y el almacenamiento de CO<sub>2</sub> son objeto de gran atención, y también, la conversión de CO<sub>2</sub> a metano, metanol, etanol, y más hidrocarburos está creciendo. A sabiendas, el CO<sub>2</sub> es una molécula relativamente inerte que tiene un momento dipolar cero, lo que quiere decir que no reacciona con otras moléculas, y su punto triple en el diagrama de fase es aproximadamente 5.0 veces mayor que la presión atmosférica; por lo tanto, se sublima, y licúa solo en condiciones supercríticas (250 bar, 303 K). Por lo tanto, el monitoreo del CO<sub>2</sub> a través de las reacciones redox (interacciones gas-sólido) es difícil, en comparación con otros gases como O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, CO o NO<sub>x</sub>. Se están adoptando diferentes técnicas (infrarrojo no dispersivo (NDIR), electroquímica o de conductividad térmica) para detectar el CO<sub>2</sub>, de los cuales, el NDIR es considerablemente efectivo ya que el CO<sub>2</sub> se adsorbe a 2349 cm<sup>-1</sup>. Sin embargo, estas técnicas tienen algunas limitaciones (altos costos, problemas de miniaturización, complejidad de su vida útil funcional); por lo tanto, los enfoques alternativos como el método basado en la capacitancia o el tipo de electrolito sólido (potenciométrico), o transistores de efectos de campo están siendo explorados. En el presente trabajo, un líquido iónico, IL, a base de benzimidazol ha sido recubierto con nanopartículas de ZnO y ha mostrado su eficiente funcionalidad en la remediación ambiental, también se ha estudiado la captura de CO<sub>2</sub> por nanopartículas de óxido de zinc recubiertas con IL a base de benzimidazol (IL@ZnO) y se analizó su naturaleza inductora de carga en la molécula de CO<sub>2</sub>, alterando su geometría para favorecer la adsorción del gas

contaminante. También, se estudió la captura de CO<sub>2</sub> por nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> dopadas con diferentes cationes M-ZrO<sub>2</sub> (M= Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> o Co<sup>3+</sup>) la presencia de defectos de cristal en ZrO<sub>2</sub> altera las propiedades eléctricas, influyendo en la adsorción de CO<sub>2</sub> en las vacantes generadas por el dopaje/ deposición de iones metálicos, oxígenos inter-sitados y pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>. Entonces, los iones Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, o Co<sup>3+</sup> se depositan en la superficie de ZrO<sub>2</sub> para inducir las propiedades electrónicas y geométricas necesarias para absorber CO<sub>2</sub> reduciendo los portadores de carga eléctrica (agujeros), como resultado, aumenta la resistividad eléctrica, resistencia térmica, y conductividad iónica indicando que CoZrO<sub>2</sub> es capaz de capturar alrededor del 75% de CO<sub>2</sub>.

## ABSTRACT

---

Global warming is continuously increasing greenhouse emissions (carbon dioxide, methane, nitrous oxide, hexafluoride of carbon, perfluorocarbons, and hydrofluorocarbons) and it is a cause of concern. For example, the concentration of CO<sub>2</sub> in the atmosphere has considerably increased to 410 ppm from 250 ppm over 150 years as the energy requirement is constantly increased due to industrial developments. The researchers are involved to reduce the CO<sub>2</sub> emissions by 30-50 % before 2050 by inventing alternative sources of renewable energies (wind, solar energy, and water splitting to H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>). Thus, the sensing and storage of CO<sub>2</sub> are turned to great attention, and also, the conversion of CO<sub>2</sub> to methane, methanol, ethanol, and higher hydrocarbons is growing. Knowingly, CO<sub>2</sub> is a relatively inert molecule having zero dipole moment, reacts poorly with other molecules, and its triple point in the phase diagram is about 5.0 times greater than the atmospheric pressure; thus, it undergoes a sublimation, presenting in the liquid state only under supercritical conditions (250 bar, 303 K). So, the monitoring of CO<sub>2</sub> through the redox reactions (gas-solid interactions) turned out to be difficult, unlike other gases such as O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, CO, or NO<sub>x</sub>. Different techniques (non-dispersive infrared (NDIR), electrochemical, or thermal conductivity techniques) are being adopted to detect CO<sub>2</sub>, of which, the NDIR is considerably effective as CO<sub>2</sub> adsorbs strongly at 2349 cm<sup>-1</sup>. Yet, these techniques have some limitations (high costs, miniaturization issues, complexity of its functional and short lifetimes); hence, the alternative approaches such as capacitance-based method, or solid electrolyte type (potentiometric), or field-effect-transistor are being explored. In the present work, the benzimidazole-based IL has been coated with ZnO nanoparticles and showed its efficient functionality in environmental remediation and have studied the capturing of CO<sub>2</sub> by zinc oxide nanoparticles coated with benzimidazole-based IL (IL@ZnO) and analyzed its charge-inducing nature on the CO<sub>2</sub> molecule, altering its geometry to favor the CO<sub>2</sub> adsorption. Furthermore, the presence of crystal defects in ZrO<sub>2</sub> alters the electrical properties, influencing the CO<sub>2</sub> adsorption at vacancies generated by doping/deposition of metal ions, inter-sited oxygens, and e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> pairs. So, Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, or Co<sup>3+</sup> ions are deposited on the surface of ZrO<sub>2</sub> to induce the electronic and geometrical properties, so that it can absorb CO<sub>2</sub> reducing the electrical charge carriers (holes) as a result it can increase the electrical resistivity, thermal resistance, and ionic conductivity and it shows that CoZrO<sub>2</sub> is capable of CO<sub>2</sub> capture about 75%.

# AGRADECIMIENTOS

---

En primer lugar agradezco a esa Fuerza Universal y Cósmica, por permitirme llegar hasta este día.

Al Dr. Pandiyan Thangarasu por su orientación y consejos, así como su apoyo para la realización de este proyecto; su paciencia y constancia fueron siempre útiles para la consolidación de mi formación académica.

A los integrantes de mi comité tutor: la Dra. María Teresa Orta Ledesma, el Dr. Rodolfo Sosa Echeverría y por supuesto el Dr. Pandiyan Thangarasu por sus observaciones y compartir sus conocimientos para el mejoramiento de este trabajo durante mi permanencia en el posgrado.

Agradezco también, a la Dra. Georgina Fernández Villagómez y al Dr. Giovanni Alberto Carabali Sandoval por la guía y el tiempo brindados en la realización de esta investigación.

Al personal de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII) de la Facultad de Química, UNAM por su apoyo en la realización de los estudios de caracterización para la culminación de este proyecto de investigación.

Al Ing. Carlos Flores del Instituto de Investigaciones en Materiales, IIM, UNAM por las caracterizaciones de Microscopía de Fuerza Atómica.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado (No. 724524) para la realización de los estudios de doctorado.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM (proyecto IN-222419) así como al CONACYT (266150) por el apoyo económico para la adquisición de equipos, materiales y reactivos para la realización de este proyecto.

Al Programa de Apoyo a Estudios de Posgrado (PAEP-UNAM) por la beca económica otorgada para la realización de la estancia de investigación en el extranjero.

A la Dirección de General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA, proyecto IN-202612) por la beca complementaria durante los estudios de doctorado.

A mis compañeros del laboratorio Daniel, Carlos, Soledad, Scarlette, Slater, Zharick, Citlalli, Alan, Cristian, Jessica, Axel, Vanessa, Sofía, Marcelino e Iván, por los bellos momentos de convivencia personal y las horas de trabajo compartidas.



# Dedicatoria

---

A mi madre, María de Jesús Rojas Villegas, porque me enseñaste a ser valiente y decidida pero sobre todo por alentarme a cada instante. Hoy gracias a ti, he logrado uno más de mis objetivos. Gracias por tus enseñanzas; esta tesis es también un logro tuyo. Te agradezco infinitamente por estar pendiente de mí, en todos sentidos.

A mis hermanos José Alberto, María y Claudia a quienes hago una dedicatoria especial; porque hemos andado un camino difícil pero a su lado he salido triunfante ante cualquier adversidad. No podría tener mejores hermanos que ustedes. Gracias por ser mi apoyo incondicional y por la fe que han depositado en mí hacia la culminación de esta etapa.

A mi amigo y compañero de vida, Joel Martínez Estrada, porque constantemente me motivaste para no abandonar este proyecto. Te agradezco porque siempre me has impulsado para lograr mis metas personales y profesionales. Gracias por compartir conmigo tu pasión por la investigación y el conocimiento. Espero que sigamos creciendo juntos en este camino.

A mis sobrinos; Erik, Elian, Ari, María Luisa, Aria y Clarelí quienes con sus ocurrencias endulzan mi vida y me recuerdan que el universo está lleno de cosas maravillosas e intangibles por las que vale la pena la existencia.

*“Quienes pretenden investigar las verdades trascendentales del ser a base de puro razonamiento, caen en el mismo error de alguien que, ignorando el uso y manejo de los instrumentos modernos de la ciencia, intentara estudiar la vida de lo infinitamente pequeño con telescopios y la vida de lo infinitamente grande, con microscopios.”*

*V.M. Samael Aun Weor.*

# ÍNDICE

---

<b>RESUMEN</b>	<b>i</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>2. ANTECEDENTES</b>	<b>8</b>
<b>2.1 Contaminación del medio ambiente</b>	<b>8</b>
<b>2.2 Cambio Climático</b>	<b>11</b>
<b>2.3 Contaminación atmosférica</b>	<b>14</b>
<b>2.4 Dióxido de carbono CO<sub>2</sub></b>	<b>21</b>
<b>2.5 Captura de CO<sub>2</sub></b>	<b>26</b>
2.5.1 Absorción	27
2.5.2 Adsorción	28
2.5.3 Membrana	30
2.5.4 Criogenia	31
<b>2.6 Nuevos materiales para la captura de CO<sub>2</sub></b>	<b>32</b>
2.6.1 Estructuras metal-orgánicas (MOFs)	32
2.6.2 Sistemas híbridos para la captura de CO <sub>2</sub>	33
<b>2.7 Nanomateriales</b>	<b>36</b>
2.7.1 Cambio de propiedades en los nanomateriales	39
2.7.1.1 Incremento del área superficial de la nanopartícula	39
2.7.1.2 Confinamiento cuántico de los electrones dentro de la nanopartícula	40
2.7.2 Nanomateriales semiconductores híbridos	41
2.7.2.1 Semiconductores tipo n y p	42
2.7.3 Nanomateriales de acuerdo a sus dimensiones	43
<b>2.8 Métodos de síntesis más utilizados</b>	<b>44</b>
2.8.1 Método Sol-gel	45
<b>2.9 Detección de CO<sub>2</sub> mediante sensores electrónicos</b>	<b>47</b>
<b>2.10 Aplicaciones del CO<sub>2</sub></b>	<b>49</b>

2.11 Justificación de la investigación	52
<b>3. HIPÓTESIS</b>	<b>54</b>
<b>4. OBJETIVOS</b>	<b>55</b>
4.1 Objetivo general	55
4.2 Objetivos específicos	55
<b>5. ALCANCES</b>	<b>56</b>
<b>6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	<b>57</b>
6.1 Reactivos y materiales	57
6.2 Equipo caracterización fisicoquímica	57
6.3 Síntesis de los materiales	59
<b>Etapa 1</b>	<b>59</b>
6.3.1 Preparación del líquido iónico (IL)	59
<b>Etapa 2</b>	<b>60</b>
6.3.2 Preparación dióxido de zirconio (ZrO <sub>2</sub> )	60
6.3.3.1 Obtención del sistema IL@ZnO	61
6.3.3.2 Obtención de los sistemas M-ZrO <sub>2</sub>	62
6.4 Estudios de detección de CO <sub>2</sub> en sensores electrónicos	63
6.5 Estudios de adsorción de CO <sub>2</sub>	65
6.6 Diseño de experimentos	66
6.7 Balance de materia	67
<b>7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>69</b>
7.1 Difracción de rayos X, XRD (Sistema IL@ZnO)	69
7.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (Sistema IL@ZnO)	70
7.3 Análisis Termogravimétrico (Sistema IL@ZnO)	72
7.4 Microscopía Electrónica de Barrido (Sistema IL@ZnO)	73

<b>7.5 Análisis Elemental (Sistema IL@ZnO)</b>	<b>74</b>
<b>7.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (Sistema IL@ZnO)</b>	<b>75</b>
<b>7.7 Análisis DFT de CO<sub>2</sub> con IL@ZnO (Sistema IL@ZnO)</b>	<b>77</b>
<b>7.8 Difracción de rayos X, XRD (Sistemas M-ZrO<sub>2</sub>)</b>	<b>79</b>
<b>7.9 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (Sistemas M-ZrO<sub>2</sub>)</b>	<b>82</b>
<b>7.10 Análisis Termogravimétrico (Sistemas M-ZrO<sub>2</sub>)</b>	<b>83</b>
<b>7.11 Microscopía electrónica de Barrido (Sistemas M-ZrO<sub>2</sub>)</b>	<b>84</b>
<b>7.12 Microscopía Electrónica de Transmisión (Sistemas M-ZrO<sub>2</sub>)</b>	<b>85</b>
<b>7.13 Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución (Sistemas M-ZrO<sub>2</sub>)</b>	<b>86</b>
<b>7.14 Microscopía de Fuerza Atómica (Sistemas M-ZrO<sub>2</sub>)</b>	<b>88</b>
<b>7.15 Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos, XPS (Sistemas M-ZrO<sub>2</sub>)</b>	<b>89</b>
<b>7.16 Cinética de adsorción (Sistemas M-ZrO<sub>2</sub>)</b>	<b>92</b>
<b>7.17 Braun-Emmett-Teller (BET)</b>	<b>93</b>
<b>7.18 Espectroscopia UV- Vis (Sistemas M-ZrO<sub>2</sub>)</b>	<b>94</b>
<b>7.19 Estudios electroquímicos para la detección de CO<sub>2</sub> (Sistemas M-ZrO<sub>2</sub>)</b>	<b>95</b>
<b>7.20 Estudios de sensores para detección de CO<sub>2</sub> (Sistemas M-ZrO<sub>2</sub>)</b>	<b>97</b>
<b>7.21 Estudios teóricos sobre la adsorción de CO<sub>2</sub> (Sistemas M-ZrO<sub>2</sub>)</b>	<b>101</b>
<b>8. Conclusiones</b>	<b>105</b>
<b>9. Referencias</b>	<b>107</b>
<b>Apéndices</b>	<b>128</b>

# Índice de figuras

---

<b>Figura 1.</b> Incremento de la concentración de CO <sub>2</sub> en la atmósfera.....	1
<b>Figura 2.</b> Incremento de la temperatura media global con respecto al tiempo .....	2
<b>Figura 3.</b> Clasificación de los nanomateriales de acuerdo a sus dimensiones .....	5
<b>Figura 4.</b> La contaminación ambiental daña a los diferentes ecosistemas naturales.....	8
<b>Figura 5.</b> Proyección al año 2050 del incremento de la población mundial .....	12
<b>Figura 6.</b> Ciclo del carbono. Elaboración propia.....	14
<b>Figura 7.</b> a) Gases de efecto invernadero causantes del cambio climático; b) porcentaje de los principales GEI en la atmósfera.....	17
<b>Figura 8.</b> Consecuencias del efecto invernadero a nivel mundial. ....	19
<b>Figura 9.</b> Incremento de la temperatura mundial.....	19
<b>Figura 10.</b> Emisiones de CO <sub>2</sub> a la atmosfera por sector .....	21
<b>Figura 11.</b> Países con mayores emisiones de CO <sub>2</sub> en el mundo .....	22
<b>Figura 12.</b> Geometría lineal del CO <sub>2</sub> .....	24
<b>Figura 13.</b> Modos vibracionales de la molécula de CO <sub>2</sub> .....	25
<b>Figura 14.</b> Cambio de polaridad en la molécula de CO <sub>2</sub> . ....	25
<b>Figura 15.</b> Tecnologías más utilizadas para la captura de CO <sub>2</sub> .....	26
<b>Figura 16.</b> Ejemplo de absorción de un contaminante .....	27
<b>Figura 17.</b> Representación de adsorción por intercambio .....	29
<b>Figura 18.</b> Adsorción por fuerzas de Van der Waals .....	29
<b>Figura 19.</b> Adsorción por membrana permeable. ....	30
<b>Figura 20.</b> Captura de CO <sub>2</sub> utilizando criogenia .....	32
<b>Figura 21.</b> Cambio de polaridad en la molécula de CO <sub>2</sub> . ....	33
<b>Figura 22.</b> Ejemplo de Adsorción de un sistema con Zr-O .....	34
<b>Figura 23.</b> Representación de las celdas unitarias de las estructuras.....	35
<b>Figura 24.</b> Ventajas de los materiales porosos híbridos para captura de CO <sub>2</sub> . ....	35
<b>Figura 25.</b> Comparación de diferentes escalas .....	37
<b>Figura 26.</b> Aumento en el área superficial de las nanopartículas .....	39
<b>Figura 27.</b> Efecto de confinamiento cuántico dependiente del tamaño .....	40
<b>Figura 28.</b> Descripción de semiconductores tipo n y p.....	42
<b>Figura 29.</b> Clasificación de los nanomateriales de acuerdo a sus dimensiones .....	44
<b>Figura 30.</b> Proceso de Sol-Gel utilizado para obtener nanomateriales .....	46
<b>Figura 31.</b> Funcionamiento básico de un detector de CO <sub>2</sub> . ....	48
<b>Figura 32.</b> Algunos usos en la vida cotidiana que tiene el CO <sub>2</sub> . ....	50
<b>Figura 33.</b> Modificación de la banda de valencia de los nanomateriales híbridos para captura de CO <sub>2</sub> . ....	53
<b>Figura 34.</b> Diagrama de formación de las nanopartículas .....	59
<b>Figura 35.</b> Mecanismo de formación del sistema IL.....	60
<b>Figura 36.</b> Proceso de Sol-gel para la obtención de NPs de ZrO <sub>2</sub> .....	61
<b>Figura 37.</b> Mecanismo de formación de IL@ZnO .....	61

<b>Figura 38.</b> Formación de los diferentes sistemas de $ZrO_2$ .....	62
<b>Figura 39.</b> a) Producto de la síntesis b) Producto después del tratamiento térmico. ....	63
<b>Figura 40.</b> Representación en 3D de los sensores de alúmina .....	63
<b>Figura 41.</b> Sensores listos para la prueba de detección de $CO_2$ .....	64
<b>Figura 42.</b> Esquema del proceso de detección de $CO_2$ de los sistemas M- $ZrO_2$ .....	65
<b>Figura 43.</b> Esquema utilizado para la adsorción del $CO_2$ gaseoso en cada sistema. ....	66
<b>Figura 44.</b> DRX: a) IL@ZnO, IL y ZnO; b) adsorción de $CO_2$ , antes IL@ZnO después IL@ZnO / $CO_2$ .....	69
<b>Figura 45.</b> Espectros de FTIR a) IL, ZnO y IL@ZnO, b) IL@ZnO y IL@ZnO/ $CO_2$ .....	71
<b>Figura 46.</b> Termograma de las muestras IL, ZnO y IL@ZnO .....	72
<b>Figura 47.</b> Imágenes de MEB antes de las pruebas de adsorción a) ILNaCl, .....	73
<b>Figura 48.</b> Imágenes de MEB después de las pruebas de adsorción a) IL.NaCl, b) ZnO, c) IL@ZnO.....	74
<b>Figura 49.</b> Análisis de MET a) IL, b) ZnO, c) IL@ZnO, d) IL@ZnO/ $CO_2$ .....	76
<b>Figura 50.</b> Ciclos de adsorción a los que fue sometida la muestra IL@ZnO .....	76
<b>Figura 51.</b> Geometrías optimizadas para DFT: a) ZnO desnudo y b) IL@ZnO híbrido al interactuar con $CO_2$ gaseoso.....	77
<b>Figura 52.</b> Adsorción de $CO_2$ : a) ZnO y b) matriz híbrida de IL@ZnO.....	78
<b>Figura 53.</b> Patrón de difracción de M- $ZrO_2$ (M= $Li^+$ , $Mg^{2+}$ , $Co^{3+}$ ). .....	80
<b>Figura 54.</b> Espectros infrarrojo de los sistemas M- $ZrO_2$ .....	82
<b>Figura 55.</b> Análisis termogravimétrico de las muestras.....	83
<b>Figura 56.</b> Micrografías de SEM de las NPs antes y después del dopaje con metales, a) $ZrO_2$ NPs; b) $LiZrO_2$ ; c) $MgZrO_2$ ; d) $CoZrO_2$ .....	84
<b>Figura 57.</b> Micrografías de TEM de las NPs antes y después del dopaje con metales a) $ZrO_2$ NPs; b) $LiZrO_2$ ; c) $MgZrO_2$ ; d) $CoZrO_2$ .....	85
<b>Figura 58.</b> HRTEM analysis of crystal planes: a) $ZrO_2$ ; b) $LiZrO_2$ ; c) $MgZrO_2$ and d) $CoZrO_2$	87
<b>Figura 59.</b> Imágenes de los planos cristalinos de cada sistema a) $ZrO_2$ ; b) $CoZrO_2$ ; c) $MgZrO_2$ ; $LiZrO_2$ .....	88
<b>Figura 60.</b> Imagen AFM de $CoZrO_2$ : a) asignación de altura del modo de golpeteo; b) gráfico de distribución de tamaño; c) superficie de error de amplitud. ....	88
<b>Figura 61.</b> Espectro completo de XPS: a) $LiZrO_2$ , b) $MgZrO_2$ , c) $CoZrO_2$ . ....	90
<b>Figura 62.</b> Espectros XPS de: a-c) $LiZrO_2$ ; d-f) $MgZrO_2$ ; g-i) $CoZrO_2$ .....	91
<b>Figura 63.</b> Perfil de adsorción de $CO_2$ de catalizadores de $ZrO_2$ modificados.....	92
<b>Figura 64.</b> Isotermas de adsorción/desorción de $N_2$ en M $ZrO_2$ .....	93
<b>Figura 65.</b> Espectros de UV-Vis de los sistemas M- $ZrO_2$ .....	94
<b>Figura 66.</b> Gráficos de Nyquist de los sistemas M $ZrO_2$ : a) Impedancia antes del tratamiento, b) Impedancia después del tratamiento de $CO_2$ ; c) Análisis comparativo de la impedancia antes y después del tratamiento de $CoZrO_2$ con $CO_2$ . ....	96
<b>Figura 67.</b> La resistividad de los catalizadores basados en $ZrO_2$ durante los estudios de detección de $CO_2$ a diferentes temperaturas .....	98
<b>Figura 68.</b> Análisis de adsorción de $CO_2$ a $300^\circ C$ para el sistema Co- $ZrO_2$ .....	99
<b>Figura 69.</b> Ciclos de adsorción a los que fue sometida la muestra $CoZrO_2$ .....	100

<b>Figura 70.</b> Celda unitaria cristalina de Co- ZrO <sub>2</sub> .....	101
<b>Figura 71.</b> Absorción de monóxido y dióxido de carbono por LiZrO <sub>2</sub> , MgZrO <sub>2</sub> y CoZrO <sub>2</sub> .....	102
<b>Figura 72.</b> Geometrías optimizadas DFT para M-ZrO <sub>2</sub> .....	102
<b>Figura 73.</b> Ángulos de O-C-O determinados para la adsorción de óxidos de carbono sobre MZrO <sub>2</sub> : a) interacción de CO y CO <sub>2</sub> con MZrO <sub>2</sub> ; b) Cambio geométrico de CO <sub>2</sub> durante la interacción con MZrO <sub>2</sub> (M=Li <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Co <sup>3+</sup> ). .....	103
<b>Figura 74.</b> Análisis termodinámico de la interacción entre CO <sub>2</sub> con CoZrO <sub>2</sub> .....	104



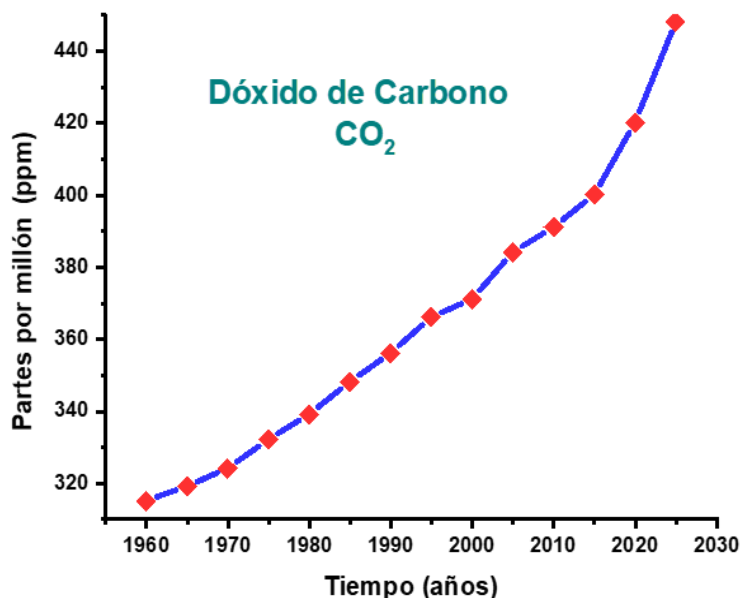
# Glosario de abreviaturas

<b>CH<sub>4</sub></b>	Metano
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dióxido de carbono
<b>N<sub>2</sub>O</b>	Óxido nitroso
<b>ppm</b>	Partes por millón
<b>NMs</b>	Nanomateriales
<b>NPs</b>	Nanopartículas
<b>nm</b>	Nanómetros
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	Óxido de Zirconio
<b>ZnO</b>	Óxido de Zinc
<b>IL@ZnO</b>	Líquido iónico con Óxido de Zinc
<b>Li</b>	Litio
<b>IL@ZnO/CO<sub>2</sub></b>	Líquido iónico con Óxido de Zinc y dióxido de carbono
<b>Mg</b>	Magnesio
<b>Co</b>	Cobalto
<b>IL</b>	Líquido iónico
<b>DRX</b>	Difracción de rayos X
<b>FTIR</b>	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
<b>ESEM</b>	Microscopía Electrónica de Barrido Ambiental
<b>EDS</b>	Espectroscopia de rayos X de dispersión de energía
<b>MET</b>	Microscopía Electrónica de Transmisión
<b>HRTEM</b>	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución

# 1. INTRODUCCIÓN

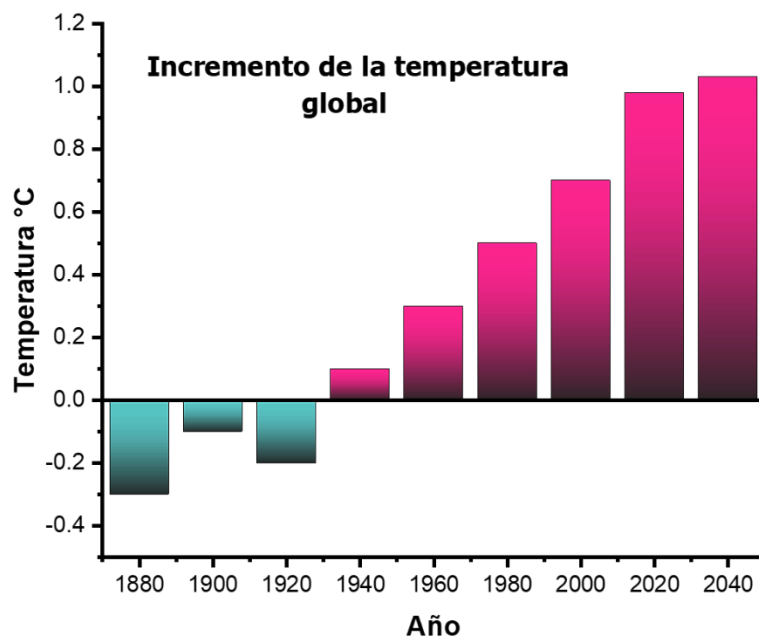
---

El calentamiento global es uno de los principales problemas asociados con la creciente concentración de gases de efecto invernadero (GEI) como el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), el metano ( $\text{CH}_4$ ), el óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), el hexafluoruro de carbono ( $\text{F}_6\text{C}$ ), los perfluorocarbonos (PFC) e hidrofluorocarbonos<sup>1-2</sup> de los cuales, el  $\text{CO}_2$  está contribuyendo significativamente (~64%) en el aumento de la temperatura global<sup>3-4</sup>. Por ejemplo, la concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera ha aumentado considerablemente de 250 ppm a 410 ppm en 150 años<sup>5-7</sup>. En la actualidad, el control de las emisiones de  $\text{CO}_2$  se ha vuelto complicado debido a la urbanización y al rápido crecimiento industrial, ya que requiere inmensamente el uso de combustibles fósiles que generan productos como petróleo o el gas natural que a su vez proporcionan diferentes fuentes de energía y como es de esperarse su combustión libera gases de efecto invernadero a la atmósfera terrestre, de ellos el  $\text{CO}_2$  representa alrededor del 70% y ha aumentado su concentración en las últimas décadas, como se ilustra en la **Figura 1**, en consecuencia, ha incrementado la temperatura promedio global<sup>8-9</sup>.



**Figura 1.** Incremento de la concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera<sup>8</sup>.

El efecto invernadero ha sido responsable principalmente del aumento del calentamiento global de alrededor de 0,84°C desde tiempos preindustriales<sup>10-13</sup>. De acuerdo con el quinto informe de evaluación del Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC) señala que la temperatura superficial promedio mundial aumentó de 0.69 a 1.08 °C entre 1901 y 2012 (véase **Figura 2**). El cambio climático es uno de los factores cruciales que afectan tanto a los sistemas socioeconómicos como a los ecosistemas naturales, esto último se ve reflejado en el aumento del nivel del mar, acidificación oceánica e interrupciones del ciclo hidrológico, incluyendo la escasez de agua<sup>16</sup>. Además se presentan con mayor frecuencia eventos extremos del tiempo. El efecto de las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera se ha convertido en un tema atractivo para los investigadores por lo que el análisis de la afectación ecológica propuesta por Wackernagel y Rees, ha resultado importante ya que es un indicador que determina la huella de carbono por individuo<sup>14</sup>. Las consecuencias ambientales que ha generado la acumulación de CO<sub>2</sub> en el aire ambiente ha generado preocupaciones por lo que se ha llegado a la conclusión de que cualquier esfuerzo para reducir las emisiones de este gas debe incluir, sin duda, la reorganización del sector energético<sup>15</sup>.



**Figura 2.** Incremento de la temperatura media global con respecto al tiempo<sup>16</sup>

En este sentido, en noviembre de 2022 en Egipto, se llevó a cabo la 27<sup>a</sup> Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (COP 27), en donde se abordó el tema del cambio climático y sus impactos negativos a nivel mundial. Se llegó a la conclusión de que se deben reducir sustancialmente las emisiones globales de gases de CO<sub>2</sub> y así limitar el aumento de la temperatura global en este siglo a 2 grados centígrados por encima de los niveles preindustriales, mientras, se buscan los medios para frenar el aumento a 1.5 grados centígrados. Los compromisos de dicha conferencia están direccionados principalmente a la disminución de CO<sub>2</sub> en la atmósfera, además se espera que los objetivos planteados sean alcanzados para el año 2050<sup>16-17</sup>, en donde la invención de fuentes alternativas de energías renovables (energía eólica, solar y división del agua en H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>) juegan un papel importante<sup>18</sup>. Así, la detección y el almacenamiento de CO<sub>2</sub> reciben gran atención<sup>19-20</sup> y también, la conversión de CO<sub>2</sub> a metano, metanol, etanol e hidrocarburos está creciendo<sup>21-24</sup>. A sabiendas, el CO<sub>2</sub> es una molécula relativamente inerte que tiene un momento dipolar cero, lo que limita su interacción con otras moléculas, además su punto triple en el diagrama de fase es aproximadamente 5.0 veces mayor que la presión atmosférica; por lo tanto, se sublima en condiciones normales y se presenta en estado líquido solo en condiciones supercríticas (250 bar, 303 K)<sup>25-26</sup>. Por lo tanto, desarrollar investigaciones enfocadas en la captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> se ha vuelto imperativo. Por este motivo, se han implementado algunas tecnologías de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>, y han sido las de carácter químico las más viables para este propósito, entre éstas, las más utilizadas son las que se realizan por adsorción, absorción, criogenia y membrana; la variabilidad de éstas tecnologías, como se describe en el **esquema 1**, las convierte en excelentes posibilidades para lograr la disminución de CO<sub>2</sub> presente en el aire ambiente. Cabe destacar que la captura por adsorción ha resultado ser de gran interés en la última década, debido a su eficiencia, su alta capacidad selectiva, estabilidad térmica, baja energía de regeneración, buena tolerancia y estabilidad termodinámica pero sobre todo, su versatilidad para utilizar una amplia gama de materiales<sup>16, 27</sup>.

## Tecnologías de captura de CO<sub>2</sub>

**Absorción:** Existe una difusión de masa en el que el CO<sub>2</sub> gaseoso se disuelve para formar nuevos componentes. Como en la fotosíntesis; en donde las plantas capturan el CO<sub>2</sub> atmosférico y lo transforman en carbohidratos, liberando al mismo tiempo oxígeno.

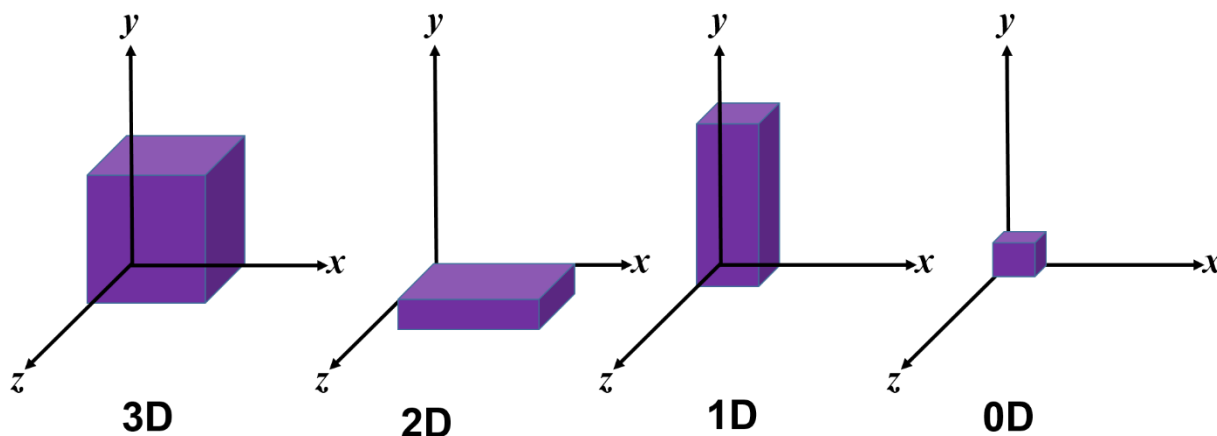
**Adsorción:** El gas de CO<sub>2</sub> es fijado en un sólido, habitualmente un material poroso, mediante fuerzas electrostáticas (interacciones intermoleculares débiles); este proceso no implica intercambio de electrones, lo que lo hace reversible.

**Membrana:** Existe una amplia variedad de tipos de membrana basados en sus propiedades físicas y químicas; funcionan principalmente mediante la separación de moléculas de CO<sub>2</sub> similar a un tamiz y conlleva diferentes procesos.

**Criogenia:** En este proceso la mezcla de gases de combustión se enfría a temperaturas muy bajas hasta que el CO<sub>2</sub> se solidifica en hielo seco, posteriormente se dispone para su almacenamiento.

**Esquema 1.** Tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> más utilizadas.  
Elaboración propia.

Los materiales ideales para este tipo de procesos son los de escala nanométrica, es decir, nanomateriales (NMs), los cuales se caracterizan por sus bajas dimensiones que se encuentran en el intervalo de 1 a 100 nanómetros (nm). El beneficio de utilizar estos materiales proviene de sus propiedades fisicoquímicas ya que se modifican a medida que su tamaño disminuye, por ejemplo, presentan una mayor área de superficie, mayor estabilidad termodinámica, entre otras. Para lograr dichas propiedades es necesario controlar el tamaño de los nanomateriales lo que se logra mediante la manipulación de diversos parámetros<sup>28-29</sup>. La clasificación de los nanomateriales (**Figura 3**) se describe acuerdo a sus dimensiones en cero-dimensional (0D), unidimensional (1D), bidimensional (2D), y tridimensional (3D)<sup>30-31</sup>.



**Figura 3.** Clasificación de los nanomateriales de acuerdo a sus dimensiones<sup>30</sup>

La producción de NMs se realiza mediante la síntesis química por crecimiento de nanopartículas, ya sea en fase acuosa, estado sólido o en aerosol; estos métodos de síntesis parten de un precursor molecular lo que les confiere cualidades estructurales y funcionales específicas. El objetivo principal es la generación de un material nanoparticulado y dispersado de manera ordenada. Así pues, se convierte una forma muy atractiva para la captura de CO<sub>2</sub> lo que lleva a la gran variedad de materiales existentes por elegir. En este contexto, los materiales porosos tales como líquidos iónicos basados en benzimidazol pueden ser potencialmente utilizados para la captura de CO<sub>2</sub> ya que poseen propiedades fisicoquímicas atractivas tales como (i) presión de vapor muy baja debido a la baja volatilidad, (ii) alta estabilidad térmica (inercia física/química), (iii) carácter no inflamable, y (iv) alta conductividad iónica. Además se ha demostrado que los líquidos iónicos a base de benzimidazol recubiertos con nanopartículas de ZnO son eficientes en la remediación ambiental<sup>32-35</sup>. Por otro lado, nanomateriales a base de ZrO<sub>2</sub> presentan excelentes propiedades como el área superficial, la estructura de poro, la polaridad de superficie y parámetros del proceso de activación que determinan la eficiencia de un material en una adsorción selectiva específica<sup>36</sup>. También se ha visto que, en la estructura cristalina del ZrO<sub>2</sub>, el reemplazo de iones Zr<sup>4+</sup> por iones metálicos divalentes o trivalentes (como Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, o Co<sup>3+</sup>) actúa como estabilizadores y podría generar defectos cristalinos, distribuyendo al azar vacancias de oxígeno que se requieren para la detección de CO<sub>2</sub>. De esta manera, los

defectos cristalinos que imponen la carga catiónica en la superficie induce las propiedades electrónicas y geométricas que se requieren para la adsorción de CO<sub>2</sub><sup>37</sup>. El presente trabajo aborda la captura de CO<sub>2</sub> a través de dos vías: (i) ZnO NPs recubiertas de líquido iónico de benzimidazol (IL@ZnO) y (ii) M-ZrO<sub>2</sub> en donde M representa los cationes Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> o Co<sup>3+</sup>. Estos nanomateriales son capaces de capturar CO<sub>2</sub> de manera eficiente a temperatura ambiente. El rendimiento de las muestras se analizó por técnicas analíticas antes y después de las pruebas de adsorción de CO<sub>2</sub>.

A través de un análisis termogravimétrico se estudió la interacción de IL@ZnO y M-ZrO<sub>2</sub> con el CO<sub>2</sub>. Las cantidades de CO<sub>2</sub> adsorbidas en IL@ZnO se midieron mediante experimentos de pérdida de peso e infrarrojo (IR 2000 1200 cm<sup>-1</sup>), aumentando la intensidad de CO<sub>2</sub> a 1640 y 1430 cm<sup>-1</sup>. Con la teoría funcional de densidad (DFT) se estudió la interacción entre ZnO, IL@ZnO o IL con CO<sub>2</sub>, mostrando que el ZnO recubierto de IL juega un factor clave en la interacción con el gas. El IL@ZnO/CO<sub>2</sub> produce un aducto más estable en comparación con otros demostrando una excelente captura de CO<sub>2</sub>. De igual manera, en los sistemas de M-ZrO<sub>2</sub> (M = Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> o Co<sup>3+</sup>) se emplearon técnicas analíticas para estudiar la detección selectiva y captura de CO<sub>2</sub> a diferentes concentraciones (25, 50 y 100 ppm) a través de la resistencia a corriente continua (DCR). Los resultados muestran que CoZrO<sub>2</sub> es capaz de detectar CO<sub>2</sub> de manera eficiente en comparación con LiZrO<sub>2</sub> o MgZrO<sub>2</sub> aunado a ello, se observó que la resistencia de la detección incrementa con el aumento de la temperatura ~300°C, mejorando la captura de CO<sub>2</sub> hasta en un 75%. Para estimar la estequiometría, el ambiente químico y la estructura electrónica, se utilizó la espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X (XPS). También, se utilizan otras técnicas como difracción de rayos X, Microscopía electrónica de transmisión y de barrido para identificar estructura y morfología del material de estudio.

Los estudios de adsorción se llevaron a cabo en un reactor a nivel laboratorio, el cual fue diseñado y construido exclusivamente para la realización de estos experimentos, los cuales fueron optimizados mediante la implementación de un diseño estadístico de 2<sup>k</sup> factorial, en donde se propusieron tres variables (temperatura, tiempo y flujo de CO<sub>2</sub>). Adicionalmente, se realizaron estudios de detección de CO<sub>2</sub> para el sistema M-

ZrO<sub>2</sub> debido que cuenta con una constante dieléctrica alta, es considerado un buen material que puede absorber fotones mediante dos transiciones entre bandas (transición directa e indirecta a 5.87eV y 5.22eV). Es por ello que el uso de este óxido ha sido considerado excelente para la adsorción de diversos gases sobre todo en combinación con otros metales como el cobalto.



## 2. ANTECEDENTES

---

### 2.1 Contaminación del medio ambiente

Debido a su composición química y propiedades físicas, la troposfera alberga la mayoría de seres vivos que habitan el planeta incluyendo a los seres humanos<sup>38</sup>. Con el desarrollo urbano de la sociedad, el crecimiento acelerado de la población mundial, y la expansión del uso de la tierra residencial y comercial, las cuestiones ambientales están recibiendo cada vez más atención, ya que los diferentes contaminantes en el medio ambiente, han suscitado preocupaciones mundiales, ya que debido a la industrialización, las afectaciones al entorno terrestre se han ido agudizando, pues el exceso de emisiones de contaminantes se ha convertido en un problema urgente a nivel mundial porque estos contaminantes pueden difundirse al aire, al suelo y al agua 39-42.



**Figura 4.** La contaminación ambiental daña a los diferentes ecosistemas naturales. Elaboración propia

Un ejemplo de lo anterior, es que la acumulación de desechos electrónicos genera iones metálicos pesados que puede causar afectaciones a la salud pues se ha demostrado que éstos están directamente relacionados con la mortalidad y la carcinogenicidad en la población así como la malformación, degradación de las neuronas, entre otras. Por

otra parte, los metales pesados son considerados contaminantes clave en los ecosistemas acuáticos y han atraído la atención a nivel mundial ya que diversos estudios han demostrado la detección de diferentes tipos de metales pesados en 49 especies de peces en el Golfo Pérsico y el Mar de Omán<sup>40</sup>. Esta problemática ha existido desde principios del siglo XX y se ha convertido en una cuestión ambiental difícil de tratar pues aun en el siglo XXI persiste esta afectación, que no solo afecta al intercambio de sustancias, sino también a la conversión de energía, además ocasiona la degradación y el agotamiento de los recursos del suelo y por extensión el deterioro de los ecosistemas. Por mencionar un caso, en China, que es uno de los países con mayor desarrollo algunos de los metales pesados tóxicos como el plomo (Pb), cadmio (Cd), cromo (Cr) y arsénico (As) se encuentran en aproximadamente el 82 % de los suelos agrícolas contaminados<sup>42-43</sup>. Este tipo de contaminantes, además de existir en los suelos, también se encuentra en el aire ambiente y no solo como producto de las actividades humanas, pues también tiene orígenes naturales como las emisiones volcánicas, el movimiento de polvo continental y la erosión de rocas enriquecidas. Particularmente, la contaminación atmosférica por metales pesados se atribuye al polvo de los procesos industriales de zinc y plomo los cuales están incrementando su porcentaje de contenido en la atmósfera. En adición, estos metales procedentes de la deposición atmosférica se acumulan en la capa superficial del suelo por sedimentación, impactación e intercepción. Los metales tóxicos penetran en el medio ambiente a través de la extracción y fundición de metales no ferrosos, a través de lodos de aguas residuales y drenantes, descargas de agua contaminada o partículas atmosféricas de pilas de fundición<sup>44</sup>.

De igual manera, el uso excesiva de pesticidas también son emitidos a la atmósfera desde áreas agrícolas y son absorbidos sobre partículas en suspensión y transportados por medio del viento a largas distancias, convirtiéndose en peligrosos por inhalación para poblaciones cercanas y lejanas de las fuentes. Una vez en la atmósfera, los compuestos pueden dividirse en sus fases gaseosas y de partículas, degradarse, transportarse en el viento y, finalmente, asentarse por deposición seca o húmeda. Lo anterior se debe a que la agricultura ha aumentado progresivamente el uso de productos químicos para mejorar el rendimiento de los cultivos para alimentar

a una población en constante crecimiento; ocasionando, la pérdida de tierras cultivables. Si bien es cierto que los pesticidas se conocen desde la antigüedad, fue a partir de la década de 1920 y especialmente después de la Segunda Guerra Mundial cuando su fabricación aumentó exponencialmente, pues era fundamental combatir la escasez de alimentos, de esta manera, se generó una gran diversidad de pesticidas sintéticos y técnicas de manejo que fueron adoptados por los agricultores de todo el mundo. Aunque la diversidad de compuestos mejoró la productividad de los cultivos en la agricultura y la horticultura, también presentó efectos adversos sobre la salud de las personas y el medio ambiente, particularmente en las zonas urbanas cercanas a la actividad agrícola puesto que la presencia de pesticidas en el aire se debe a su volatilización desde el suelo y plantas tras su pulverización, erosión eólica y principalmente a su aplicación<sup>45-47</sup>.

En cuanto a los daños colaterales, la producción de plástico ha crecido rápidamente para su aplicación en la agricultura, la industria, el embalaje, etc. El amplio uso de productos plásticos ha provocado una enorme generación de residuos plásticos, según estudios recientes, entre los años 1950 y 2018 la producción mundial de plástico ha aumentado de 2 millones de toneladas a 360 millones de toneladas. Algunas de las medidas para minimizar este tipo de contaminación, es la incineración o depositar los residuos plásticos. A pesar de que la incineración puede reducir el volumen de residuos plásticos hasta un 99%, lamentablemente produce hidrocarburos aromáticos policíclicos, monóxido de carbono, furanos y otros gases tóxicos que son emitidos a la atmósfera<sup>48-50</sup>. De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS), la contaminación es el principal problema no sólo en un país sino en todo el mundo. Estos gases causan contaminación y son más peligrosos para la salud humana, lo que conduce a cánceres de pulmón, mareos, tos, entre otros. Estos gases no pueden ser detectados a simple vista. En la mayoría de las zonas urbanas, esta contaminación se convirtió en el principal problema debido a la liberación de gases a través de los vehículos de motor, así como por las industrias<sup>51</sup>. En este sentido, la industria eléctrica y la agricultura representan los mayores contribuyentes de gases contaminantes emitidos a la atmósfera que de acuerdo a estimaciones realizadas en los años 2011 a 2012<sup>52</sup>.

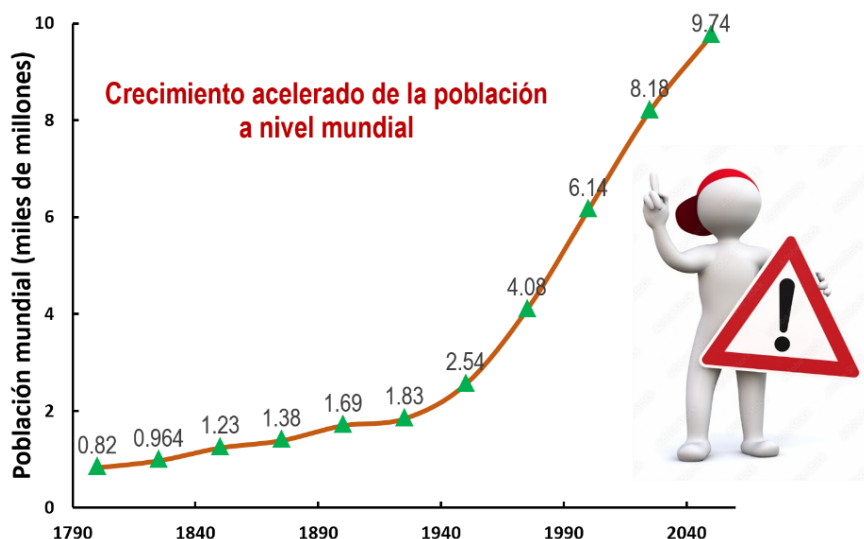
Los altos niveles de partículas en el aire ambiente han contribuido a las incidencias de trastornos cardíacos en humanos pues hay que tomar en cuenta que los compuestos tóxicos liberados en el medio ambiente interactúan con el agua y las plantas lo que converge en afectaciones al entorno o que ocasiona enfermedades peligrosas a los seres vivos en la tierra. Como es de esperar, los centros urbanos más grandes del mundo tienen una de las concentraciones más altas de contaminantes atmosféricos que incluyen partículas ultrafinas, liberadas en la mayoría de los casos por el sector industrial. La liberación de contaminantes atmosféricos en áreas con mayor densidad urbana ha demostrado ser perjudicial para la salud de la población. La concentración de éstos contaminantes atmosféricos, varían cuantitativamente dependiendo del sitio de estudio, por ejemplo, la industria dispersa niveles tóxicos de óxido de nitrógeno y dióxido de azufre que se combinan con la humedad de aire para formar la lluvia ácida<sup>53</sup>. Estudios médicos han confirmado sistemáticamente el grave impacto de la contaminación atmosférica en la salud y la importancia de la calidad del medio ambiente atmosférico<sup>54</sup>. La contaminación del aire es un problema de salud pública mundial y un problema ambiental que ha atraído la atención de los círculos académicos y el público. La contaminación atmosférica modifica directa o indirectamente la estructura, la diversidad y la estabilidad de los ecosistemas; afecta en gran medida a la salud y al crecimiento de los cultivos <sup>55</sup>.

Investigaciones recientes señalan que, el daño que ocasionan los contaminantes atmosféricos está estrechamente relacionado con la transmisibilidad de COVID-19, lo que ha generado controversias ya que este virus se dispersa por medio de aerosoles, y se cree que se unen con partículas (PM) propiciando la difusión del virus en el aire<sup>56</sup>.

## **2.2 Cambio Climático**

Los diferentes contaminantes emitidos el medio ambiente están generando “Cambios Globales” que alteran tanto a la atmósfera como a los océanos. De manera puntual existen los cambios locales; que incluyen cambios en el clima, en la composición del aire y el agua, en la biodiversidad y en el uso de la tierra. Lo cual ha superado lo que la Tierra puede proporcionar de manera sostenible<sup>57</sup>. Para cubrir sus necesidades, la humanidad ha recurrido al uso de diferentes fuentes de energía principalmente los

combustibles fósiles como el carbón, el petróleo o el gas natural <sup>58-60</sup>. Sin embargo, la quema de estos combustibles resulta en la liberación de gases de efecto invernadero (GEI) a la atmósfera terrestre; estos gases (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, F<sub>6</sub>C...etc.), provienen principalmente de los sectores industriales y debido al aumento de su concentración en las últimas décadas, se ha hecho visible el incremento en la temperatura global. La generación actual enfrenta enormes desafíos por el cambio climático que tiene un impacto socioeconómico y ambiental adverso. El mundo entero es testigo de olas de calor sin precedentes, sequías crueles y aumento de los gases de efecto invernadero. Cabe destacar que existen otros factores como la migración de zonas rurales a urbanas en todo el mundo. Tal es el caso que en las últimas décadas, la transición de la población mundial hacia la vida urbana ha dado como resultado un aumento del 39.1% al 52.0% de 1980 al 2011. Sin embargo, aunque en general se acepta que la urbanización contribuye al desarrollo económico y mejora la calidad de vida, también crea desafíos como la demanda y el consumo de energía. Este rápido crecimiento de la población se hace mayormente visible en los países en desarrollo. Según informes de la ONU, la mayor concentración de la población se encuentra en zonas urbanas, aproximadamente el 55%, y de acuerdo a las proyecciones se espera que incremente un 70% para 2050 como se muestra en la **Figura 5**. En sí, la rápida urbanización es uno de los principales factores para determinar los cambios en el paisaje físico y un factor clave que influye en el cambio climático regional<sup>61-63</sup>.



**Figura 5.** Proyección al año 2050 del incremento de la población mundial<sup>62</sup>

De esta manera, los principales indicadores de urbanización se pueden entender con el cambio en la temperatura de la superficie en las ciudades en comparación con el área rural, así que la configuración urbana es siempre más cálida que la zona rural vecina. Por lo tanto, la temperatura de las ciudades siempre es más alta que las áreas abiertas y rurales lo cual se denomina como isla de calor urbano (UHI, por sus siglas en inglés); el efecto UHI describe la relación entre la temperatura de la superficie terrestre y la temperatura del aire o temperatura de la atmósfera, esto se debe principalmente al hacinamiento de edificios lo que cambia la cobertura de superficie y provoca ondulaciones en la misma afectando la transmisión de radiación y el flujo de gas en las áreas urbanas, impactando el ambiente urbano térmico y eólico, además existen otros factores como: el tipo de materiales de las construcciones; las temporadas como lluvia, sequias, la carpeta asfáltica e inclusive los horarios. Los cambios de temperatura en la superficie se obtiene mediante satélites de teleobservación y el monitoreo de la temperatura atmosférica, se deriva generalmente de los datos de vigilancia de las estaciones meteorológicas<sup>64-65</sup>.

Como se ha mencionado, el cambio climático también conocido como calentamiento global, es uno de los factores más importantes que afectan los sistemas socioeconómicos y ecosistemas naturales como el aumento del nivel del mar, acidificación oceánica, interrupciones del ciclo hidrológico (como se ilustra en la **Figura 6**) incluyendo por supuesto la escasez de agua. Además se presentan con mayor frecuencia eventos irregulares del clima. Evidentemente el cambio climático es uno de los principales desafíos en la actualidad, ya que se teme que esto conduzca a una transformación irreversible del planeta <sup>66-67</sup>.

En conclusión el incremento de mayor infraestructura y la intensificación de los cultivos agrícolas aceleran el ritmo de transformación de la tierra y con ello la demanda energética. Por esta razón actualmente se buscan alternativas energéticas ecológicas pues las proyecciones estadísticas realizadas para 40 años, duplican esta situación<sup>12</sup>.

<sup>68</sup>.

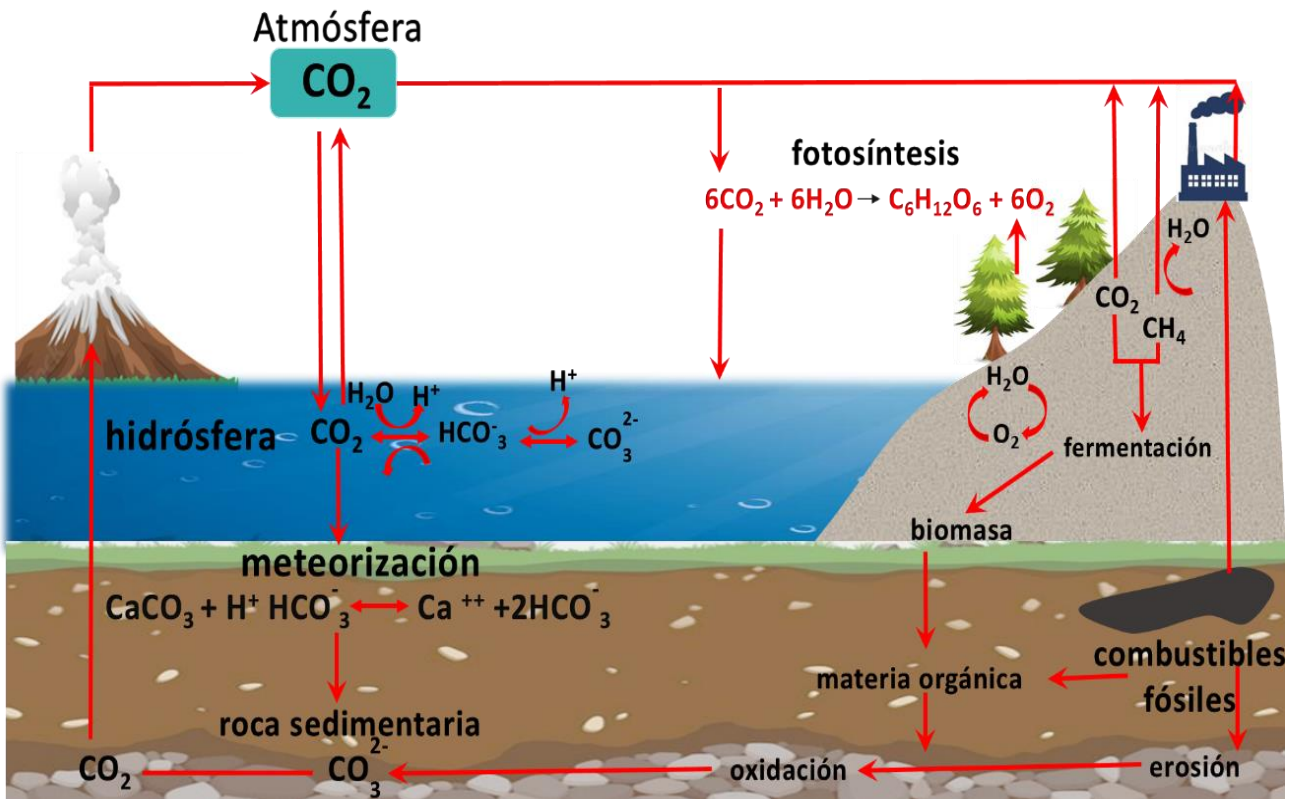


Figura 6. Ciclo del carbono. Elaboración propia

### 2.3 Contaminación atmosférica

La contaminación del aire ocupa el primer lugar en la lista de cuestiones ambientales que enfrenta la humanidad hoy en día. Estos efectos sobre la salud se han encontrado en estudios a corto plazo, que relacionan la variación diaria de la contaminación atmosférica, y en estudios a largo plazo, como la enfermedad pulmonar obstructiva crónica o cáncer de pulmón. Informes recientes emitidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS) destacan que aproximadamente 7 millones de personas mueren cada año a causa de la contaminación del aire, también estimó, que 9 de cada 10 personas respiran aire con una calidad que supera las recomendaciones emitidas por el mismo organismo<sup>69-71</sup>.

El potencial de peligro para la salud de los contaminantes atmosféricos se estima por el valor límite umbral (TLV). La TLV representa la concentración limitada de una sustancia dada bajo la cual las personas pueden estar expuestas a largo plazo sin daño para la salud. Lamentablemente se espera que anualmente se produzcan

alrededor de 0,25 millones de muertes adicionales debido al cambio climático entre los años 2030 y 2050<sup>72</sup>. Esta problemática, se ha convertido en uno de los desafíos ambientales más relevantes a nivel mundial. Históricamente, los países desarrollados han sido responsables de un gran porcentaje de las emisiones mundiales, pero las emisiones en los países en desarrollo han sido mucho más altas en los últimos años<sup>73-74</sup>. En México, para mejorar la salud pública, el gobierno a través de la Secretaría de Salud, se encarga de regular y apoyar los esfuerzos de regular la concentración de los contaminantes en la atmósfera, mediante la implementación de Normas Oficiales Mexicanas (NOMs) y así monitorear la concentración de dichos contaminantes. En la **Tabla 1** se describen las normas vigentes en México, así como el método que se utiliza para su identificación<sup>75</sup>.

**Tabla 1.** NOM en materia de salud vigente para contaminantes criterio<sup>75</sup>.

CONTAMINANTE	NOM	PUBLICACIÓN	DESCRIPCIÓN
DIÓXIDO DE AZUFRE (SO <sub>2</sub> )	<a href="#">NOM-038-SEMARNAT-1993</a>	18 de octubre de 1993	Método equivalente: fluorescencia ultravioleta
MONÓXIDO DE CARBONO (CO)	<a href="#">NOM-034-SEMARNAT-1993</a>	18 de octubre de 1993	Método de referencia: absorción en el infrarrojo
DIÓXIDO DE NITRÓGENO (NO <sub>2</sub> )	<a href="#">NOM-037-SEMARNAT-1993</a>	18 de octubre de 1993	Método de referencia: quimioluminiscencia en fase gaseosa
OZONO (O <sub>3</sub> )	<a href="#">NOM-036-SEMARNAT-1993</a>	18 de octubre de 1993	Método equivalente: fotometría ultravioleta
PARTÍCULAS SUSPENDIDAS TOTALES (PST)	<a href="#">NOM-035-SEMARNAT-1993</a>	18 de octubre de 1993	Muestreo: alto volumen Análisis: gravimetría
PARTÍCULAS MENORES A 10 MICRÓMETROS (PM <sub>10</sub> )	No se cuenta con una NOM de métodos de medición, sin embargo, se considera el método equivalente que recomienda la US EPA.		Gravimetría o atenuación de radiación beta



PARTÍCULAS MENORES A 2.5 MICRÓMETROS (PM <sub>2.5</sub> )	No se cuenta con una NOM de métodos de medición, sin embargo, se considera el método equivalente que recomienda la US EPA.	Gravimetría o atenuación de radiación beta
PLOMO (PB)	No se cuenta con una NOM de métodos de medición.	

Es importante mencionar que la contaminación del aire no solo es dañina para la salud pública, sino también para la preservación de edificios históricos ubicados dentro de las áreas expuestas. Cada vez es más común que algunos edificios históricos, considerados Patrimonio de la Humanidad por la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO) se vean afectados ya que concentran actividades turísticas, que a su vez generan un aumento del flujo vehicular motorizado lo que provoca una mayor liberación de contaminantes a la atmósfera, algunos de los cuales se acumulan más tarde en las superficies y grietas de los edificios históricos acelerando así el proceso de degradación de estos edificios afectando de esta manera las economías locales<sup>14, 53, 76</sup>.

Debido a la diversidad de contaminantes existentes en la atmósfera, es posible clasificarlos de acuerdo a su composición, a su estado físico, a su origen y por propósitos regulatorios y de gestión. Ésta última, resulta ser una de las más importantes ya que permite vigilar la calidad del aire y por supuesto controlar la calidad del mismo ya que aquí se monitorean los gases de efecto invernadero, los contaminantes tóxicos y los contaminantes criterio<sup>77</sup> (**Tabla 2**).

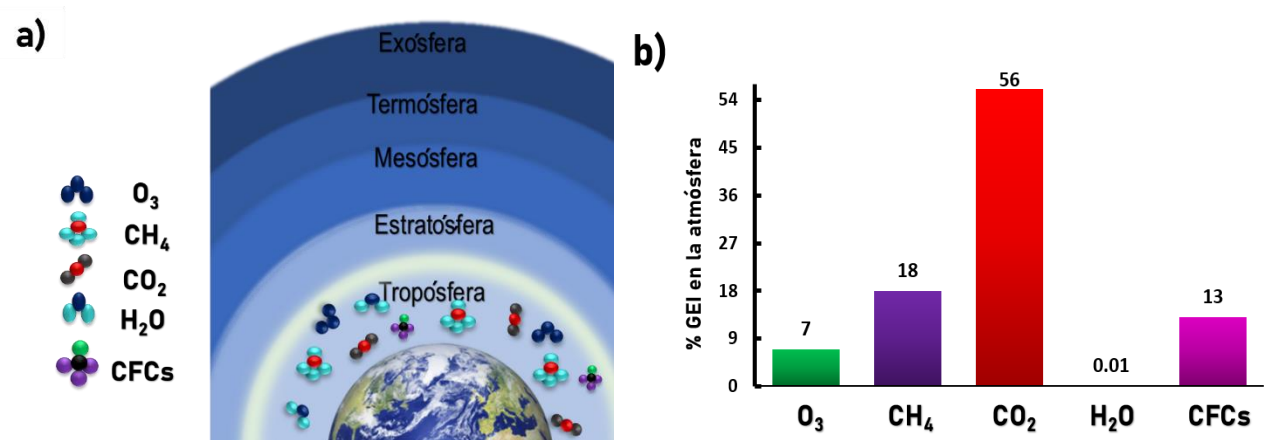
**Tabla 2.** Clasificación de los contaminantes atmosféricos de acuerdo a sus propósitos regulatorios y de gestión<sup>78</sup>.

Tipo de contaminante	Descripción
GEI	Pueden ser de origen natural o antropogénico. Absorben y emiten radiación determinada de longitudes de onda del espectro electromagnético.
Tóxicos	Su mayoría de origen antropogénico, entre ellos se encuentran los compuestos orgánicos volátiles (COV)
Criterio	Se encuentran normados a nivel internacional por lo tanto su regulación es primordial para la salud pública.

De la anterior clasificación los GEI son objeto de vigilancia y estrategias de control, debido a que se consideran promotores del efecto invernadero lo cual ha generado inestabilidad climática en el planeta. Por ello la importancia por parte de países e instancias internacionales de supervisar y disminuir la presencia de estos contaminantes en la atmósfera<sup>78</sup>.

### 2.3.1 Gases de Efecto Invernadero (GEI)

El calentamiento global está aumentando continuamente debido a las emisiones de gases de efecto invernadero (dióxido de carbono, metano, óxido nitroso, hexafluoruro de carbono, perfluorocarbonos e hidrofluorocarbonos)<sup>79-80</sup>. La proporción de estos gases en la atmósfera es variada, sin embargo el CO<sub>2</sub> es el que predomina cuantitativamente como se ilustra en **Figura 7**.



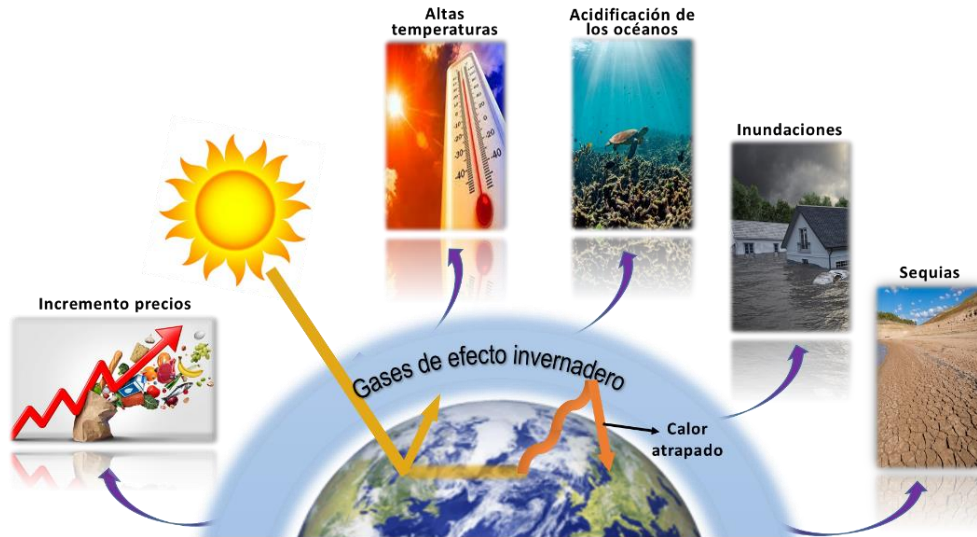
**Figura 7.** a) Gases de efecto invernadero causantes del cambio climático; b) porcentaje de los principales GEI en la atmósfera<sup>78</sup>.

Debido a que las consecuencias del cambio climático y el calentamiento global son evidentes se ha originado un aumento en la conciencia colectiva sobre la degradación ambiental. De manera similar, el efecto de tal degradación se ha convertido en un tema atractivo para los investigadores quienes se han interesado en estudios específicos sobre la huella ecológica individual, es por ello que en los últimos años, la huella ecológica de Wackernagel y Rees se ha aceptado como el indicador más completo para determinar el grado de degradación ambiental, con la cual se puede conocer la

demanda de recursos que hacemos para consumir y producir bienes de los diferentes ecosistemas, este concepto considera tierras de cultivo, tierras de pastoreo, zonas de pesca, tierras forestales y huella de carbono . Estas perturbaciones están desafiando cada vez más la capacidad de los ecosistemas para absorber los choques recurrentes y encontrar el equilibrio ecológico, aumentando el riesgo de colapso generalizado de los ecosistemas actuales. Como se ha mencionado el calentamiento de la superficie terrestre es de grave preocupación, principal mente en zonas urbanas ya que uno de los elementos fundamentales que constituyen estas áreas es la carpeta asfáltica la cual se describe como una superficie de hormigón que actúa como un reflector donde el aire denso absorbe el calor irradiado, eleva la temperatura circundante en ausencia de vegetación densa, y crea un efecto de isla de calor urbano <sup>61, 81</sup>.

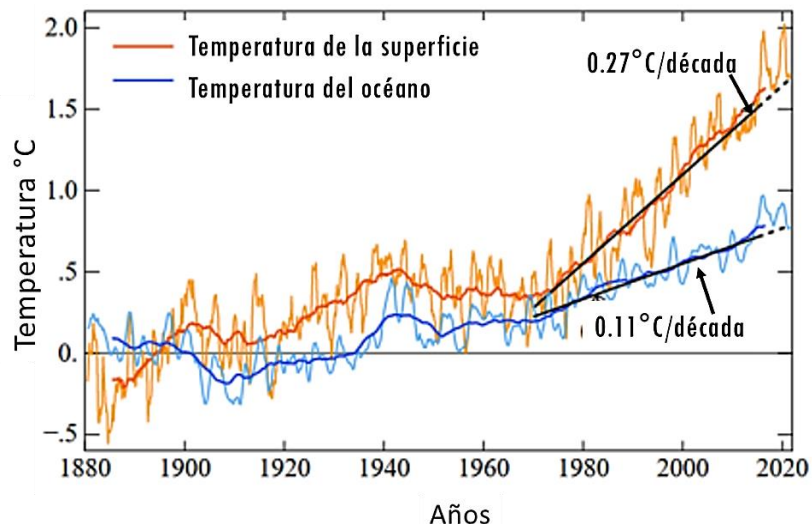
Como consecuencia de lo anterior los gases de efecto invernadero quedan atrapados en la superficie y su concentración aumenta gradualmente a medida que las fuentes de los mismos no cesan sus emisiones, lo que converge en un aumento de temperatura superficial. De acuerdo con el quinto informe de evaluación del Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC) se sabe que entre 1901 y 2012 la temperatura superficial promedio mundial aumentó 0.89 °C, pues casi todas las áreas evaluadas experimentaron un calentamiento significativo durante este período<sup>82-83</sup>.

El calentamiento global impulsa un cambio drástico en nuestro clima, lo cual se refleja en un aumento en la frecuencia e intensidad de las sequías y las olas de calor así como de otras condiciones de estrés abiótico como las inundaciones, salinidad y tensiones de congelación. El aumento incesante de los gases de efecto invernadero está afectando el patrón de lluvia y la temperatura e influyen negativamente en los recursos de la tierra y el agua. El aumento de emisiones de gases de efecto invernadero reactivos en el medio ambiente, afecta gravemente al ecosistema<sup>1, 39, 52</sup>.



**Figura 8.** Consecuencias del efecto invernadero a nivel mundial<sup>76</sup>.

Sin embargo, la Universidad James Cook de Australia, dio a conocer un estudio en 2006 en el cual describe la existencia de una pausa (conocida como *hiatus*) que describe un estancamiento en el calentamiento global, lo que ha provocado importantes debates sobre su existencia y formación. Con base en lo anterior, se realizaron investigaciones que concluyeron la existencia de dos periodos en los cuales la temperatura global ha sido plana o ha disminuido con el tiempo. Los dos intervalos son 1940–1972 y 1998–2014, se proporcionan datos a escala regional y global, y se requiere poner especial atención en éstos, pues son importantes para comprender el comportamiento del sistema climático y se muestran en el contexto de un registro a



**Figura 9.** Incremento de la temperatura mundial<sup>81</sup>.

largo plazo de la temperatura global del aire en la superficie. Sin embargo estudios recientes muestran que la tendencia del calentamiento global se ha reanudado a partir del 2014 y su aumento no se ha detenido<sup>84-86</sup>. Los registros indican que el periodo más cálido ocurrió en los últimos ocho años. En la **Figura 9** se puede observar como la tasa de calentamiento sobre la superficie es aproximadamente 2,5 veces más rápida que la del océano<sup>87</sup>.

**Tabla 3.** Tipos de gases de invernadero más importantes<sup>2, 4, 88-89</sup>

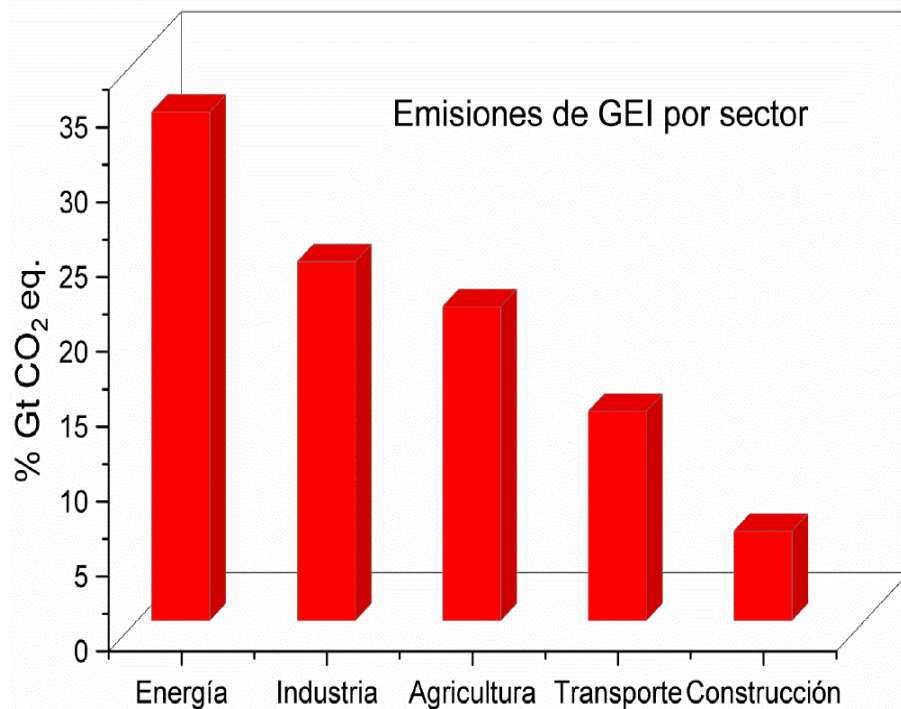
GEI directos	Fuente	% emitido al aire
CO <sub>2</sub>	Principalmente proviene del consumo de combustibles fósiles, como carbón o petróleo para producir energía.	60
CH <sub>4</sub>	Su principal fuente de producción es la descomposición de materia orgánica en sistemas biológicos, específicamente la ganadería.	11
N <sub>2</sub> O	Producido en su mayoría por la agricultura mediante el uso de fertilizantes.	5
H <sub>2</sub> O	El vapor de agua es el gas de efecto invernadero más abundante de la Tierra. Es responsable de aproximadamente la mitad del efecto invernadero en la Tierra.	--
GEI indirectos		
NO <sub>x</sub>	Los automóviles, las centrales eléctricas y otras fuentes industriales, comerciales y domésticas que queman combustibles.	0.5
CO	Su principal fuente es antropogénica, ya que es emitido por la combustión incompleta de los motores.	0.2
SO <sub>x</sub>	Se origina, durante la combustión de carburantes fósiles que contienen azufre (petróleo, combustibles sólidos) llevada a cabo en procesos industriales a altas temperatura	2

Por lo tanto, se puede decir que el calentamiento global se debe principalmente al aumento de la concentración de gases de efecto invernadero de éstos, el CO<sub>2</sub> es el principal contribuyente a este efecto ya que sus emisiones a la atmósfera son realmente altas por alrededor del 60 %, seguido de CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O <sup>2,4</sup>. En la última década, los modelos climáticos han incorporado al vapor de agua como uno de los principales contaminantes atmosféricos pues su presencia es relativa, sin embargo se encuentra

estrechamente relacionada con el calentamiento global ya que representa una retroalimentación para los gases contaminantes presentes<sup>88, 90</sup>.

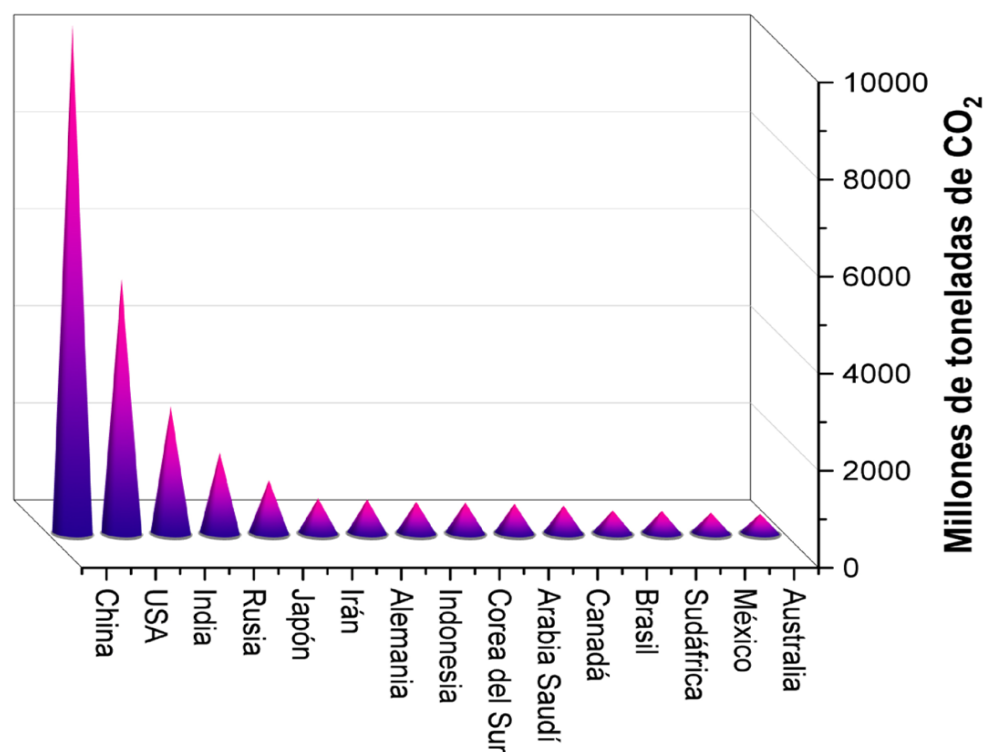
## 2.4 Dióxido de carbono CO<sub>2</sub>

Tal como se ha mencionado, la energía es el motor fundamental para el crecimiento económico mundial, tanto en áreas desarrolladas o en desarrollo. Los países más avanzados se han centrado en explotar la energía limpia para abastecer el crecimiento económico durante muchos años. Sin embargo, el bajo costo y la accesibilidad de los combustibles convencionales aún hacen que estos países no abandonen completamente estos combustibles<sup>91</sup>. Según un informe del Centro de Investigación Conjunto (JRC) de la Unión Europea (UE) el uso de combustibles fósiles representa del 90-94% del total de las emisiones globales de CO<sub>2</sub>. Estas emisiones a la atmósfera varían de acuerdo al cada sector como lo muestra la **Figura 10** en donde se puede observar que el sector energético es el principal emisor de este gas<sup>92</sup>.



**Figura 10.** Emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmosfera por sector<sup>85</sup>.

A juzgar por la Administración de Información Energética de Estados Unidos (EIA, por sus siglas en inglés) los países desarrollados han sido responsables de un gran porcentaje de las emisiones mundiales, pero en los últimos años las emisiones en los países en desarrollo han sido mucho mayores. Tal es el caso de México que de acuerdo con el “Global Carbon Atlas” se encuentra entre los 15 países con mayores emisiones (**Figura 11**) ya que consume la mayor cantidad de combustibles fósiles de todos los países de América Latina, contribuyendo con aproximadamente el 1.4% de las emisiones totales de gases de efecto invernadero<sup>14, 93-94</sup>.



**Figura 11.** Países con mayores emisiones de CO<sub>2</sub> en el mundo<sup>85</sup>.

La problemática tiene sus orígenes a partir de la revolución industrial, ya que ha resultado en un aumento constante de la producción de gases de efecto invernadero (principalmente CO<sub>2</sub>) causada en su mayoría por la quema de combustibles fósiles. Estudios recientes han demostrado que globalmente las concentraciones de este gas tuvieron un aumento 1958 y 2021 de hasta 31.7%; lo que se traduce como una tasa creciente de 0.07 °C por década. El problema radica en que la acumulación de CO<sub>2</sub> en la atmósfera atrapa la radiación infrarroja emitida desde la superficie de la Tierra

después de la absorción de la luz solar y calienta nuestro planeta, impulsando una tendencia alarmante de aumento continuo de las temperaturas superficiales y oceánicas mundiales, o sea calentamiento global<sup>39, 95-96</sup>.

En la última década las acciones y estrategias dirigidas para reducir el efecto de los gases de efecto invernadero se han direccionado a la disminución de emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera o bien almacenarla en reservorios naturales como los bosques, el suelo o los océanos, los cuales tienen el objetivo principal de capturar y almacenar carbono. Por todo lo anterior es imperativo tomar acciones para reducir la tasa de aumento de la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera. Es por ello que en 2015 se firmó un acuerdo climático por 196 naciones, dicho acuerdo denominado Acuerdo Climático de París representa el deseo del mundo de combatir el cambio climático mediante la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero. El objetivo principal del Acuerdo de París es limitar el calentamiento global muy por debajo de 2 °C para finales del siglo. Sin embargo, se espera que entre 2030 y 2052 se logre objetivo de calentamiento en 1.5 °C de acuerdo con la tasa de crecimiento de la temperatura actual. Las sugerencias de reducción proporcional de los gases de efecto invernadero, incluido el CO<sub>2</sub> por parte de todas las naciones, han encontrado resistencia por parte de los países en desarrollo<sup>2, 97-98</sup>.

Es por esto que se incrementa la preocupación por mitigar los daños ambientales que ha generado el CO<sub>2</sub>; pues las emisiones globales de este gas han aumentado en los últimos dos años ya que el uso de combustibles fósiles también plantea serias preocupaciones ambientales y éticas. Como se ha hecho mención, la quema de combustibles fósiles produce alrededor de 35000 millones de toneladas de CO<sub>2</sub> al año. Por lo tanto, las cuestiones del cambio climático mundial y la contaminación atmosférica, así como sus consecuencias, como la inseguridad alimentaria, la inestabilidad política, el terrorismo y los conflictos armados, han hecho que la energía limpia ocupe un lugar prioritario en el programa mundial.

En la actualidad, solo el 15 % de la energía mundial se suministra a partir de fuentes no fósiles, incluidas las tecnologías nucleares, hidroeléctricas y de energías renovables que explotan las energías geotérmica, solar, mareomotriz y eólica por lo tanto, se ha llegado a la conclusión de que cualquier esfuerzo para reducir las



emisiones de este gas y así controlar el cambio climático debe incluir, sin duda, la reorganización del sector energético<sup>99</sup>.

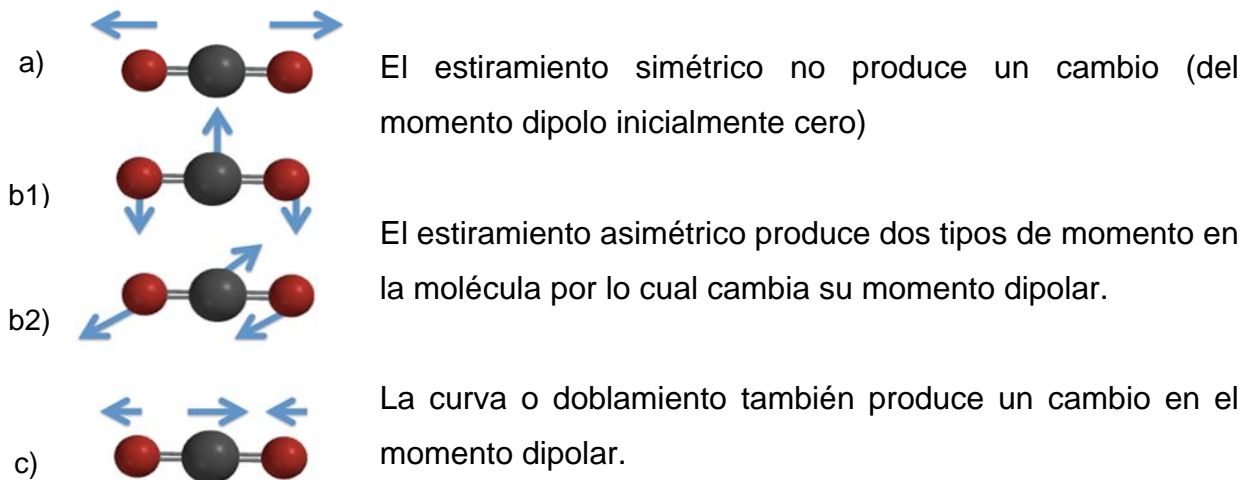
Para lograr este objetivo mediante el desarrollo sostenible, las Naciones Unidas han adoptado la "Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible" mediante la descarbonización y la eficiencia de los sistemas de energía, el crecimiento económico estable y el uso activo de energía limpia. Con estas medidas, se estima que para el año 2050 se debe lograr una reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> entre un 30-85%, y su concentración deberá permanecer entre 350 y 450 ppm. Por esta razón, la captura de CO<sub>2</sub> recibe gran atención últimamente y continúa su estudio<sup>91, 100-102</sup>.

Con el fin de profundizar en el estudio de la captura de CO<sub>2</sub> es importante conocer su naturaleza química teniendo como principio que en condiciones atmosféricas normales presenta transiciones de fase que fluctúan entre el estado sólido y gaseoso, respecto a su estado líquido, se puede lograr solo en condiciones supercríticas (250 bar y 303 K) lo cual se traduce como un cambio en su polaridad<sup>15, 102</sup> pues las moléculas de CO<sub>2</sub> son consideradas no polares debido a que son moléculas con geometría lineal lo que significa que cuentan con momento dipolar igual a cero (**Figura 12**); esto quiere decir que al ser el oxígeno más electronegativo que el carbono, cada uno de los enlaces C-O será polar. Sin embargo, los dipolos eléctricos son de igual magnitud pero de sentido contrario, anulándose entre sí, por lo que la molécula será apolar o lo que es igual, no polar.



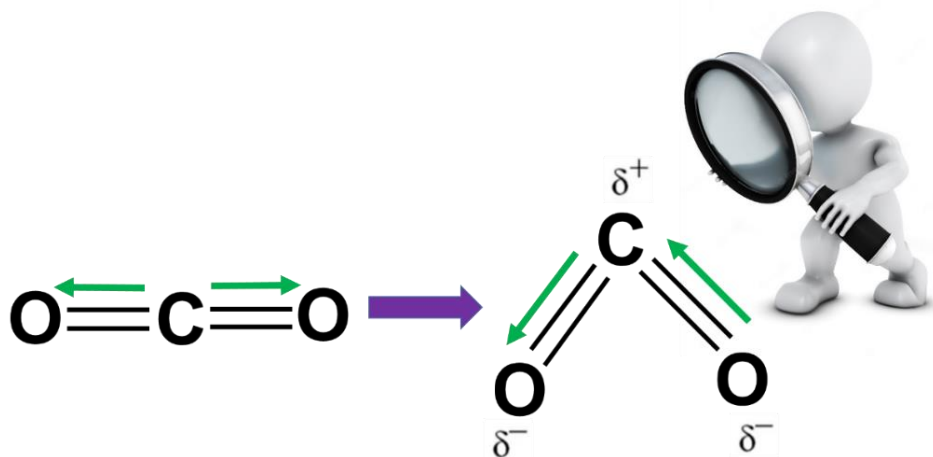
**Figura 12.** Geometría lineal del CO<sub>2</sub>

Por otro lado, las moléculas lineales cuentan con diferentes modos vibracionales. Cada absorción en un espectro vibracional corresponde a un modo<sup>103</sup>. Para conocer los modos vibracionales de una molécula lineal como lo es el CO<sub>2</sub> se aplica la fórmula  $3n-5$ , en donde "n" es el número de átomos en la molécula. Por lo tanto, la molécula cuenta con 4 modos vibracionales<sup>104</sup> como se muestra en la **Figura 13**.



**Figura 13.** Modos vibracionales de la molécula de CO<sub>2</sub><sup>97</sup>

En virtud del comportamiento químico de dicha molécula, se han desarrollado métodos y técnicas para captura y almacenamiento de este gas. El reto principal es inducir un cambio en la geometría de la molécula para favorecer la adsorción o absorción, según sea el caso como se observa en la siguiente figura.

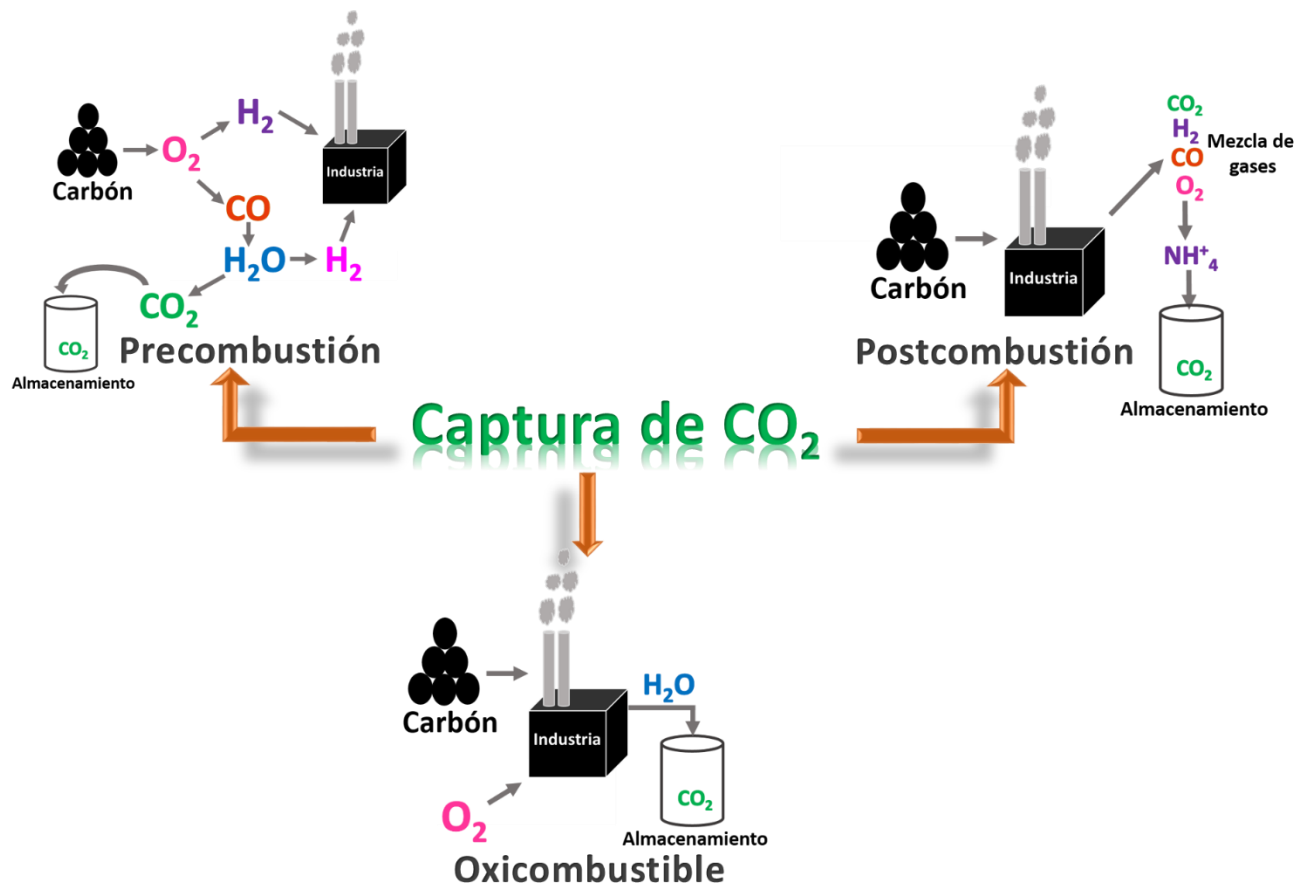


**Figura 14.** Cambio de polaridad en la molécula de CO<sub>2</sub>. Elaboración propia

Actualmente, reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> de manera directa y a corto plazo, es complicado debido a las tecnologías establecidas en diferentes industrias, las cuales, están basadas principalmente en el uso de combustibles fósiles. Como consecuencia, el concepto de Captura y Almacenamiento de Carbono (CCS - por sus siglas en Inglés-) surge como una idea atractiva para la reducción de dichas emisiones<sup>105</sup>.

## 2.5 Captura de CO<sub>2</sub>

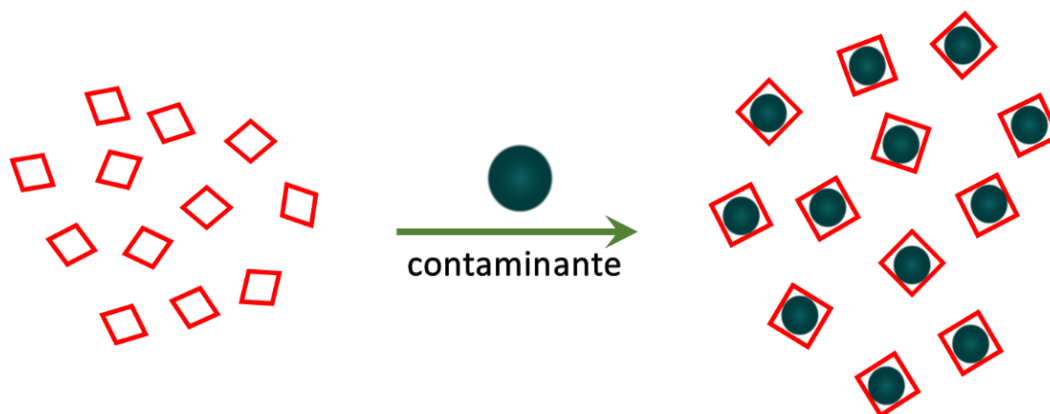
Con relación a la captura, las emisiones de CO<sub>2</sub> de los gases de combustión pueden reducirse mediante la implementación de estrategias como son: la captura previa a la combustión, la captura posterior a la combustión y la combustión con oxicombustible, ver **Figura 15**. Estos métodos de captura de CO<sub>2</sub> generalmente incluyen absorción, adsorción, membrana y criogenia, principalmente. No obstante, la modernización de las unidades de captura y almacenamiento, incluye la combinación de dos o más tecnologías independientes de captura de CO<sub>2</sub>, llamadas procesos híbridos, lo que ha atraído cada vez más atención debido a la alta eficiencia de captura y al bajo requerimiento de energía<sup>28, 106-107</sup>.



**Figura 15.** Tecnologías más utilizadas para la captura de CO<sub>2</sub><sup>98</sup>

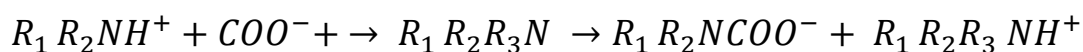
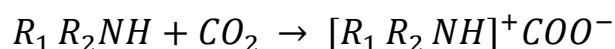
### 2.5.1 Absorción

La tecnología más utilizada en la actualidad es la absorción (**Figura 16**), esta incluye el uso de disolventes tanto físicos como químicos, el primero se basa en la solubilidad del CO<sub>2</sub> en el disolvente, mientras que el segundo depende de las reacciones químicas, por lo general se emplean soluciones acuosas de aminas. Esta tecnología puede capturar el CO<sub>2</sub>, ya sea que esté presente a baja presión en los gases de combustión industriales o a alta presión en el gas natural, inclusive en concentraciones bajas<sup>108-109</sup>. Por lo general en este proceso se utiliza un disolvente bifásico que está compuesto por una amina primaria/secundaria y una amina terciaria, en donde el CO<sub>2</sub> reacciona con la amina primaria/secundaria para formar zwitterion (R<sub>1</sub>) para transferir un protón a la amina terciaria y formar productos de absorción como el carbamato y una amina terciaria protonada (R<sub>2</sub>).



**Figura 16.** Ejemplo de absorción de un contaminante<sup>112</sup>

La principal característica del disolvente bifásico es que la separación de fase líquido-líquido o líquido-sólido ocurre después de la absorción dando como productos una fase enriquecida de CO<sub>2</sub><sup>110</sup>.



Los retos que los procesos actuales de captura de CO<sub>2</sub> presentan tienen que ver con el consumo de energía, pues en el caso de la absorción, el requerimiento energético para la regeneración de solventes es alto, también la absorción química (MEA convencional) que a menudo se define como un proceso de referencia<sup>106</sup>. Por ejemplo el calor requerido para la regeneración de aminas, en los procesos MEA actualizados, representa un alto costo de energía, además, ésta tecnología está restringida por algunos inconvenientes específicos como la degradación del solvente y la contaminación secundaria<sup>111-112</sup>.

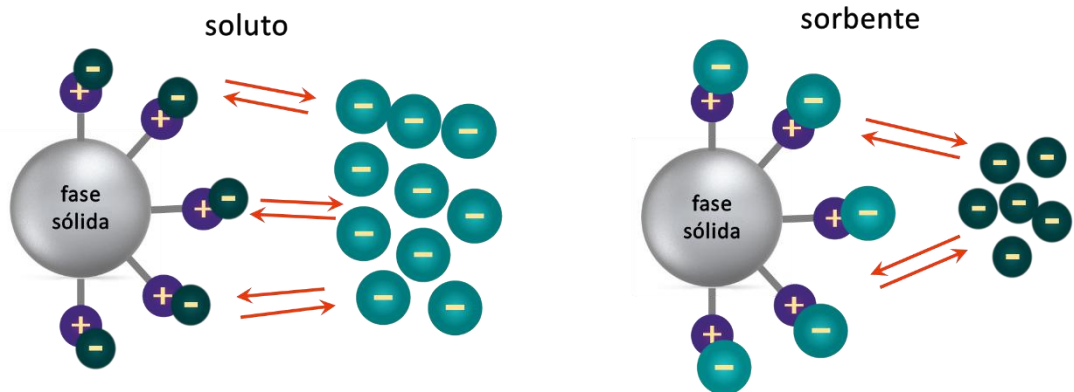
### 2.5.2 Adsorción

La captura de CO<sub>2</sub> por medio de adsorción ha ganado gran relevancia en los últimos años debido que ofrece una amplia gama de materiales que han resultado prometedores como adsorbentes convenientemente a su alta estabilidad química/térmica, gran área de superficie, alta porosidad pero sobre todo el bajo consumo de energía requerido para la regeneración, bajo costo y modificación de la superficie<sup>113</sup>. Como se sabe el CO<sub>2</sub> es un gas inerte que solo puede exhibir adsorción física en materiales 2D por lo que en este proceso básicamente los problemas comunes que deben resolverse existen en el proceso de captura y activación de CO<sub>2</sub>, que puede reflejarse a partir de la energía de adsorción entre el CO<sub>2</sub>, el sustrato y la fuerza del enlace C-O en el CO<sub>2</sub>. El dopaje de átomos heterogéneos en los sustratos es una forma prometedora de inducir el comportamiento de adsorción, de esta manera la molécula gaseosa de CO<sub>2</sub> es capturada, fijada y acumulada en la superficie de otra sustancia, normalmente sólida <sup>114-115</sup>.

El punto de equilibrio entre dos sustancias químicas indicará a cantidad de material adsorbido y con ello las tasas de adsorción y desorción de la sustancia. La desorción deberá ser menor conforme se acerca al punto de equilibrio. Se pueden diferenciar tres tipos de adsorción, dependiendo de qué tipos de fuerzas existan entre el soluto y el adsorbente. Estas fuerzas pueden ser de tipo eléctrico, de fuerzas de Van der Waals o de tipo químico.

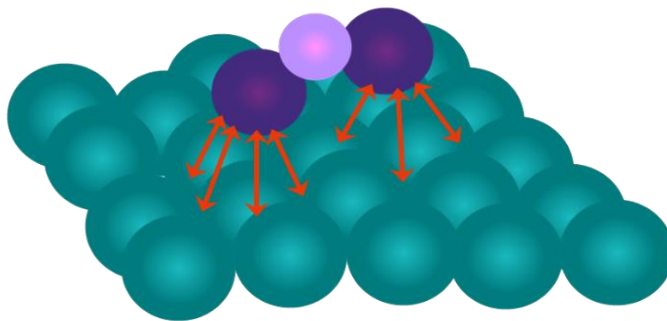
- Adsorción por intercambio iónico: Los iones del soluto se concentran en la superficie del sorbente. En este proceso la atracción está dada por fuerzas electrostáticas. Por ejemplo, si dos adsorbatos iónicos son iguales, pero uno

con mayor carga que otro, el de mayor carga será el que será adsorbido (**Figura 17**). Para adsorbatos con igual carga, el tamaño molecular es el que determina cuál será adsorbido<sup>116</sup>.



**Figura 17.** Representación de adsorción por intercambio<sup>118</sup>

- Adsorción por fuerzas de Van der Waals: También conocida como adsorción física o fisisorción. En este tipo de adsorción, el adsorbato tiene movilidad en la interfase por lo que su fijación no es muy estable. Ejemplo de este tipo de adsorción es el de la mayoría de las sustancias orgánicas en agua con carbón activado. En este tipo de adsorción el adsorbato conserva su naturaleza química<sup>116</sup>.



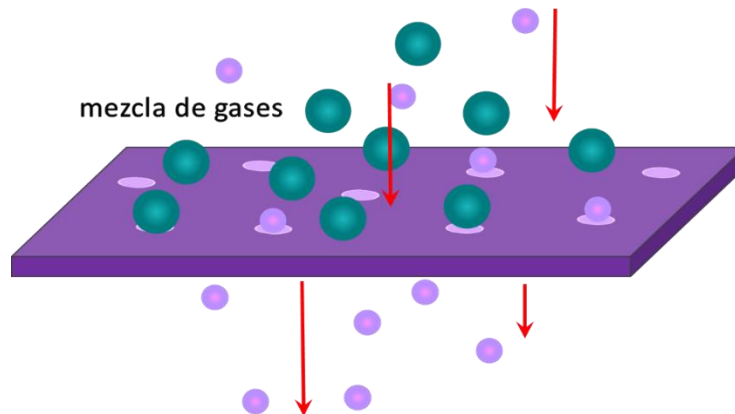
**Figura 18.** Adsorción por fuerzas de Van der Waals<sup>118</sup>

Por lo tanto se ha encontrado que los procesos de captura de CO<sub>2</sub> basados en la adsorción que utilizan sólidos a baja temperatura tienen un gran potencial para reducir los costos de captura. Debido a que este tipo de sistemas pueden ser combinados con óxidos metálicos o metales alcalinos tienen la ventaja de adaptarse fácilmente a los sitios de producción de CO<sub>2</sub>, incluidos los sectores industriales y de energía.

Estos adsorbentes tienen más tolerancia a ambientes húmedos y pueden absorber el  $\text{CO}_2$  de baja presión parcial, lo que los hace adecuados para captura. Además, soportan altas temperaturas<sup>106, 117-119</sup>.

### 2.5.3 Membrana

Las membranas son una tecnología de separación relativamente novedosa y se han explorado para la captura de  $\text{CO}_2$  en los últimos años (**Figura 19**). Como una alternativa prometedora, la tecnología basada en membranas se ha convertido en un proceso competitivo de captura de  $\text{CO}_2$  debido a su simplicidad, eficiencia energética y respeto al medio ambiente. Sin embargo, su principal desventaja es que no son resistentes a altas temperaturas pues su estructura se rompe a partir de los  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , sin mencionar que son sensibles a los gases corrosivos (por ejemplo,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  y  $\text{H}_2\text{S}$ ); por lo tanto, requieren de un tratamiento previo para soportar estas condiciones lo que le resta vida útil de largo plazo<sup>120-121</sup>.



**Figura 19.** Adsorción por membrana permeable<sup>123</sup>.

La capacidad de las membranas para separar el  $\text{CO}_2$  está bien documentada y su utilidad está establecida para los procesos industriales. Desafortunadamente, su eficiencia no ha resultado satisfactoria.

#### 2.5.4 Criogenia

Respecto a las tecnologías que utilizan criogenia, han resultado muy efectivas pues son adecuadas para una alta concentración de CO<sub>2</sub>, generalmente superior al 50%.

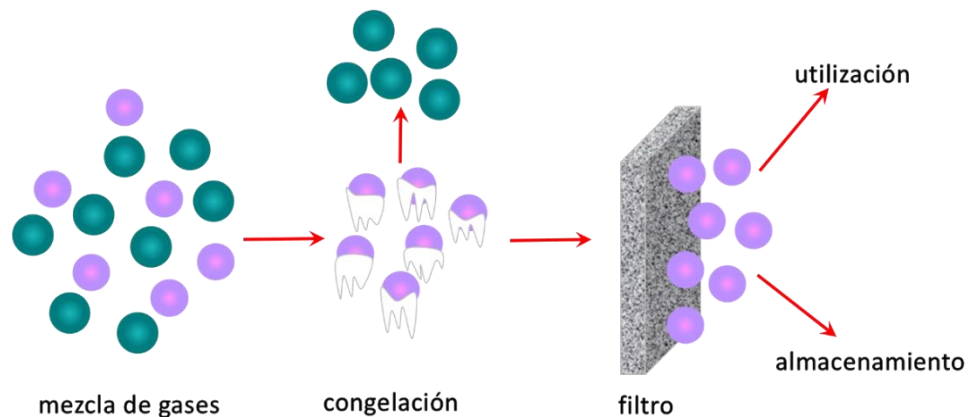
La separación criogénica consiste en que el CO<sub>2</sub> se separa físicamente de la corriente de gas condensándolo a bajas temperaturas para producir CO<sub>2</sub> líquido, listo para su almacenamiento (**Figura 20**). Esto se lleva a cabo en una serie de etapas de compresión, enfriamiento y expansión, en las cuales los componentes del gas se pueden separar en una posterior columna de destilación.

La principal ventaja de este proceso es que permite obtener directamente CO<sub>2</sub> líquido facilitando considerablemente el transporte (barco) uno de los principales problemas que tienen las diversas etapas de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>. Por el contrario, una de las desventajas más importantes que presenta esta tecnología es la gran cantidad de energía requerida para llevar a cabo el proceso. Además, otra de las desventajas sería la necesidad de retirar algunos de los componentes de las corrientes, como el agua, previamente a su enfriamiento, con el fin de evitar bloqueos en el sistema.

Por las desventajas mostradas, esta tecnología, aunque se plantea como procedimiento postcombustión, se utiliza sobre todo para separar las impurezas de una corriente de CO<sub>2</sub> que ya se ha separado en una primera etapa y que posee alta pureza, normalmente valores superiores al 90%. Este es el caso de las corrientes obtenidas mediante la tecnología de captura denominada proceso de oxicombustión, donde se pueden obtener concentraciones de CO<sub>2</sub> finales entre el 75-90%. Este procedimiento de separación criogénica no suele usarse para corrientes más diluidas. Aunque dentro de sus desventajas habrá que mencionar su alto requerimiento de energía para proporcionar refrigeración suficiente y evitar el bloqueo causado por las partículas de hielo, además, la acumulación continua de CO<sub>2</sub> solidificado en las superficies de los intercambiadores de calor lo que reduce la eficiencia del proceso <sup>122-</sup>

123.





**Figura 20.** Captura de CO<sub>2</sub> utilizando criogenia<sup>121</sup>

## 2.6 Nuevos materiales para la captura de CO<sub>2</sub>

Dentro de los sistemas de adsorción, existen dos vertientes: sistemas orgánicos (líquidos iónicos, Metal-Organic Frameworks- MOFs) y los sistemas inorgánicos (cerámicos). Ambos sistemas han sido utilizados con éxito para la captura de CO<sub>2</sub> en numerosas investigaciones <sup>124-129</sup>.

### 2.6.1 Estructuras metal-orgánicas (MOFs)

Son polímeros de coordinación que se componen por un centro metálico y un ligando orgánico, que pueden diseñarse empleando iones metálicos biocompatibles (Fe<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Mo<sup>6+</sup>) y ligandos orgánicos bioactivos, permitiendo la modulación de la estructura y propiedades a escala nanométrica<sup>130</sup>.

En las últimas décadas, uno de los estudios de investigación más significativos en el área de almacenamiento y separación de gas es el desarrollo y utilización del MOF. En comparación con los adsorbentes tradicionales, las MOFs se pueden definir como materiales porosos periódicos con estructuras de cristal topológicas espaciales formadas por auto-ensamblaje de ligandos orgánicos e iones metálicos o grupos de metales. Los MOF tienen numerosos méritos, que incluyen alta porosidad, gran superficie, tamaño de poro ajustable, propiedades de superficie del túnel ajustables, y una variedad de métodos sintéticos. Es por eso que los MOFs muestran un gran

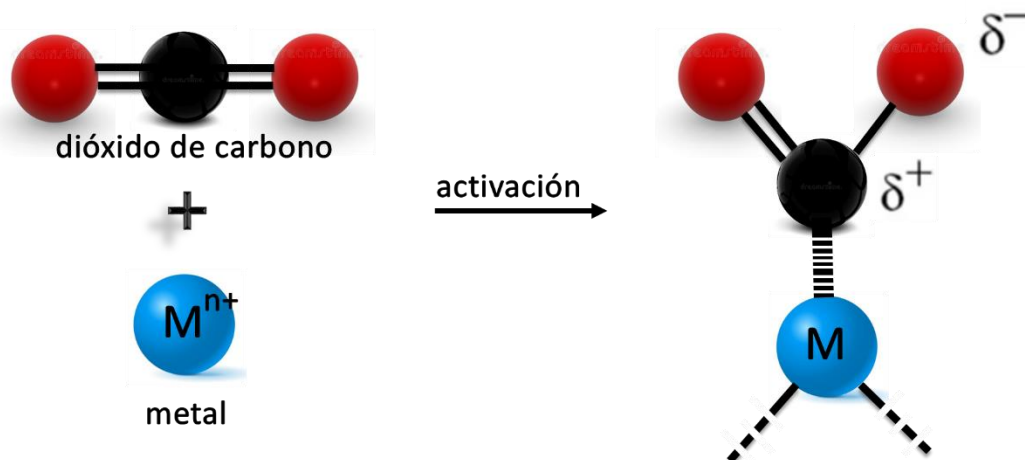
potencial para reemplazar los materiales de referencia existentes para la captura de  $\text{CO}_2$  a bajas concentraciones y temperaturas moderadas.

### 2.6.2 Sistemas híbridos para la captura de $\text{CO}_2$

Los sistemas combinados con metales como zirconio (Zr) y zinc (Zn) han ganado mucha atención en la familia de óxidos metálicos debido a la demanda de semiconductores de tamaño nanométrico con bajo costo y estabilidad a largo plazo. Tienen propiedades únicas, como una banda prohibida amplia de 4.3 y 3.37 eV respectivamente, alta conducción electrónica y no tóxico.

Estas propiedades ayudaron a utilizar el  $\text{ZrO}_2$  y el  $\text{ZnO}$  en aplicaciones optoelectrónicas, sensores, células solares, fotocatalizadores, fotodetectores y biomedicina particularmente han resultado ser altamente eficientes por efecto de su conectividad y su alta energía de enlace, lo cual le confiere una alta estabilidad química en un amplio intervalo de valores de pH en soluciones acuosas y orgánicas<sup>131-</sup>

132.



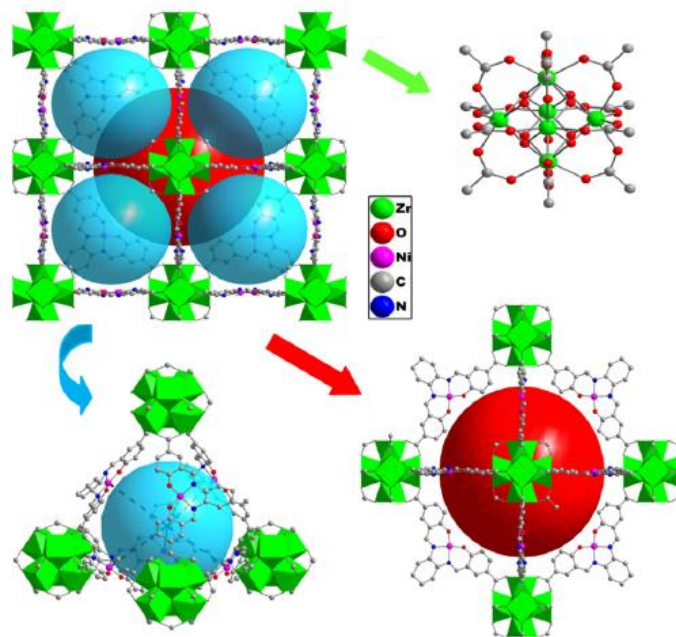
**Figura 21.** Cambio de polaridad en la molécula de  $\text{CO}_2$ . Elaboración propia

Por otra parte los sistemas de  $\text{ZnO}$  en combinación con algún líquido iónico generan materiales porosos, como los líquidos iónicos de benzimidazolio, los cuales pueden utilizarse potencialmente para la captura de  $\text{CO}_2$ . Las investigaciones sobre líquidos

iónicos (ILs) han sido recientemente atraídas debido a sus interesantes propiedades físico-químicas como:

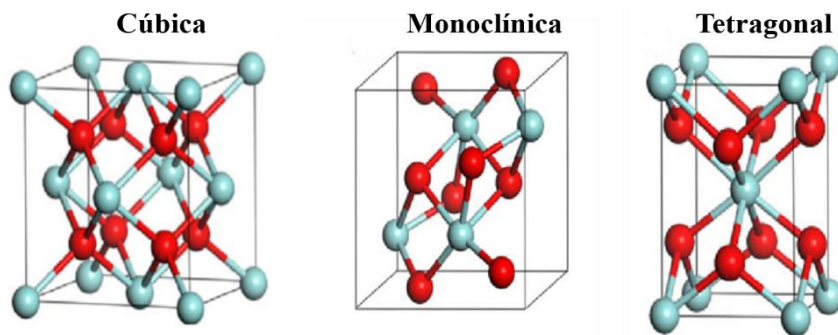
- ✓ una presión de vapor muy baja debido a una baja volatilidad
- ✓ alta estabilidad térmica (física, e inercia química)
- ✓ carácter no inflamable
- ✓ alta conductividad iónica

Por su parte los sistemas de  $ZrO_2$  dopados con algunos metales como litio ( $Li^+$ ) mediante las tecnologías de adsorción y MOFs resultaron con magnificas propiedades selectivas también los sistemas dopados con magnesio ( $Mg^{2+}$ ) mostraron buenos resultados de igual manera el cobalto ( $Co^{3+}$ ) ha sido de gran interés pues como los sistemas mencionados facilitan la selectividad del  $CO_2$  <sup>125, 133-135</sup> en general, éste tipo de sistemas presentan mejoras a las propiedades como alta selectividad, baja energía de regeneración, estabilidad térmica, tamaño de grano (que juega un papel importante, como mayor área superficial) entre otras (**Figura 22**) proporcionando de esta manera una nuevo sistema para ser estudiado <sup>124, 136</sup>.

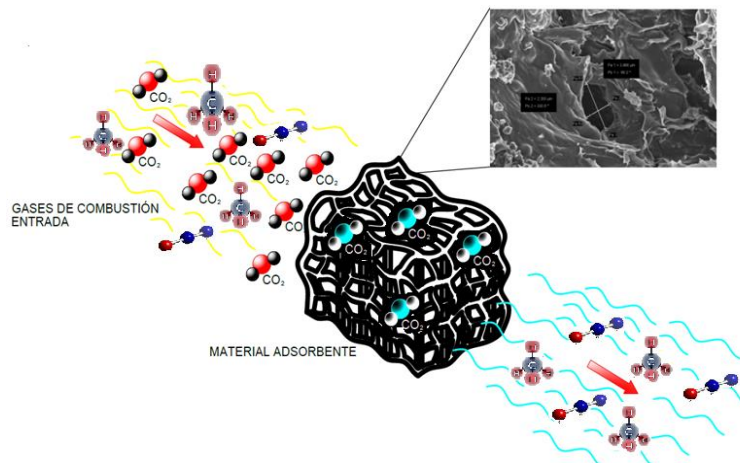


**Figura 22.** Ejemplo de Adsorción de un sistema con  $Zr-O$ <sup>137</sup>.

Estas propiedades se asocian principalmente a las estructuras cristalinas que posee en  $ZrO_2$  pues dependiendo de la temperatura a la cual sea sometido el material, ofrece tres variedades de estructuras. En particular el  $ZrO_2$  es considerado un semiconductor con propiedades electrónicas únicas debido a que presenta tres estructuras cristalinas (**Figura 23**) que permiten su versatilidad de dopaje. Estas estructuras son termodinámicamente estables en diferentes intervalos de temperaturas. La estructura monoclinica con temperatura inferior  $1170^{\circ}C$ . La tetragonal termodinámicamente estable en el intervalo de ( $1172-2370^{\circ}C$ ), y la estructura cúbica estable por encima de los  $2370^{\circ}C$ <sup>137-138</sup>.



**Figura 23.** Representación de las celdas unitarias de las estructuras cristalinas del  $ZrO_2$ <sup>137</sup>



## VENTAJAS

### Adsorción de $ZrO_2$

- Materiales híbridos
- Alta capacidad selectiva
- Estabilidad térmica
- Baja energía de regeneración

**Figura 24.** Ventajas de los materiales porosos híbridos para captura de  $CO_2$ .  
Elaboración propia

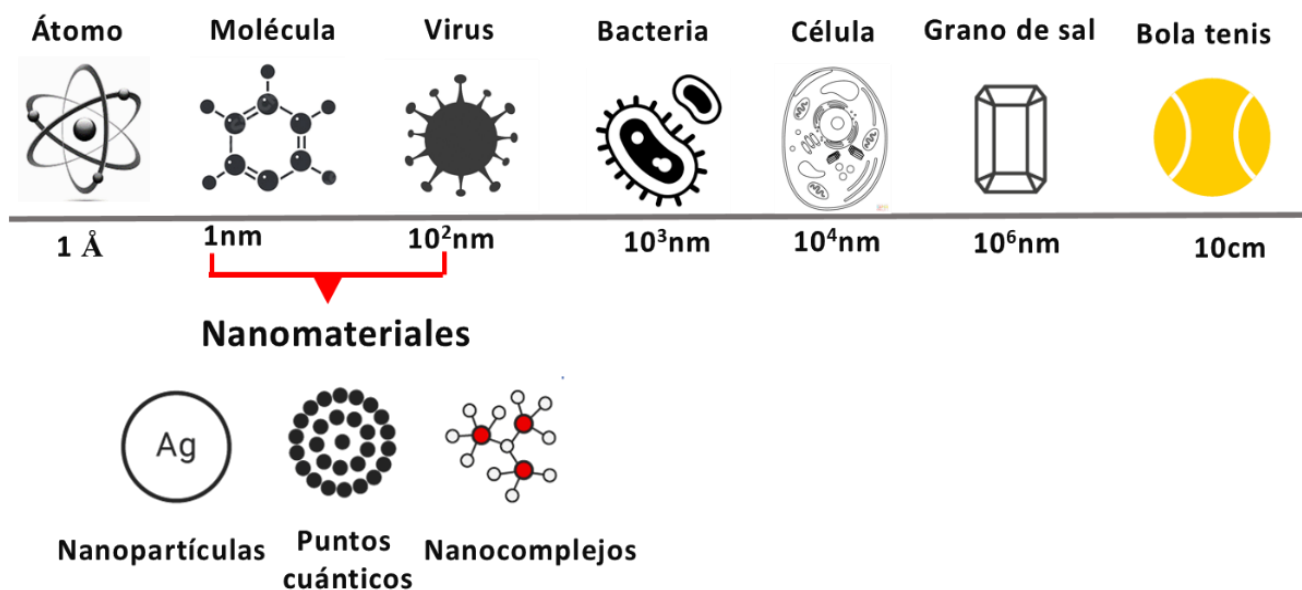
Se están realizando esfuerzos mundiales para mitigar la contaminación ambiental y proteger la salud humana. Se espera que la nanotecnología contribuya significativamente a la protección del medio ambiente. En las últimas dos décadas, se han investigado en profundidad varios nanomateriales por su potencial para proporcionar nuevas soluciones o mejorar las soluciones existentes a muchos de los problemas ambientales acuciantes, desde la contaminación del agua hasta la contaminación del aire. Los nanomateriales como los dicalcogenuros de metales de transición, los nanomateriales a base de carbono, las nanopartículas metálicas y los marcos metal-orgánicos tienen aplicaciones versátiles en la vigilancia de contaminantes, la descontaminación ambiental y la producción de energía. Entre ellos, los nanomateriales a base de carbono, incluidos el grafeno prístino, el óxido de grafeno, los nanotubos de carbono y el fullereno tienen propiedades únicas como; áreas de superficie específicas altas, excelente estabilidad acuosa y gran volumen de poros. Por lo tanto, han sido ampliamente utilizados para innumerables aplicaciones ambientales tales como; detección, eliminación adsorptiva de contaminantes, separación basada en membrana, degradación catalítica y conversión y almacenamiento de energía.

## **2.7 Nanomateriales**

La unidad de nanómetro (nm) toma su prefijo nano de la palabra griega "nano" que significa "muy poco". Se definen como nanomateriales si su tamaño o una de sus dimensiones están en el intervalo de 1 a 100 nm. Un nanómetro (nm) presenta una milmillonésima parte de un metro. Esta especial atención e importancia se debe a que a nivel del nanómetro, comienzan los fenómenos cuánticos, que ya han traído cambios revolucionarios en la ciencia y la tecnología. Sin tener conocimiento de ello, los nanomateriales han sido utilizados desde la antigüedad, por ejemplo, en el siglo IV d.C. los romanos fabricaron la copa Lycurgus, la cual se fabricó con vidrio dicróico y que al ser expuesta a la luz visible de manera frontal torna un color verde jade y opaco; sin embargo al ser iluminada por detrás, toma un tono rojo rubí translúcido. Estas variaciones de color se deben a la presencia de nanopartículas de oro (Au) y plata (Ag)<sup>139</sup>.

El químico Richard Adolf Zsigmondy, Premio Nobel de Química del año 1925 fue el primero en utilizar el término nanómetro en 1914, posteriormente el Nobel de física Richard Feynman introdujo el concepto específico de nanotecnología en 1959 en su discurso durante la reunión anual de la Sociedad Física Americana. Esta es considerada la primera charla académica sobre nanociencia. La visión era desarrollar máquinas más pequeñas, hasta el nivel molecular. En esta charla, Feynman explicó que las leyes de la naturaleza no limitan nuestra capacidad de trabajar a los niveles atómico y molecular, más bien es una falta de equipo y técnicas adecuadas que limitan esto. A través de esto, el concepto de tecnología moderna fue introducido al campo de la investigación científica<sup>139-140</sup>.

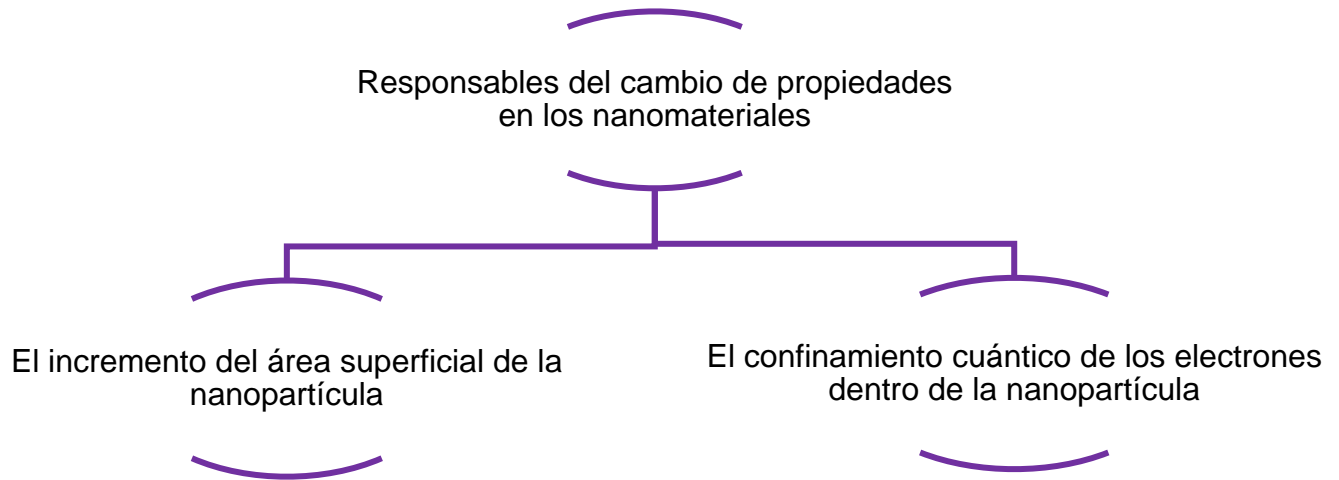
La importancia de los nanomateriales se debe a que su pequeño tamaño provoca en la materia cambios sustanciales como son mayores áreas superficiales, mayor reactividad y variación en sus propiedades.



**Figura 25.** Comparación de diferentes escalas.  
Elaboración propia

Estas propiedades especiales han estimulado el crecimiento de la nanociencia y la aplicación de nanopartículas (NPs) en una amplia gama de campos como la biomedicina, cosmética, electrónica, análisis de alimentos, medio ambiente y

remediación, o pinturas<sup>36</sup>. Las causas de estas diferencias de comportamiento en sus propiedades se describen en el siguiente esquema:



**Esquema 2.** Efectos del tamaño de partícula en los nanomateriales.  
Elaboración propia

Las diferencias en las propiedades termodinámicas de los materiales a granel y las nanopartículas se observan en la energía libre del sistema ( $\Delta G$ ) que depende de la energía superficial de los materiales ( $\Delta G_s$ ) y el volumen de los materiales ( $\Delta G_v$ ). Debido a que  $\Delta G_s$  es grande y  $\Delta G_v$  pequeño, la energía libre del sistema es mucho mayor para una nanopartícula que para el material a granel de composición química idéntica. Esto corresponde a diferentes propiedades físicas como puntos de fusión reducidos y modificaciones en la estructura cristalográfica<sup>29</sup>.

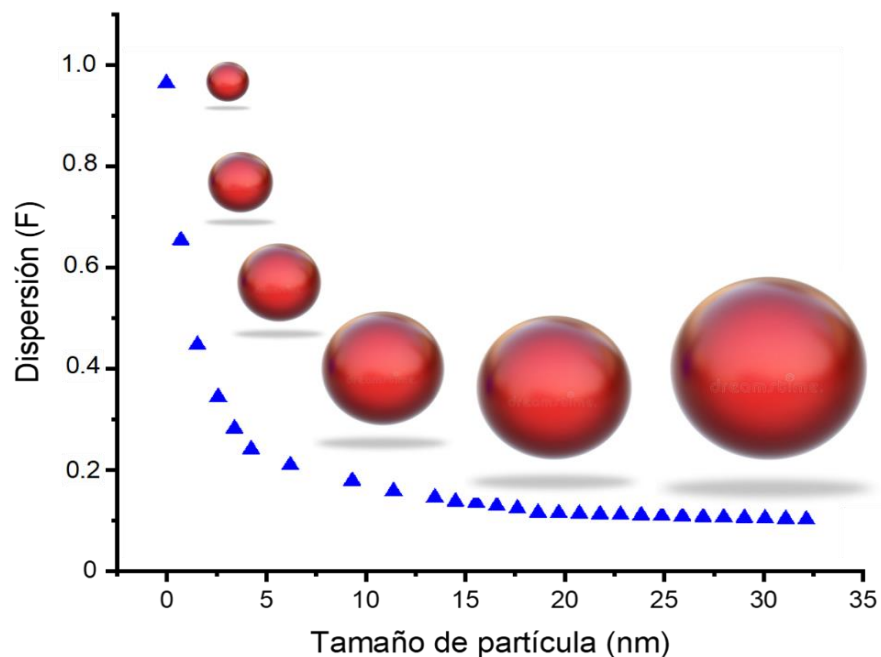
$$\Delta G = 4\pi r^2 \Delta G_s - 4/3\pi r^3 \Delta G_v \dots\dots\dots (1)$$

## 2.7.1 Cambio de propiedades en los nanomateriales

### 2.7.1.1 Incremento del área superficial de la nanopartícula

Esto se debe a que los materiales a nanoescala dependen de sus átomos en la superficie ya que un aumento en la relación superficie-volumen disminuye el tamaño del grano y también el punto de fusión de dicho átomo<sup>139</sup>.

Las modificaciones en el área superficial originan una redistribución en los átomos, lo que incrementa la fracción atómica dicho de otra manera, el número de átomos en la superficie crece de forma parabólica, a medida que la nanopartícula es más pequeña, como se observa en la **Figura 26**.



**Figura 26.** Aumento en el área superficial de las nanopartículas<sup>143</sup>

Una nanopartícula de tamaño 1nm tiene más del 90% de sus átomos situados en su superficie. La fracción atómica en la superficie se denomina dispersión (F).

Para calcular la dispersión  $F$  también denominada superficie específica se utiliza la siguiente relación:

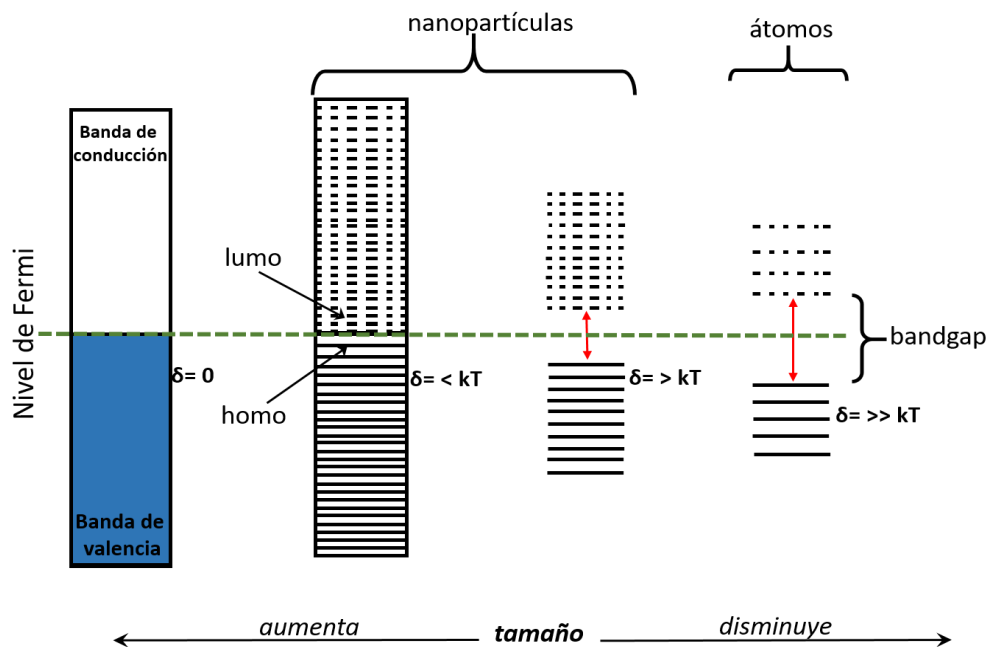
$$\text{Superficie específica} = \frac{\text{área superficial}}{\text{volumen}} = \frac{6}{l}$$



Los átomos en la superficie tienen menos vecinos directos que los átomos en masa. Por lo tanto, las partículas con una gran fracción de átomos en la superficie tienen un número de coordinación medio bajo<sup>141</sup>.

### 2.7.1.2 Confinamiento cuántico de los electrones dentro de la nanopartícula

El efecto de confinamiento cuántico se observa cuando el tamaño de la partícula es demasiado pequeño para ser comparable a la longitud de onda del electrón como se observa en la **Figura 27**, este efecto describe los electrones en términos de niveles energéticos, bandas de valencia, bandas de conducción y brechas de banda de energía de los electrones<sup>141-142</sup>.



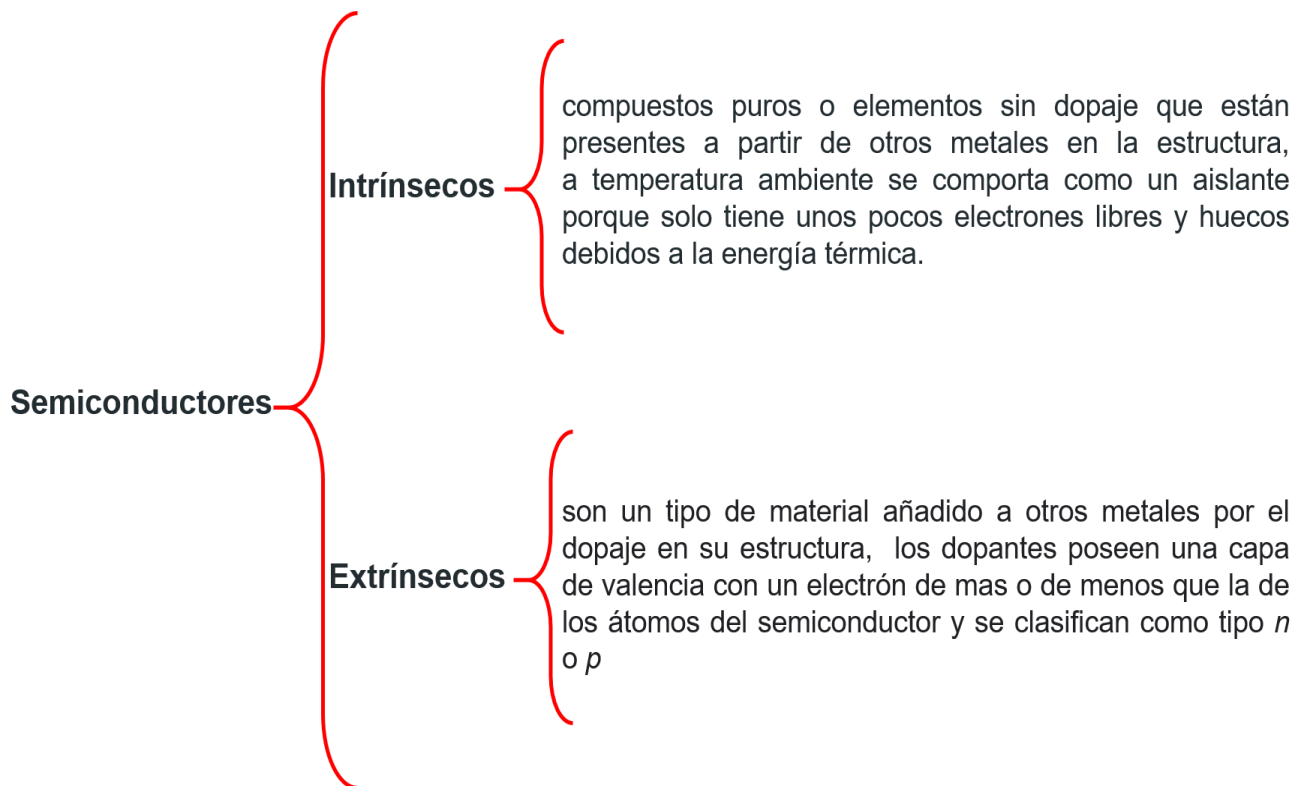
**Figura 27.** Efecto de confinamiento cuántico dependiente del tamaño<sup>143</sup>

El confinamiento cuántico se puede observar una vez que el diámetro de un material es de la misma magnitud que la longitud de onda de Broglie de la función de onda electrónica. Cuando los materiales son tan pequeños, sus propiedades electrónicas y ópticas se desvían sustancialmente de las de los materiales a granel. Respecto a su estado de equilibrio depende del solapamiento o bien de la combinación con otras estructuras como los metales o semiconductores<sup>142</sup>.

### 2.7.2 Nanomateriales semiconductores híbridos

De acuerdo a la clasificación convencional de materiales como metal, semiconductor y aislante, se pueden obtener nuevos nanomateriales mediante la combinación de estos, en otras palabras materiales híbridos que constan de dos componentes como metal-semiconductor, metal-aislante, semiconductor-aislante, o bien dos metales diferentes o dos semiconductores diferentes, etc. Por supuesto, un sistema híbrido también puede estar compuesto de múltiples componentes. Las características de los componentes individuales se pierden y surgen nuevas características como resultado de la fuerte interacción. Por ejemplo, pueden aparecer nuevas bandas de absorción y emisión en los espectros de absorción y emisión de nanomateriales híbridos en comparación con los componentes individuales<sup>143</sup>.

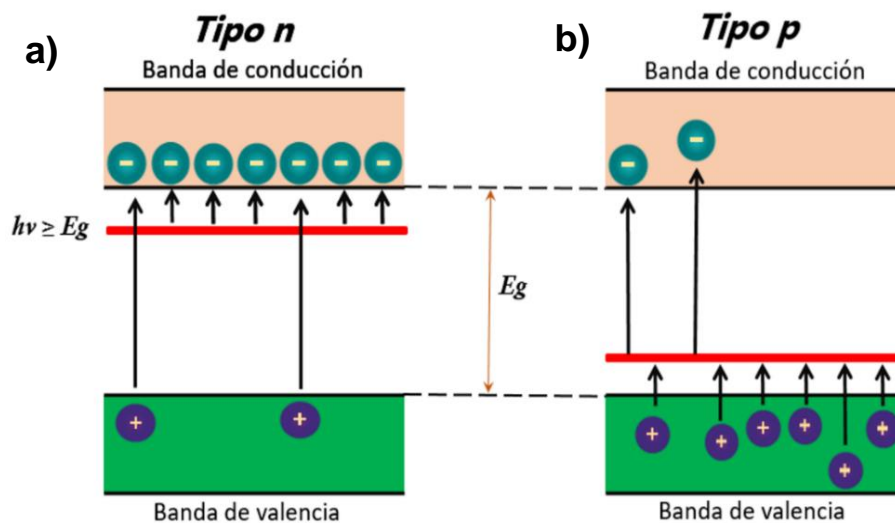
Debido al efecto de tamaño cuántico o al aumentar la superficie se genera una modificación en la estructura de estos materiales en la nanoescala lo que altera las propiedades químicas y físicas. Por ejemplo el semiconductor C/ZnO, con su alta porosidad, mostró que la alta conductividad eléctrica de los materiales depende de la nanoestructura formada<sup>144</sup>. Los semiconductores se pueden dividir en dos tipos:



**Esquema 3.** Clasificación de los semiconductores<sup>144</sup>

### 2.7.2.1 Semiconductores tipo n y p

Los semiconductores extrínsecos son aquellos que son dopados con elementos trivalentes o pentavalentes y dependiendo de esto pueden ser de tipo n o p. Por ejemplo, si se dopan con elementos pentavalentes son de tipo n. Esto indica que poseen cinco electrones en la última capa lo que hace que al formarse la estructura cristalina, un electrón quede fuera de formar algún enlace covalente y permanece en un nivel superior al de los otros cuatro. Como consecuencia de la temperatura, además de la formación de pares e-h se liberan electrones que no se han unido. Como ahora en el semiconductor existe un mayor número de electrones que de huecos, se dice que los electrones son los portadores mayoritarios y a las impurezas se les llama donadoras. Lo que ocasiona que la conductividad del material aumente (**Figura 28a**). Tales el caso del ZnO que generalmente se presenta con una estructura del tipo n y se debe al defecto de punto estructural o sea, que cuenta con vacantes e intersticios además de defectos extendidos como pueden ser dislocaciones. De esta manera la presencia de vacantes de oxígeno en la red ZnO le da conductividad de tipo n<sup>145</sup>.



**Figura 28.** Descripción de semiconductores tipo n y p<sup>146</sup>

En el caso de los semiconductores tipo p son los que están dopados con elementos trivalentes lo que hace que a la hora de formar la estructura cristalina, dejen vacante con un nivel energético ligeramente superior al de la banda de valencia pues no existe el cuarto electrón que lo ocupe, esto hace que los electrones salten a las vacantes con

facilidad, dejando huecos en la banda de valencia y siendo o huecos donadores mayoritarios (**Figura 28b**).  $ZrO_2$  es un semiconductor tipo p de banda ancha que exhibe abundantes vacantes de oxígeno en su superficie. La alta capacidad de intercambio iónico y las actividades redox lo hacen útil en catálisis. Además es también un material dieléctrico importante para su posible aplicación como aislante en transistores en futuros dispositivos nanoeléctricos<sup>135</sup>.

### 2.7.3 Nanomateriales de acuerdo a sus dimensiones

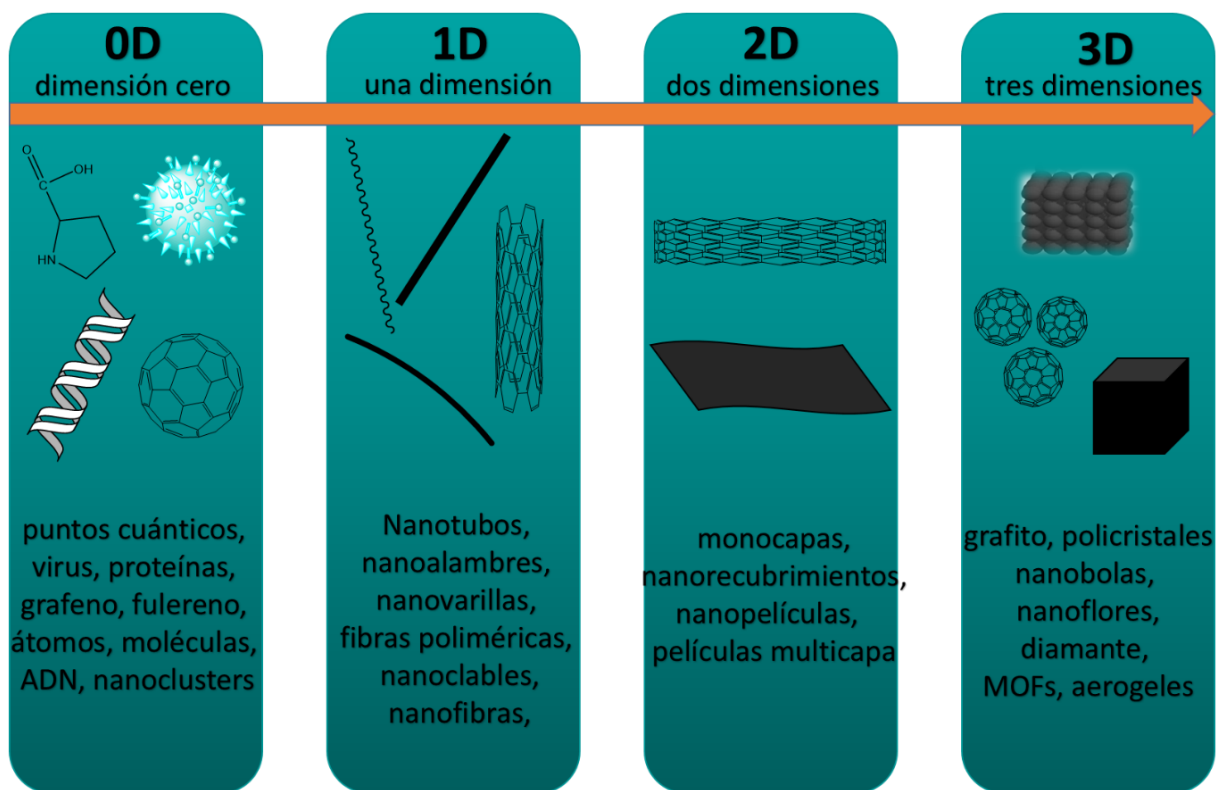
Existen diferentes variables que se pueden controlar durante la síntesis con el fin de obtener nuevos y mejores nanomateriales por ejemplo, limitar la concentración, la disposición de crecimiento de micelas y la superficie de funcionalización de la partícula.

Además de su clasificación como nanomateriales inorgánicos, orgánicos y basados en carbono, las nanopartículas tienen una o más dimensiones, lo que las refiere como cero dimensiones, una dimensión, dos dimensiones y tres dimensiones<sup>146-147</sup>.

- i. **Dimensión cero (0D):** tiene una escala nanométrica en cada una de las tres direcciones (x, y, z). Los electrones se encuentran confinados en las tres dimensiones, por otra parte, los nanomateriales en esta dimensión se consideran nanopartículas.
- ii. **Dimensión (1D):** tiene una escala nanométrica solo en dos direcciones. Los electrones están confinados en dos dimensiones.
- iii. **Dos dimensiones (2D)** contiene una escala nanométrica solo en una dirección. Los electrones están confinados en una dirección.
- iv. **Tridimensionales (3D)** se incluyen en esta clasificación a pesar de que sus dimensiones son superiores a 100 nm. Los electrones no están confinados y pueden moverse libremente.

En general los nanomateriales tienen al menos una dimensión de 1 a 100 nm y existen en formas individuales, agregadas o fusionadas con diversas morfologías como fibras,

tubulares, esféricas, irregulares etc.<sup>148</sup> como se puede observar en **Figura 29** que ejemplifica la clasificación de los nanomateriales de acuerdo a sus dimensiones.



**Figura 29.** Clasificación de los nanomateriales de acuerdo a sus dimensiones<sup>151</sup>

De esta manera la ciencia y la ingeniería a nanoescala permiten obtener un nuevo nivel de comprensión y control de la materia en las dimensiones atómica y molecular particularmente por sus propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas.

## 2.8 Métodos de síntesis más utilizados

Existen tres métodos básicos para realizar síntesis de nanopartículas: a) métodos biológicos, b) físicos y c) químicos.

a) Los métodos biológicos son considerados como ecológicos ya que su nombre se debe a que se utilizan hongos, microorganismos, plantas, algas e inclusive algunas bacterias. La gran desventaja de este método es que la cantidad de variables difiere dependiendo del tipo de organismo que se elija para la obtención de nanopartículas.

b) Los métodos físicos se clasifican en enfoques "de arriba hacia abajo" y "de abajo hacia arriba". En el enfoque "de arriba hacia abajo", los materiales más grandes se pulverizan en más pequeñas mediante la técnica de molienda mecánica. La principal desventaja de este método es la dureza de obtener el tamaño de partícula y la forma deseados. En el método "de abajo hacia arriba", ya sea en fase líquida o gaseosa, las nanopartículas se condensan en las que los materiales más grandes están formados por la combinación química de los iones más pequeños.

c) Para la preparación de nanopartículas, el método químico se ha convertido en una opción excelente para la generación de materiales nanoparticulados ya que muestra una gran variedad de técnicas de síntesis. Además cuenta con la versatilidad de que es aplicable a fases gaseosas o líquidas. Mediante este método se puede obtener el tamaño de partícula puro y controlado. De acuerdo con los requerimientos como el tamaño, tipo de nanomaterial, la facilidad de método y las propiedades del nanocomposito dependerá la elección del método apropiado para su preparación. El método sol-gel, la co-precipitación, la técnica hidrotermal, solvotermal, sonoquímica, pirólisis, deposición de vapor, microemulsión, microonda asistida, intercalación, intercambio iónico y reflujo son los diferentes métodos de síntesis químicos más utilizados<sup>149</sup>.

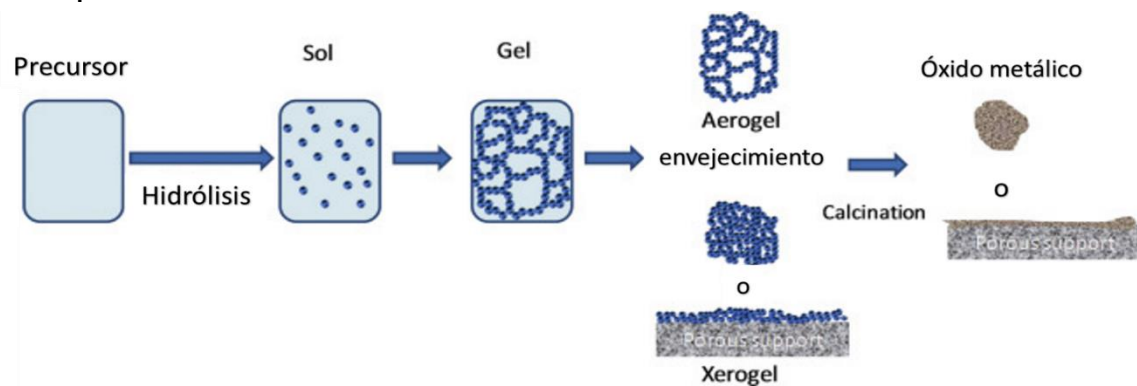
### 2.8.1 Método Sol-gel

Desde hace cinco décadas los métodos *sol-gel* han sido utilizados para el procesamiento de materiales cerámicos. El éxito que ha tenido esta técnica en la producción de diversos nanomateriales ha hecho que éstos actualmente se sigan empleando en la obtención de compuestos más complejos. El llamado "Proceso Sol-Gel" se basa en la hidrólisis y condensación de precursores moleculares tales como alcóxidos metálicos o iones metálicos hidroxilados en soluciones acuosas. La química sol-gel se realiza a temperatura ambiente y presenta muchas ventajas en comparación con otros métodos, por ejemplo, la manipulación del diseño molecular de materiales avanzados o la síntesis de compuestos orgánicos-inorgánicos híbridos<sup>150</sup>.

Está catalogada como una vía excepcional para la síntesis de NPs y nanocompuestos; consta de tres etapas básicas, la primera es la preparación de un sol, la segunda se

denomina gelificación y por último la eliminación de disolventes<sup>151</sup> (**Figura 30**). Respecto a la preparación de un "sol" líquido, hace referencia a una suspensión coloidal de partículas que se forma cuando las fuerzas de dispersión atractivas entre ellas provocan coaliciones y generan una red continua entrecruzada además en esta etapa la fase dispersa es tan pequeña (en la escala nanométrica) que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones son dominadas por fuerzas de corto alcance, tales como de van der Waals y de cargas superficiales. Por otra parte en la fase de "gel" (que se forma a partir de moléculas de soles) es una sustancia que contiene un esqueleto sólido continuo dentro de una fase líquida, o sea, un sólido continuo y una fase fluida de dimensiones coloidales y que posterior al tratamiento presenta una transición a material de óxido sólido; esto se da gracias a que los conglomerados de átomos empiezan a unirse para formar una red, a este proceso se le conoce como gelificación en donde puede existir un cambio en la estructura cristalina y propiedades del material, a lo que se denomina como "envejecimiento", en el cual se da un cambio en el módulo de elasticidad y una reorganización estructural de la red lo que permite la reorganización de la estructura por disolución y precipitación, resultando un material nanoestructurado y policristalino<sup>152</sup>.

Así, el proceso sol-gel permite la síntesis de materiales cerámicos homogéneos y de alta pureza ya que se puede controlar tanto la morfología como el tamaño de las NPs mediante técnicas de preparación diferentes del proceso tradicional de fusión de óxidos. La alta pureza y la capacidad de lograr nanoestructuras uniformes a bajas temperaturas fueron los principales beneficios de la tecnología de procesamiento de sol-gel<sup>152-153</sup>.



**Figura 30.** Proceso de Sol-Gel utilizado para obtener nanomateriales<sup>151</sup>

## 2.9 Detección de CO<sub>2</sub> mediante sensores electrónicos

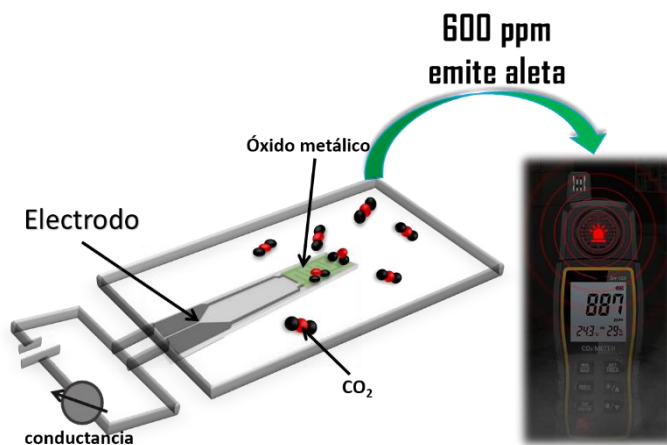
En la década de los 80's surgió la investigación sobre la detección de CO<sub>2</sub> con electrolitos de estado sólido y sensores electroquímicos pero carecían de estabilidad y selectividad a largo plazo, posteriormente se incorporaron sensores basados en polímeros. Sin embargo, estos sensores se consideran engorrosos para los sensores portátiles de CO<sub>2</sub>. En busca del mejoramiento de estos sensores se llegó al descubrimiento de otros nuevos con condensadores de óxido mixto, impulsando la investigación hacia semiconductores de óxidos metálicos que brindan un enfoque prometedor para la detección de CO<sub>2</sub>. Desde entonces, se han investigado varios óxidos metálicos puros y compuestos como CeO<sub>2</sub>, CuO, ZnO, CdO, BaTiO<sub>3</sub> - CuO, entre otros. Entre estos, los óxidos mezclados o dopados han tenido mejores resultados en comparación con los óxidos puros. Por otra parte la diversidad de nuevas nanomorfologías y la relación superficie-volumen ha permitido la utilización de numerosos nanomateriales para las aplicaciones de detección de gases. La reactividad de la superficie sintonizable, es decir, la ingeniería de brecha de banda, ha llevado al diseño de nuevos materiales de detección para los gases deseados. Sin embargo, la selectividad con respecto al gas CO<sub>2</sub> sigue siendo un problema para esos sensores<sup>154-155</sup>. Sin embargo, para lograr lo último en sensores desplegados comercialmente, se requiere la satisfacción del "criterio de selección de sensores 4-S". Aquí, cada S representa sensibilidad, selectividad, estabilidad e idoneidad. En otras palabras, el sensor desarrollado debe exhibir una alta sensibilidad hacia el gas deseado/ objetivo con alta especificidad, es decir, mostrando ninguna o mínima respuesta hacia otros gases interferentes<sup>156-157</sup>.

La tecnología de sensores de gas de CO<sub>2</sub> ha hecho grandes avances en las últimas décadas y se espera que logre aún más. Inicialmente la tecnología de sensores de gas comenzó con la detección de un solo gas y continuó desarrollándose hasta que fue un sistema de matriz de sensores de gas conocido como nariz electrónica (E-nose) o también llamado sistema olfativo artificial (AOS) u olfato de máquina. El principio de funcionamiento básico de E-nose se basa en el sistema olfativo humano que consta de tres partes principales; (I) parte de entrega de muestras, (II) sistema de detección y (III) sistema informático que puede, reconocer y distinguir olores. La muestra se



inyecta en un portador de aire limpio al instrumento. Después de que las señales del sensor alcanzan la etapa de equilibrio o un tiempo fijo, el aire limpio/ gases inertes se sirven como descarga de gas para limpiar la respuesta del sensor en los valores de referencia. Los sensores de gas más utilizados son los de tipo resistivo y sensores electroquímicos. Los primeros consisten en sustrato, electrodos y películas de detección. En el caso de los sensores electroquímicos, incluyen membrana para especificar la difusión de gas/COV y un electrolito para la reacción electroquímica entre los elementos sensibles y las moléculas de gas/COV detectadas para generar señales eléctricas. El tipo de material de detección juega un papel importante para los circuitos de diseño y el análisis de datos para el sistema E-nose. Por ejemplo para la aplicación práctica en la agricultura, los sensores de gas en una nariz electrónica deben ser de alta sensibilidad a varios grupos funcionales, alta estabilidad, menos efecto sobre la temperatura y la humedad, y un amplio intervalo de detección<sup>158</sup>.

De esta manera el fundamento de los sensores de CO<sub>2</sub> es monitorear los cambios en la resistencia eléctrica después de pulsos de CO<sub>2</sub> en una humedad relativa, el alto rendimiento del sensor se determina con su temperatura de trabajo. Básicamente la idea es otorgar una estrategia fácil para mejorar las propiedades eléctricas y de detección del gas contaminante con óxidos metálicos a una temperatura de funcionamiento relativamente baja que es deseable para aplicaciones prácticas de sensores de CO<sub>2</sub><sup>155</sup>. La **Figura 31** *Error! No se encuentra el origen de la referencia.* ejemplifica la manera en que funciona un detector comercial de CO<sub>2</sub>.



**Figura 31.** Funcionamiento básico de un detector de CO<sub>2</sub>.  
Elaboración propia

Debido que cuenta con una constante dieléctrica alta el dióxido de zirconio es considerado un buen material que puede ser utilizado como un sustituto adecuado de la sílice además de que posee muy buena estabilidad térmica e índice de refracción elevado. El  $ZrO_2$  puede absorber fotones mediante dos transiciones entre bandas (transición directa e indirecta a 5,87eV y 5,22eV). Las aplicaciones de  $ZrO_2$  pueden ser incrementadas por varios métodos. Es por ello que el uso de este óxido ha sido considerado excelente para la fisisorción de diversos gases sobre todo en combinación con otros metales como el cobalto. El dopaje de  $ZrO_2$  con cobalto ha mostrado interesante comportamiento en otros estudios pues modifica el band-gap del dióxido de zirconio y con ello su celda unitaria lo que le confiere excelentes propiedades electrónicas incrementando así la sensibilidad de detección para ser utilizado como sensor de gas<sup>137, 159</sup>. En la **Tabla 4** se han recabado algunas de las investigaciones más relevantes acerca del tema.

**Tabla 4.** Algunas investigaciones realizadas sobre sensores con cobalto

Método de síntesis	Sistema de estudio	Estructura cristalina	Temperatura de trabajo	Tipo de gas	Ref
Hidrotermal	$Co_3O_4$	cúbica	200 °C	$CO_2$	160
Deposición laser	$LaCoO_3$	perovskita	300 °C	$CO_2$	161
Hidrotermal	$Co(im)_2$	--	72 °C	TMA	162
DFT	$CoOOH$	--	--	$H_2O_2$	163
Coloidal	$CoAl_2O_4$	cúbica	250 °C	$CO_2$	164

## 2.10 Aplicaciones del $CO_2$

Es importante destacar que el  $CO_2$  no necesariamente resulta ser dañino, si bien es cierto que se ha convertido en una problemática ambiental seria también es indudable que después de ser capturado los usos que se le pueden dar son fundamentales para la vida algunas especies, principalmente las plantas. Los océanos por ejemplo,

contribuyen entre el 19% y el 23% a la fijación total de CO<sub>2</sub> en la biomasa marina, lo cual se logra por medio de la fijación del CO<sub>2</sub> a través de la fotosíntesis, lo que indica una importante reducción del gas en la atmósfera<sup>165</sup>.

Por consiguiente la comercialización de CO<sub>2</sub> para acuarios recreativos está tomando auge en las últimas dos décadas. La utilización directa utiliza el CO<sub>2</sub> tal como está, sin conversión química a otros productos. Los usos directos generalizados del CO<sub>2</sub> incluyen el uso en alimentos y bebidas, extintores de incendios, materiales de construcción de hormigón y recuperación de petróleo mejorada con CO<sub>2</sub><sup>166</sup>.



**Figura 32.** Algunos usos en la vida cotidiana que tiene el CO<sub>2</sub>. Elaboración propia

La conversión CO<sub>2</sub> en materia prima reutilizable se ha convertido en uno de los rectores dentro del ámbito del desarrollo sostenible por ende son muchos los esfuerzos que se realizan para lograr la transformación del CO<sub>2</sub> en productos químicos útiles de alto valor añadido. La búsqueda de nuevas tecnologías para la producción de energía limpia aun cuenta con muchas limitaciones como el alta costo en comparación con tecnologías tradicionales es por ello que el hidrógeno esta en primer lugar en consideración como próximo sustituto de energías fósiles ya que tiene muchas aplicaciones, como el combustible para el transporte o la calefacción, un método para

almacenar y transportar la energía producida utilizando una tecnología de energía renovable o como materia prima en procesos industriales. Por ejemplo, la densidad energética del hidrógeno (120 MJ/kg) es aproximadamente tres veces superior a la de la gasolina y el gasóleo.

Es significativo que el hidrógeno también puede ser el combustible de una pila de combustible que produce electricidad con alta eficiencia, lo que abre interesantes oportunidades para los fabricantes de automóviles. Además, el peso de las baterías de iones de litio se vuelve prohibitivo para los camiones de gran tamaño alimentados por baterías. Sin embargo la producción de hidrógeno conlleva a la generación de CO<sub>2</sub> emitido a la atmósfera<sup>167</sup>.

En el futuro la utilización de CO<sub>2</sub> nos permitirá disfrutar de un ambiente completamente sostenible ya que la alternativa a la utilización directa es transformar el CO<sub>2</sub> en algo que sea más útil. El objetivo de la utilización indirecta es establecer una especie de ciclo de carbono antropogénico, en el que el CO<sub>2</sub> pueda convertirse en sustancias químicas útiles que tenderán a convertirse en CO<sub>2</sub> de nuevo. Este CO<sub>2</sub> puede capturarse una vez más y transformarse en sustancias químicas útiles, sin introducirlo nuevamente en la atmósfera. Con el desarrollo de las tecnologías de utilización de CO<sub>2</sub> nos permitirá por ejemplo comprar un colchón fabricado con espuma de poliuretano sintetizado a partir de CO<sub>2</sub> reutilizado, viajar en un avión cuyo combustible (queroseno) se haya sintetizado a partir de CO<sub>2</sub>, construir casas o carreteras con cemento o alquitrán capaz de capturar CO<sub>2</sub> y eliminarlo de la atmósfera permitiendo una construcción que disminuya la huella de carbono, obtener combustibles sintéticos para camiones derivados de CO<sub>2</sub>, reduciendo así la utilización de los combustibles fósiles.

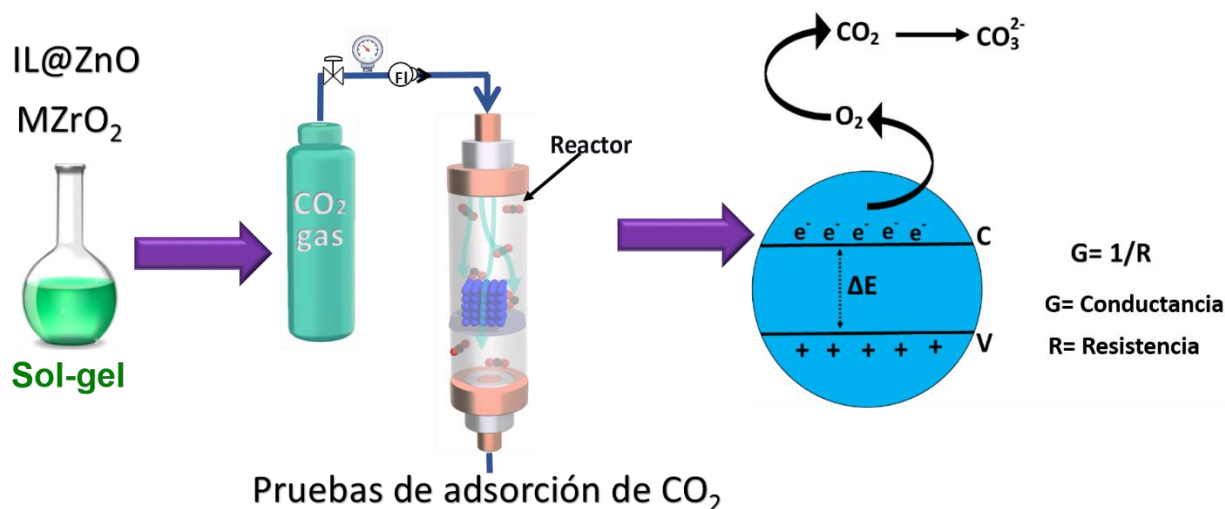
En resumen, el uso de CO<sub>2</sub> como materia prima o co-reactivo, hoy en día es un reto y una oportunidad al mismo tiempo, ya que estimula la búsqueda de nuevas soluciones en la química industrial para la descarbonización y disminución de la dependencia de los combustibles fósiles<sup>166, 168</sup>.

## 2.11 Justificación de la investigación

La problemática de la contaminación atmosférica está llamando la atención de forma alarmante a nivel mundial pues la quema de combustibles fósiles, necesaria para proveer de recursos energéticos, ha generado emisión de diferentes gases contaminantes que promueven el efecto invernadero, en ese sentido el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) ha centrado el interés de las investigaciones enfocadas al deterioro de la calidad del aire ambiente ya que además de que representa alrededor del 70% de las emisiones tiene repercusiones importantes de efecto invernadero, pues es uno de los precursores de las principales causas del calentamiento global.

Dentro de las alternativas que se han planteado para la mitigación de este gas se han propuesto una gran diversidad de métodos de captura y almacenamiento de  $\text{CO}_2$ , en donde las investigaciones más prometedoras han resultado ser las que ocupan tecnologías basadas en la adsorción ya que resultan ser más eficientes debido a su alta capacidad selectiva de  $\text{CO}_2$ , estabilidad térmica, baja energía de regeneración, buena tolerancia y estabilidad termodinámica. Hasta el momento existen gran diversidad de materiales dispuestos a la captura de  $\text{CO}_2$  sin embargo, la mayoría requieren largos tiempos para capturar el gas, además los costos tampoco son bajos, en ese sentido los compuestos de óxidos metálicos como los óxidos de zinc y zirconio ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) están abriendo nuevas perspectivas a la investigación pues está demostrado que dopados con algunos metales alcalinos o alcalinos-térreos e inclusive con algunos líquidos iónicos, en el caso del  $\text{ZnO}$ , son hasta el momento los materiales con mejores rendimientos para la captura, e inclusive de detección de  $\text{CO}_2$  en bajas concentraciones; esto es debido a que estos materiales híbridos inducen de manera oportuna el cambio de polaridad en la molécula de  $\text{CO}_2$  lo que favorece su captura de manera selectiva; esto se atribuye a que la presencia de especies de oxígeno mejoran la densidad de electrones en la banda de valencia. Por otro lado, los métodos de síntesis más reconocidos en la actualidad como el método *sol-gel* que es una manera excelente de obtener óxidos metálicos permite obtener nanomateriales híbridos de alta pureza además del control de diferentes variables para lograr los productos deseados (**Figura 33**).

Por todo lo anterior en este trabajo se llevará a cabo la captura de CO<sub>2</sub> mediante adsorción a través de dos sistemas. El primero de ZrO<sub>2</sub> nanoparticulado, dopado con litio (Li) magnesio (Mg) o cobalto, (Co) y el segundo de ZnO con un líquido iónico de benzimidazol. Debido a que en estos nuevos sistemas se pueden controlar propiedades como la selectividad, área superficial, estabilidad térmica y disminuir la energía para su recuperación.



**Figura 33.** Modificación de la banda de valencia de los nanomateriales híbridos para captura de CO<sub>2</sub>. Elaboración propia

### 3. HIPÓTESIS

---

La concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera se ha incrementado constantemente, y recientemente aún más. A ello se suma la problemática de la temperatura global ocasionada por los gases de efecto invernadero. De ahí la necesidad por parte de los investigadores en buscar una solución a esta problemática. En este sentido, una de las vías más adecuadas y que cuentan con respaldo social, académico y científico, es la captura de CO<sub>2</sub> a través de diversas vías.

Si se desarrolla un nuevo material que sea eficiente para capturar y detectar el CO<sub>2</sub>, empleando un líquido iónico asociado con ZnO o iones metálicos dopando con ZrO<sub>2</sub> (M= Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>), mismos que van a actuar de manera selectiva para la detección de dióxido de carbono, entonces se podrá implementar dicho método para contribuir a la disminución de este contaminante en el medio ambiente.

# 4. OBJETIVOS

---

## 4.1 Objetivo general

Desarrollar nanomateriales de alta pureza empleando  $ZrO_2$  dopado con diferentes metales ( $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ), para emplearlos en la captura de  $CO_2$  evaluando su eficiencia en la adsorción a través de un reactor a nivel laboratorio.

## 4.2 Objetivos específicos

- Sintetizar nanomateriales de  $M-ZrO_2$  ( $M=Li^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ) y líquido iónico con  $ZnO$ , caracterizando los nanomateriales obtenidos ( $LiZrO_2$ ,  $MgZrO_2$ ,  $CoZrO_2$ ,  $IL@ZnO$ ) por métodos analíticos y espectroscópicos (DRX, MEB, MET, XPS) para su implementación en la captura de  $CO_2$ .
- Realizar experimentos de detección de  $CO_2$  usando los nanomateriales de  $M-ZrO_2$  para su posible aplicación como sensores electrónicos.
- Determinar la eficiencia de captura de  $CO_2$  por efecto del dopado de los materiales, considerando sus propiedades fisicoquímicas (adsorción, estabilidad termodinámica) para reconocimiento del enlace  $CO_2$  con los nanomateriales a través de Infrarrojo.
- Ajustar las isothermas de adsorción del  $CO_2$  determinando las variables de respuesta en la optimización de operación del reactor empleando el diseño estadístico  $2^3$  para la optimización eficiente de adsorción de  $CO_2$ .



## 5. ALCANCES

---

- ✓ Aportar un nuevo método para captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> de manera eficiente a través de la preparación de nanomateriales híbridos de alta calidad como M-ZrO<sub>2</sub> y IL@ZnO.
- ✓ El carácter de adsorción de CO<sub>2</sub> de los sistemas generados en comparación con otros materiales presentará mayor eficiencia debido a sus propiedades físicas y químicas mejoradas.
- ✓ En virtud de la alta eficiencia esperada en este proyecto, se espera que pueda ser implementado a nivel industrial.

# 6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

## 6.1 Reactivos y materiales

Se optó por el método sol-gel para la síntesis de los nanomateriales híbridos. Para generar cada sistema se utilizaron principalmente acetatos; en la siguiente tabla se describen las características de los reactivos necesarios de acuerdo con las especificaciones de los diferentes proveedores.

Tabla 5. Reactivos utilizados para la obtención de los nanomateriales híbridos

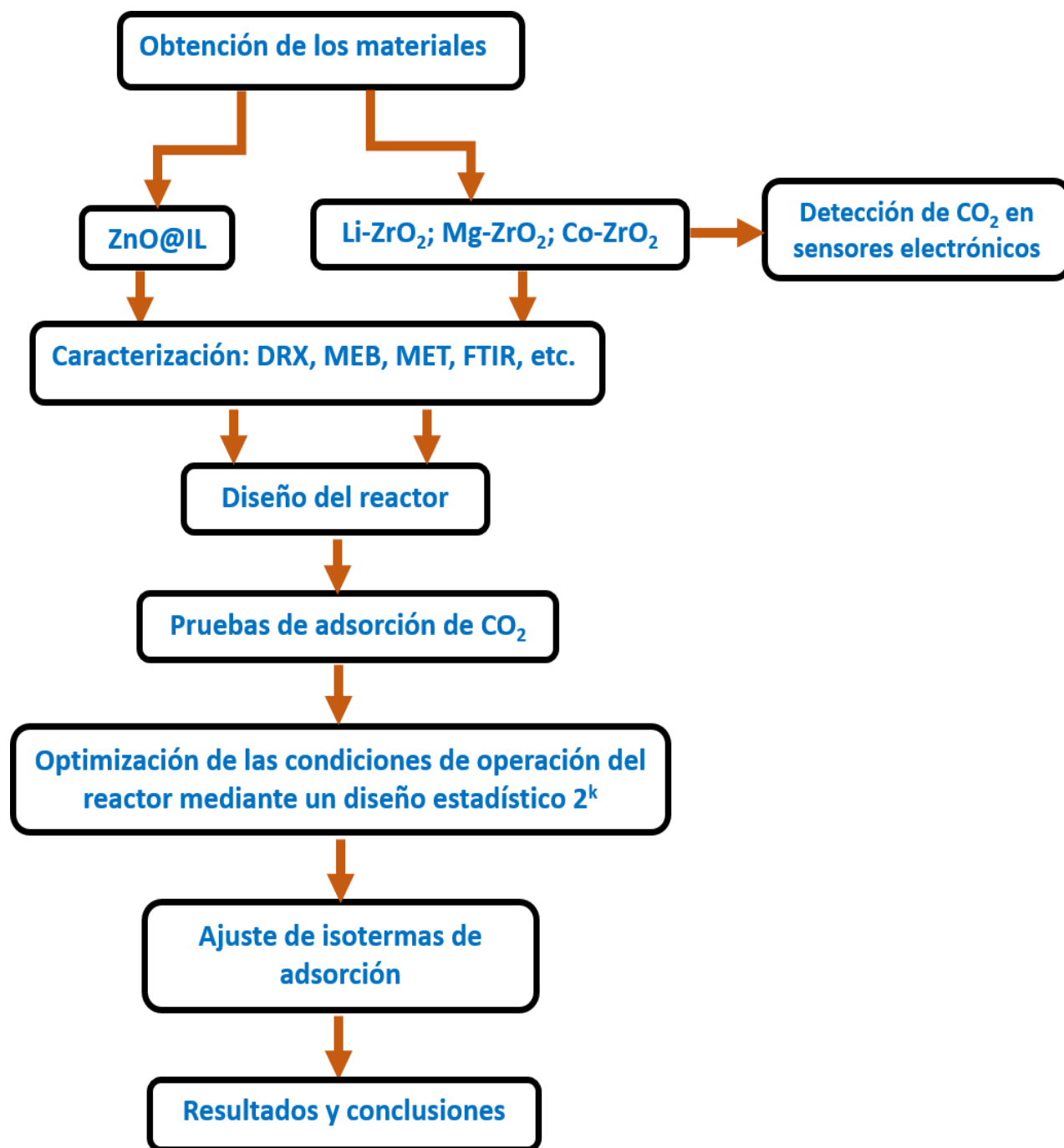
Nombre	Fórmula química	% Pureza	Proveedor
Acetato de zinc	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	99.99	Merck
Acetato de litio	$CH_3COOLi \cdot 2H_2O$	99.99	Sigma-Aldrich
Acetato de magnesio	$(CH_3COO)_2Mg \cdot 4H_2O$	99	Sigma-Aldrich
Acetato de cobalto	$(CH_3CO_2)_2Co$	99.99	Sigma-Aldrich
Cloroacetato de sodio	$C_2H_2ClNaO_2$	99.99	Sigma-Aldrich
Benzimidazol	$C_7H_6N_2$	98	Acros
propóxido de zirconio	$Zr(OCH(CH_3)_2)_4 \cdot (CH_3)_2CHOH$	99.9	Sigma-Aldrich

## 6.2 Equipo caracterización fisicoquímica

Para evidenciar las propiedades físicas y químicas como son: estructura cristalina, composición, superficie de contacto, tamaño de grano homogeneidad de los polvos y capacidad selectiva; se emplearon técnicas analíticas y espectroscópicas tal como se describen a continuación. Con base en los resultados obtenidos será posible entender la diferencia entre los sistemas M-ZrO<sub>2</sub> (M= Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y Co<sup>3+</sup>) y conocer cual presenta las mejores propiedades de captura de CO<sub>2</sub>. Para realizar dichos análisis, se emplearon los servicios de La Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAI) y del departamento de la Unidad de Estudios Estructurales de la

Universidad Rovira iVirgili; Tarragona, España. Cada técnica de caracterización se describe en el **Apéndice A**.

La metodología de esta investigación se describe en el diagrama 1 en donde se visualiza la secuencia para desarrollar el proceso de captura de CO<sub>2</sub>.



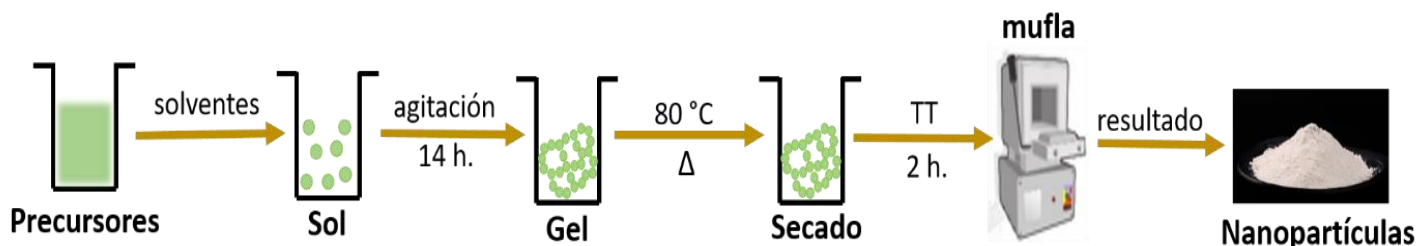
**Diagrama 1.** Se presenta el diagrama general del procedimiento para la captura de CO<sub>2</sub>.

### 6.3 Síntesis de los materiales

Para la obtención de las nanopartículas se empleó el método de sol-gel reportado por *Lim, et al*<sup>169</sup>. Lo que permitió la obtención de nanopartículas (NPs) de alta pureza y distribución homogénea. Básicamente los precursores empleados fueron disueltos para dar origen a una solución coloidal denominada *sol* que posterior a la agitación constante por 14h. resulta en un gel, el cual es llevado a envejecimiento lo que permite la reorganización de la estructura por disolución y precipitación.

Por último se llevó a tratamiento térmico durante 2h. De esta manera el producto fue un material nanocrystalino que se analizó por diferentes técnicas de caracterización como difracción de rayos x (DRX) Microscopías electrónicas de barrido y transmisión (MEB, MET y HRMET).

En la **Figura 34** se muestra un diagrama en donde se puede observar el proceso que se siguió para la obtención de las NPs de ZnO y ZrO<sub>2</sub>.



**Figura 34.** Diagrama de formación de las nanopartículas

La generación de los diferentes sistemas se realizó en dos etapas: la primera se focalizó en la obtención del líquido iónico y la segunda en la obtención de las NPs de ZrO<sub>2</sub>. Una vez finalizadas las síntesis se procedió a generar los materiales híbridos. Ambos procesos se describen a continuación.

## Etapa 1

### 6.3.1 Preparación del líquido iónico (IL)

El líquido iónico de benzimidazol se preparó con base en la literatura<sup>170</sup> como se describe a continuación. Se disolvieron en acetonitrilo el ácido benzimidazolium di-acid (1,0 mmol) y el cloroacetato de sodio (2,0 mmol) el pH de la disolución se ajustó a 8

mediante la incorporación de NaOH. La mezcla se mantuvo a reflujo durante una hora. El resultado fue un precipitado de color blanco, el cual se llevó a 70 °C durante 5 horas para eliminar los disolventes y llevar a cabo la deshidratación lo que originó el ácido de benzimidazolio con características de un polvo fino de color blanco. La **Figura 35** ilustra el mecanismo de reacción de la síntesis.



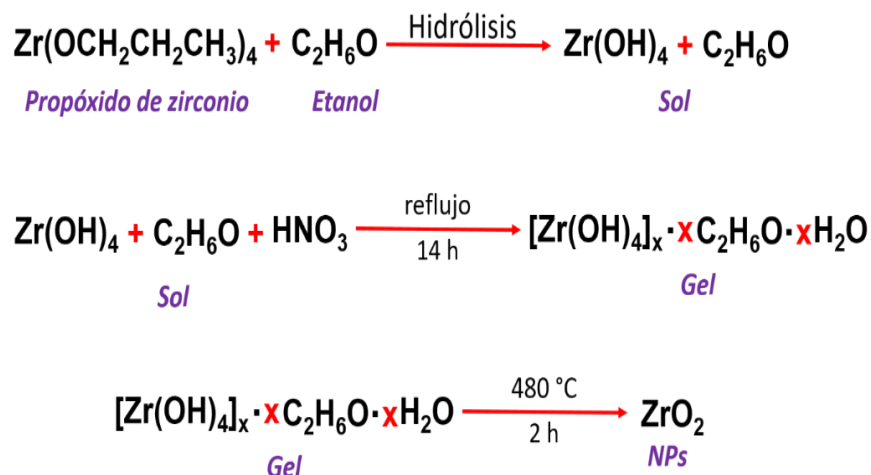
**Figura 35.** Mecanismo de formación del sistema IL

## Etapa 2

### 6.3.2 Preparación dióxido de zirconio (ZrO<sub>2</sub>)

Continuando con el método de *sol-gel* para la obtención de las NPs de óxido de zirconio se emplearon 3.9 mL de propóxido de zirconio el cual agregó a una disolución de 20 mL de agua desionizada y 130 mL de alcohol etílico absoluto en agitación constante durante 1 hora y en condiciones normales de presión y temperatura. Posteriormente, para ajustar el pH a 3, se adicionó ácido nítrico concentrado (HNO<sub>3</sub> 70%). La solución se dejó en agitación en reflujo durante 14 h.

Una vez finalizado el tiempo, la mezcla se llevó a secado a una temperatura de 70 °C en el horno durante 10 horas. Posteriormente, el polvo obtenido, se llevó a tratamiento térmico por 2 horas a 480 °C. Después del tratamiento térmico, el material resultante fue un polvo fino de color blanco. En la **Figura 36** se muestra la cinética del proceso.

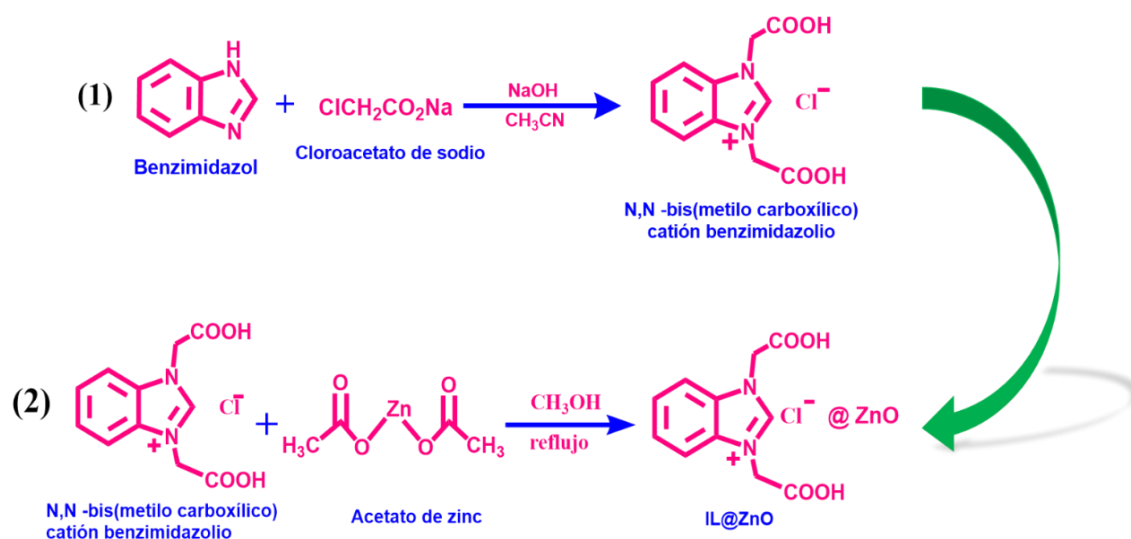


**Figura 36.** Proceso de Sol-gel para la obtención de NPs de ZrO<sub>2</sub>

### 6.3.3 Obtención de los nanomateriales híbridos

#### 6.3.3.1 Obtención del sistema IL@ZnO

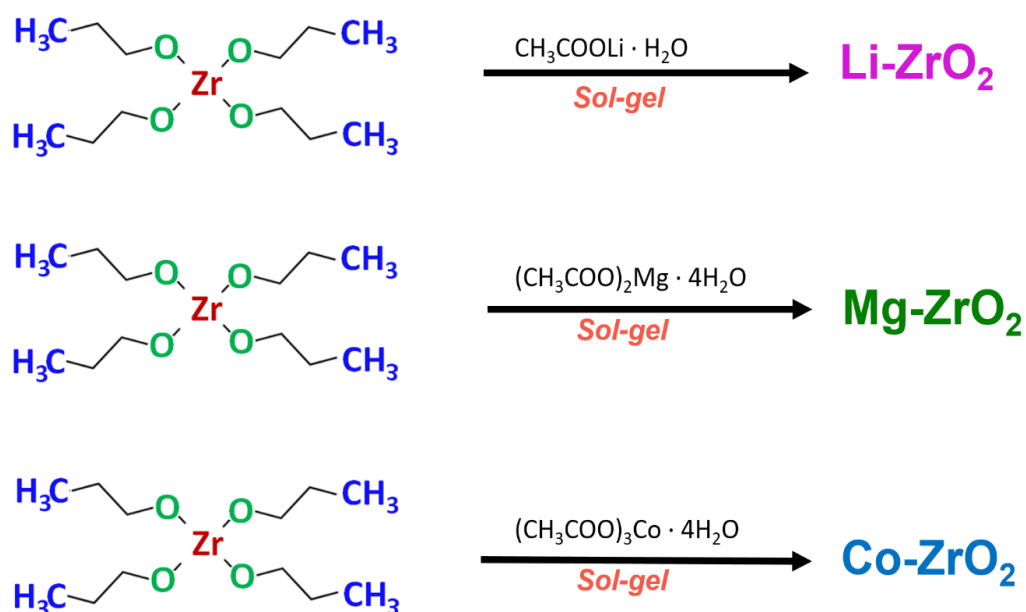
El líquido iónico de benzimidazol se utilizó para recubrir el ZnO in situ para producir IL@ZnO (**Figura 37**). El acetato de zinc (2.0 mmol) y el NaOH (3.0 mmol) se disolvieron en 30 ml de metanol junto con el Benzimidazolium di-acid (7.0 mmol). La solución resultante se calentó hasta reflujo durante 3.0 h. Una vez completada la reacción, se enfrió a temperatura ambiente y el pH de la solución se ajustó a ~ 3,0. En la filtración, se obtuvo un producto blanco (IL@ZnO) y se lavó con metanol y agua. Lo que resultó en un porcentaje de rendimiento de reacción de 81,66%.



**Figura 37.** Mecanismo de formación de IL@ZnO

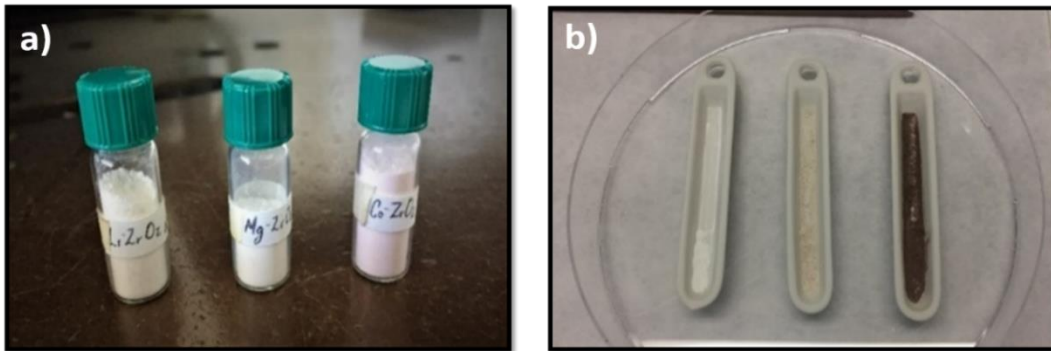
### 6.3.3.2 Obtención de los sistemas M-ZrO<sub>2</sub>

Las NPs de óxido de zirconio se doparon con un porcentaje de 2.5% en relación peso/peso (% w/w). En un procedimiento ordinario se emplearon 50 mg de NPs de ZrO<sub>2</sub> el cual fue disuelto en 40 mL de etanol a reflujo y agitación constante durante 15 min en condiciones normales de presión y temperatura. Sucesivamente, se incorporó paulatinamente la cantidad correspondiente de los acetatos de litio (CH<sub>3</sub>COOLi) magnesio (Mg (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) y cobalto Co (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> previamente calculados, y se mantuvieron en agitación constante durante 9h a 80°C (**Figura 38**).



**Figura 38.** Formación de los diferentes sistemas de

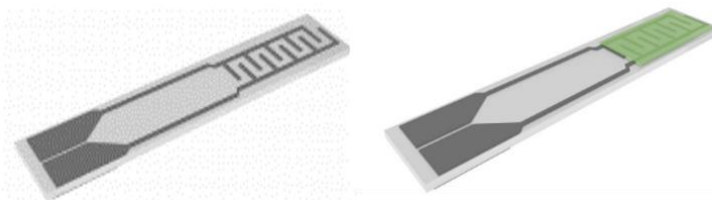
Posteriormente, el material se llevó a envejecimiento durante una semana de lo cual se obtuvo un producto sólido con apariencia blanca a excepción del sistema Co-ZrO<sub>2</sub>, el cual presentó un color rosa pálido. Por último, se realizó un tratamiento térmico (TT) durante 5 h a 450°C y se observó un cambio en la coloración de las muestras. La muestra MgZrO<sub>2</sub> cambió de blanca a amarillenta y la muestra CoZrO<sub>2</sub> fue del rosa pálido a marrón como se observa en la **Figura 39**.



**Figura 39.** a) Producto de la síntesis b) Producto después del tratamiento térmico.

#### 6.4 Estudios de detección de CO<sub>2</sub> en sensores electrónicos

Los experimentos de detección se realizaron para cada muestra del sistemas M-ZrO<sub>2</sub> colocándola en una cámara de teflón a diferentes temperaturas de trabajo; 250, 300 y 350° C. Las muestras (LiZrO<sub>2</sub>, MgZrO<sub>2</sub> o CoZrO<sub>2</sub>) se prepararon con 1, 2 propanodiol para obtener un material similar a la pasta con una viscosidad adecuada, posteriormente se depositó la cantidad necesaria de cada muestra en la parte superior de sustratos de alúmina (sensores) para formar una película gruesa de ~10 micras de espesor. La técnica utilizada fue la de serigrafía por último se secaron a temperatura ambiente durante 24 h antes de llevarlas a deshidratación en un horno a 70° C durante 4 h. Finalmente, la película se recoció en el aire a 400° C en un horno de correa (Centrotherm) con múltiples zonas de calentamiento. Los sustratos de alúmina comprendían electrodos de platino interdigitados (en su parte frontal) y una resistencia de calentamiento Pt en su parte posterior para depositar la capa activa y realizar la detección de gas<sup>171</sup> (**Figura 40**).



**Figura 40.** Representación en 3D de los sensores de alúmina<sup>174</sup>.



Las muestras preparadas se colocaron en la celda de gas de teflón y se expusieron a diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub> cuyo contenido se midió utilizando un sistema de mezcla de gas de flujo másico controlado por computadora (Bronkhorst hi-tech 7.03.241). Las muestras se conectaron a un multímetro, permitiendo la lectura en tiempo real de su resistencia a diferentes temperaturas de funcionamiento (200, 250 y 300°C). El CO<sub>2</sub> se diluyó con aire seco de grado cero a diferentes concentraciones (25, 50 y 100 ppm).

El caudal total fue de 100 ml/min y se mantuvo constante durante toda la medición. Las propiedades de detección de CO<sub>2</sub> se analizaron utilizando la señal del sensor S, que se determinó por la relación de resistencia ( $R_{air}/R_{CO_2}$ ).  $R_{CO_2}$  es la resistencia de una muestra dada expuesta al CO<sub>2</sub> y  $R_{air}$  es la resistencia de la muestra cuando fue expuesta al aire seco de grado cero. Así que la resistencia del sensor se midió en consecuencia con un sistema Keithley EMM 617.

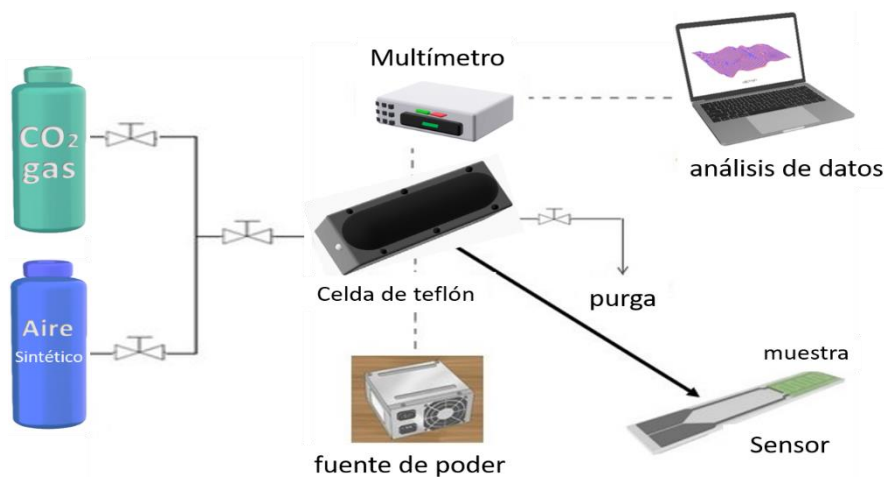
Una vez que los sensores estuvieron listos (**Figura 41**) se realizaron pruebas de conductividad eléctrica, y se encontró que con los valores que registraron se puede comenzar a realizar pruebas de fisiorción de CO<sub>2</sub> gaseoso.



**Figura 41.** Sensores listos para la prueba de detección de CO<sub>2</sub>

De esta manera, se procedió a introducir los sensores en una cámara de teflón; la cual cuenta con una entrada y salida de flujo de gas y una conexión para equipo computacional en el que se registrará la corriente eléctrica inducida y el flujo de gas a

analizar. En la **Figura 42** se describe el proceso que se siguió para la detección de CO<sub>2</sub> gaseoso.



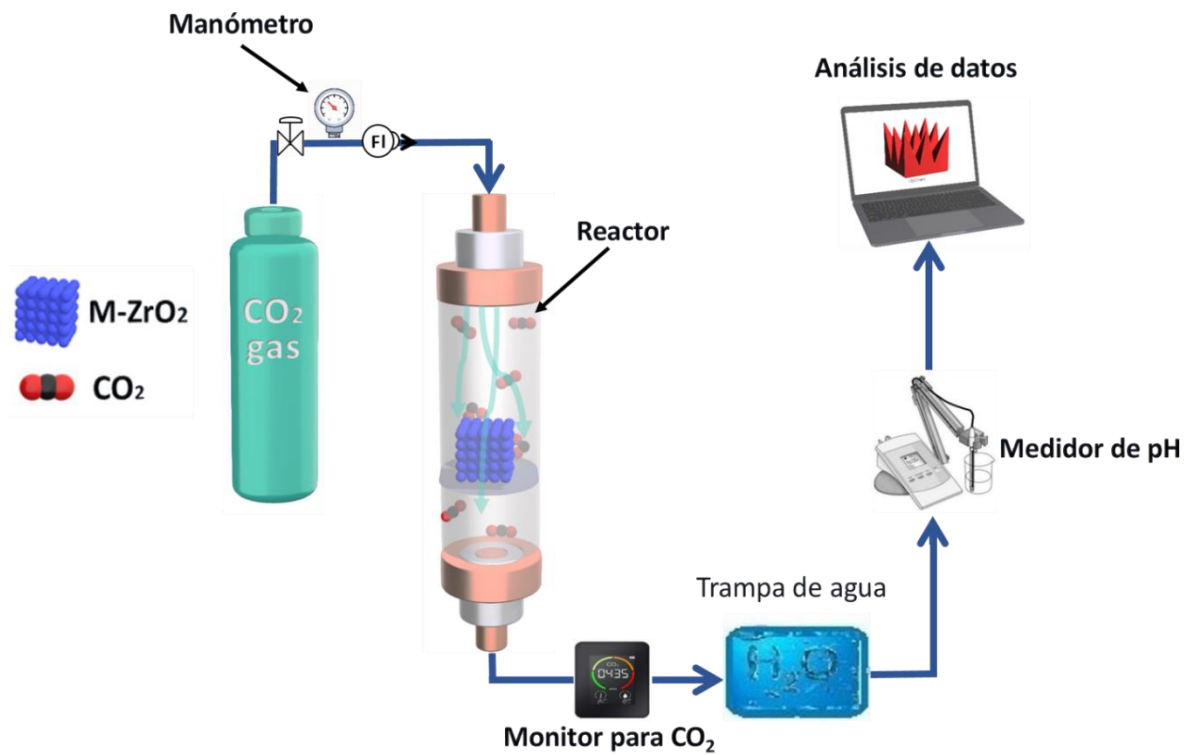
**Figura 42.** Esquema del proceso de detección de CO<sub>2</sub> de los sistemas M-ZrO<sub>2</sub>

## 6.5 Estudios de adsorción de CO<sub>2</sub>

Mediante la implementación de un reactor a escala, fue posible la captura de CO<sub>2</sub>; en donde se hizo circular una corriente de gas de CO<sub>2</sub> (Grado industrial, Infra); el material seleccionado para el reactor fue acero inoxidable AISI 316 al cual se adaptaron conectores a los extremos para circular el CO<sub>2</sub> gaseoso sobre el material híbrido nanoparticulado que se colocó en el centro del reactor propiciando la adsorción en la superficie las moléculas del gas como se muestra en la **Figura 43**. De igual manera en la **Tabla 6** se muestran las condiciones de operación del reactor.

**Tabla 6.** Condiciones de operación del reactor.

Sistema	Conc. CO <sub>2</sub> (ppm)	Flujo Gas	Tiempo (min)	Temperatura
IL@ZnO	700	100 ml/min	10	25 °C
Li-ZrO <sub>2</sub>	700	100 ml/min	10	25 °C
Co-ZrO <sub>2</sub>	700	100 ml/min	10	25 °C
Mg-ZrO <sub>2</sub>	700	100 ml/min	10	25 °C



**Figura 43.** Esquema utilizado para la adsorción del CO<sub>2</sub> gaseoso en cada sistema.

## 6.6 Diseño de experimentos

Para optimizar las condiciones del reactor, se utilizó un diseño de experimentos de 2<sup>3</sup> factorial donde se proponen tres variables y la ecuación es la siguiente:

$$y = q_0 + q_A X_A + q_B X_B + q_C X_C$$

Donde: A= Dopantes/metales (ZnO, Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>) B= Flujo de CO<sub>2</sub>  
C= Temperatura

**Tabla 7.** Diseño de experimentos 2<sup>3</sup> factorial

Prueba	Corridas			Temperatura °C	Tiempo	Flujo Co <sub>2</sub>
1	1	2	3	-	-	-
2	1	2	3	+	-	-
3	1	2	3	-	+	-
4	1	2	3	+	+	-
5	1	2	3	-	-	+
6	1	2	3	+	-	+
7	1	2	3	-	+	+
8	1	2	3	+	+	+

### 6.7 Balance de materia

Para obtener la ecuación de diseño se utiliza la ecuación de continuidad que es esencialmente una formulación de la ley de la conservación de la materia para un determinado intervalo de tiempo. Sea el reactivo clave (*j*) se tiene que:

$$\left[ \begin{array}{c} \text{acumulación de } j \text{ en} \\ \text{el elemento de} \\ \text{volumen} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} j \text{ que entra al} \\ \text{elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{c} j \text{ que sale del} \\ \text{elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{c} j \text{ consumido} \\ \text{en la reacción} \\ \text{química} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} j \text{ generado} \\ \text{en la reacción} \\ \text{química} \end{array} \right]$$

De esta forma el balance global sería:

$$\sum_{t=0} Mj = \sum_{t=f} Mj \dots\dots\dots (1)$$

En donde:

*Mj* = flujo másico

*t* = tiempo

Y de acuerdo a la composición del proceso se definirán las variables presentes para ser calculadas, por lo tanto, la ecuación queda:

$$\sum X_{i,j} M_j = \sum X_{i,j} M_j \dots\dots\dots (2)$$

En donde:

$M_j$  = flujo másico

$X$  = componente o variable

Para calcular las variables como flujo aplicado de CO<sub>2</sub> (FA) masa transferida (mT) y la eficiencia (E); se toman en cuenta las condiciones de operación del reactor como son: la concentración de CO<sub>2</sub> gaseoso, (conc. CO<sub>2</sub>) el tiempo ( $t$ ) el flujo de gas de entrada (Fge) y salida (Fgs) el volumen del reactor (V) y la concentración del reactivo limitante (Cr).

$$FA = \frac{[Conc. CO_2][t][Cr]}{V} \dots\dots\dots (3)$$

$$mT = \frac{[Fge - Fgs][t]}{V} \dots\dots\dots (4)$$

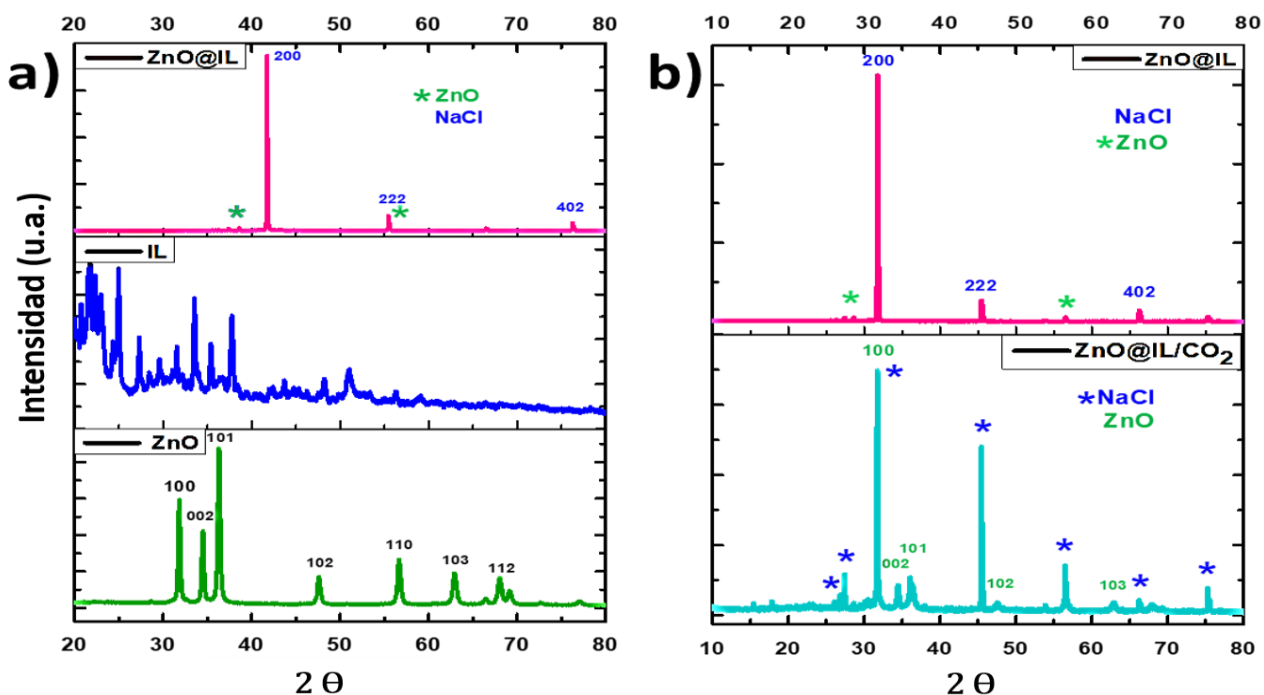
$$E = \frac{[Fge - Fgs]}{Fge} \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

# 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 7.1 Difracción de rayos X, XRD (Sistema IL@ZnO)

Se registró difracción de rayos X (**Figura 44a**) los resultados muestran que ZnO se presenta como una estructura wurtzita con la fase cristalina hexagonal correspondiente a JCPDS 50664 con el grupo espacial P63mc. Los picos cristalinos característicos aparecieron en  $2\theta$  fueron: 31,86[100], 34,3 [002], 37,1[101], 47,3 [102] y 56,5 [110]; los parámetros cristalinicos fueron:  $a = 3,25 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,21 \text{ \AA}$ .

El difractograma indica la presencia de cristales de NaCl en la muestra IL con estructura cúbica que representada con el JCPDS (No. 050628), para los cuales los picos aparecen en  $2\theta$ : 27,3 [111], 31,69[200], 55,6 [222], 45,41 [220], 56[222], [66.400], [75.420]. Después de la prueba de adsorción de  $\text{CO}_2$  en IL@ZnO, no se observó ningún cambio en la estructura cristalina (**Figura 44b**) indicando que no hay alteración de los planos cristalinicos ya que el  $\text{CO}_2$  está ocupando los poros de IL@ZnO.



**Figura 44.** DRX: a) IL@ZnO, IL y ZnO; b) adsorción de  $\text{CO}_2$ , antes IL@ZnO después IL@ZnO / $\text{CO}_2$

Después de analizar los datos obtenidos por difracción de rayos X, se observó que IL@ZnO posee una buena estabilidad termodinámica lo que es consistente de acuerdo con reportes publicados de algunos líquidos iónicos que se muestran en la **Tabla 8**.

**Tabla 8.** Estabilidad cristalina de algunos líquidos iónicos

No	Líquido iónico	Fase cristalina	Plana	2θ	Ref.
1	IL@ZnO	Wurtzite/cubic	100/200	31.8	Éste trabajo
2	[bmim][Ac]	HKUST-1	222	11.5	172
3	[Bmim][Ac]@ZIF	ZIF-8	100	7.4	173
4	AC-IL1	Amorphous	-	-	174
5	Zeolite	[NH <sub>3</sub> e-mim][BF <sub>4</sub> ]	111	6.1	175

**Nota:** [bmim][Ac]= 1-Butyl-3-methylimidazolium acetate; [Bmim][Ac]@ZIF = 1-n-butyl-3-methylimidazolium zeolite imidazolate framework; AC-IL1= carbón activado-ChCl<sub>2</sub>.mZnCl<sub>2</sub>; [NH<sub>3</sub>e-mim][BF<sub>4</sub>]= Aminoethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate.

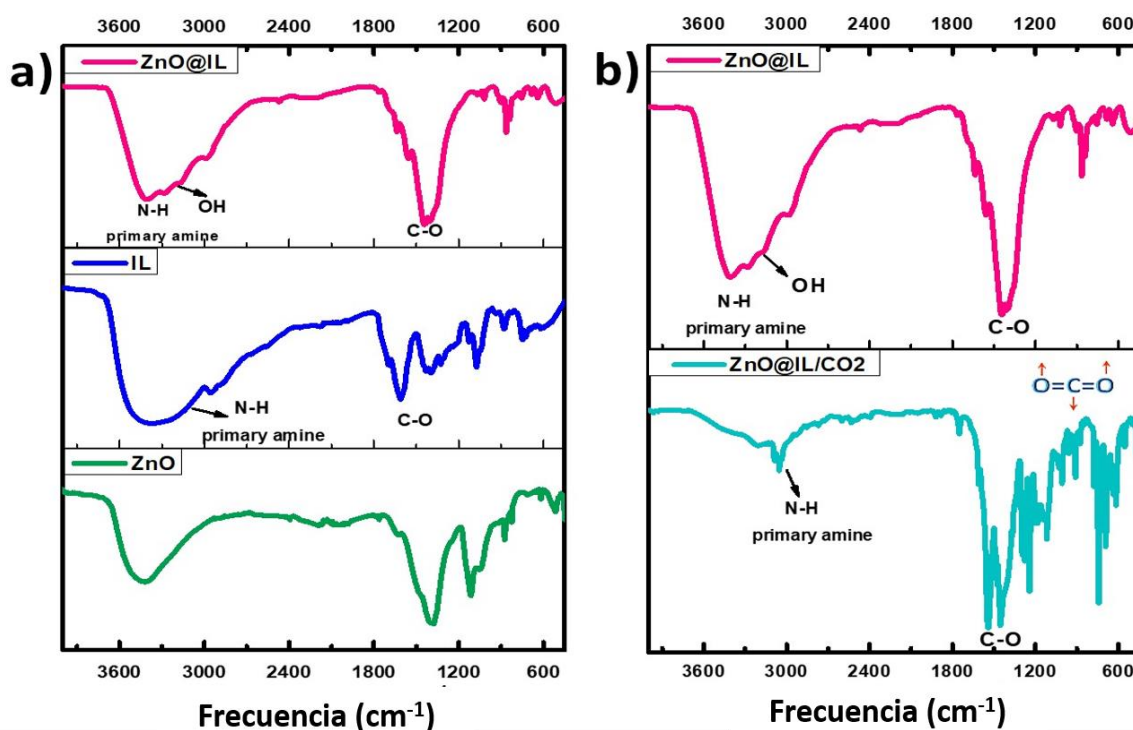
## 7.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (*Sistema IL@ZnO*)

Se utilizaron espectros infrarrojos de transformada de Fourier (FTIR) para analizar la adsorción de CO<sub>2</sub> en IL, ZnO e IL@ZnO (**Figura 45**). Después de analizar los resultados de FT-IR, se determinó que cuando se agregaron los NPs de ZnO, no se observó el cambio significativo alguno, mostrando que las NPs de ZnO fueron estabilizadas por el líquido iónico de benzimidazol como se aprecia en la figura 54a. En los espectros, se detectó una frecuencia de vibración a 1600 cm<sup>-1</sup> correspondiente al grupo carboxílico de IL. Los datos espectrales IR del presente trabajo se compararon con los parámetros publicados de diferentes líquidos iónicos (**Tabla 9**), indicando la formación de carbonatos o carbamatos a partir de especies de CO<sub>2</sub>. Lo que permitió corroborar las especies presentes en el material.

**Tabla 9.** Reportes de especies formadas después de la adsorción de CO<sub>2</sub>.

No	Líquido iónico	Nuevas especies	Frecuencia cm <sup>-1</sup>	Ref.
1	IL@ZnO	C–O <a href="#">stretching</a>	600-1500	Éste trabajo
2	IL 3	carbonato	1722	176
3	[bmim][ARG]	Carbamato	3000-3500	177
4	EMIM NTf <sub>2</sub>	C–O <a href="#">stretching</a>	2350	178
5	[DMEDAH] [Im]	Carbamato	1679	179

Por otra parte se observó que cuando las NPs de IL@ZnO fueron tratadas con CO<sub>2</sub>, hay un cambio considerable en los picos entre 1700 y 600 cm<sup>-1</sup>, entre ZnO e IL@ZnO. La generación de carga sobre la molécula de CO<sub>2</sub> cambia la geometría lineal a estructura angular, y facilita su adsorción en IL@ZnO. Por lo tanto, hay un cambio en las vibraciones de estiramiento entre 1700 cm<sup>-1</sup> y 600 cm<sup>-1</sup> debido al cambio estructural por la captura de CO<sub>2</sub>. Las señales pertenecientes a las vibraciones de flexión también se observaron a 680 y 607 cm<sup>-1</sup> para IL@ZnO /CO<sub>2</sub> (Fig. 54b), indicando la captura de CO<sub>2</sub> por IL@ZnO debido al cambio de su momento dipolar. La formación de carbamatos o carbonatos es causada por la interacción de los iones IL con el CO<sub>2</sub> tal como aparece a 1290 cm<sup>-1</sup> o 1310 cm<sup>-1</sup>. El pico a 1390 cm<sup>-1</sup> está se asigna a la vibración de estiramiento C-OH, que se originó en el grupo carboxílico. La señal de adsorción a 575,9 cm<sup>-1</sup> corresponde a las vibraciones de estiramiento Zn-O. Los picos de alrededor de 2965 cm<sup>-1</sup> y 3445 cm<sup>-1</sup> para IL y IL@ZnO se atribuyen a la vibración de estiramiento del grupo OH.

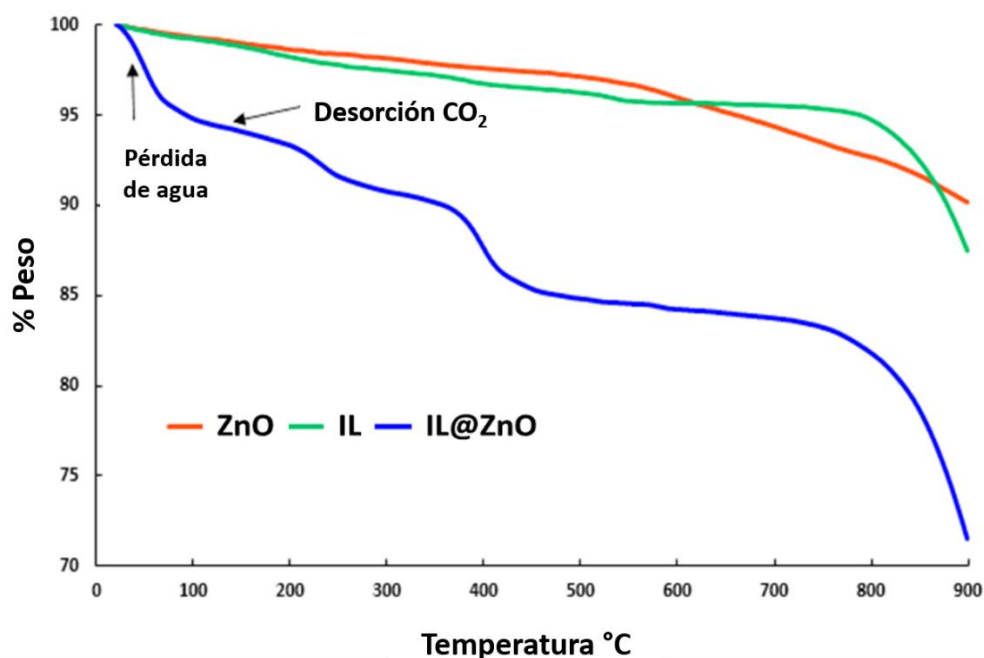


**Figura 45.** Espectros de FTIR a) IL, ZnO y IL@ZnO, b) IL@ZnO y IL@ZnO/CO<sub>2</sub>



### 7.3 Análisis Termogravimétrico (Sistema IL@ZnO)

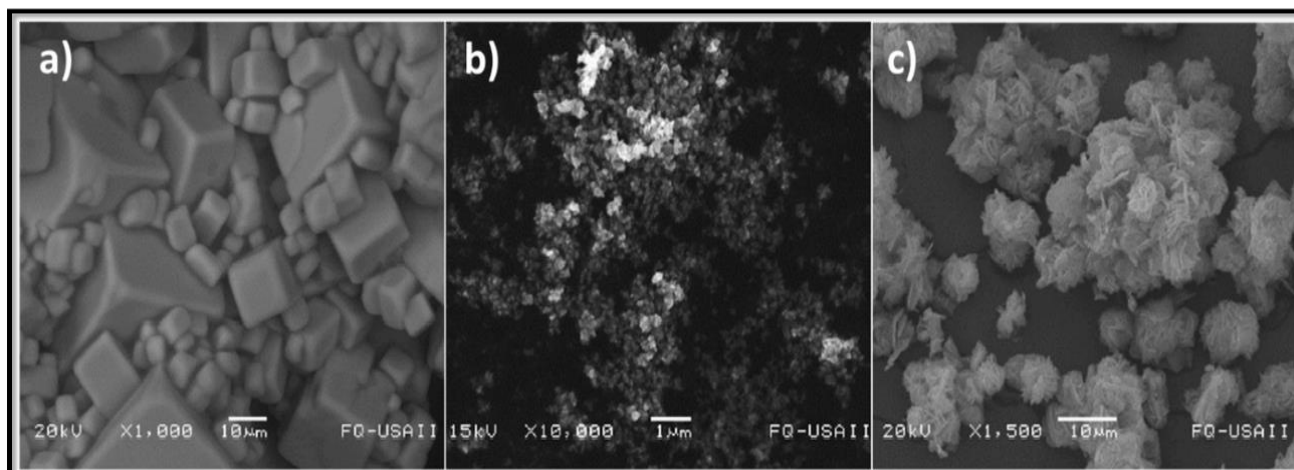
La estabilidad térmica de todas las muestras se estudió mediante análisis termogravimétrico (ATG) en atmósfera N<sub>2</sub> (**Figura 46**), y se observó como IL@ZnO/CO<sub>2</sub> presenta una pérdida de peso de ~ 4% entre la temperatura ambiente y 100 °C, lo cual se atribuye a la evaporación de moléculas de agua o disolventes residuales. Además, una pérdida de peso de alrededor del 3% entre 120-250 °C se asoció con la desorción de algunas moléculas de CO<sub>2</sub>. Mientras que para IL@ZnO, la pérdida total de peso fue de ~23% manteniendo la estabilidad térmica, aunque este líquido iónico posee temperaturas de descomposición térmica más altas que se pueden observar como una pérdida de peso entre 340 -370 °C; la pérdida de peso por encima de 450 °C se debió a la cristalización de NPs de ZnO. Respecto a la estabilidad térmica no se observó algún cambio significativo cuando se agregaron NPs ZnO al líquido iónico, lo que sugiere que la coordinación de IL a ZnO no se vio afectada, esto se observó alrededor de los 450 y 800 °C.



**Figura 46.** Termograma de las muestras IL, ZnO y IL@ZnO

#### 7.4 Microscopía Electrónica de Barrido (Sistema IL@ZnO)

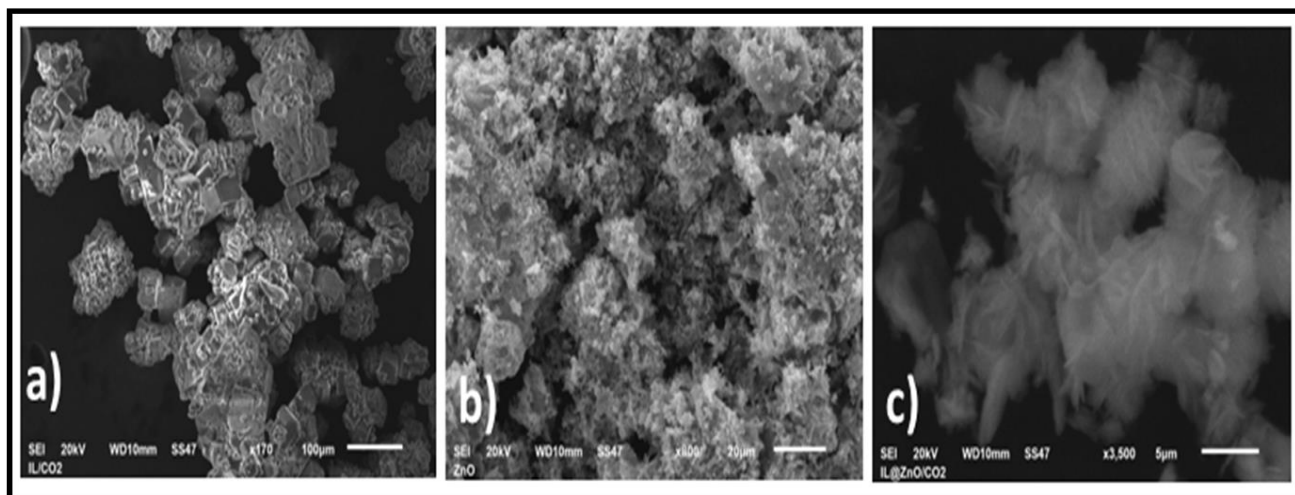
El cambio morfológico de todas las muestras se estudió después del tratamiento del CO<sub>2</sub> y los resultados se presentan en la **Figura 47**. La morfología cúbica se presenta uniformemente para la muestra de IL (Fig. 47a) con un tamaño de grano más pequeño de aproximadamente 5.5 nm. No hay morfología bien definida con homogeneidad para ZnO (Fig. 47b). En contraste, IL@ZnO (Fig. 47c) presentó una composición de nanopartículas regulares con morfología de pequeños grupos de nano-barras que crecieron en forma radial. Además, existe una clara fase blanquecina perteneciente al ZnO, exhibiendo una estructura mesoporosa que favorece la captura del CO<sub>2</sub>. La capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> se incrementó significativamente después de aumentar la porosidad de los líquidos iónicos recubiertos con NPs de ZnO. Esto significa que hay un aumento en los sitios activos para la adsorción de CO<sub>2</sub>.



**Figura 47.** Imágenes de MEB antes de las pruebas de adsorción a) ILNaCl, b) ZnO, c) IL@ZnO

En la **Figura 48** se presenta el análisis de las muestras después de los estudios de adsorción de CO<sub>2</sub>, aunque no hubo cambios morfológicos significativos en ninguna de las tres muestras, IL (Fig. 48a) presenta la misma fase homogénea antes y después de la adsorción de CO<sub>2</sub> que indica la alta estabilidad del material (Fig. 48b) y las NPs de ZnO exhiben morfología similar con pequeños cúmulos antes de la prueba de la adsorción del CO<sub>2</sub>. De acuerdo con los resultados de difracción de rayos X que indican la presencia de dos estructuras cristalinas antes y después de la adsorción de CO<sub>2</sub>,

consistentes con las imágenes de MEB (Fig. 48c, IL@ZnO NPs) ya que la morfología no experimenta cambios. Esto indica la existencia de un excelente equilibrio químico con una alta pureza de la muestra.



**Figura 48.** Imágenes de MEB después de las pruebas de adsorción a) IL.NaCl, b) ZnO, c) IL@ZnO

### 7.5 Análisis Elemental (*Sistema IL @ZnO*)

Con la espectroscopia de rayos X dispersiva de energía (EDS), se registró el mapeo elemental de las muestras y se recogieron los datos de composición elemental en la **Tabla 10** . Los resultados confirman la pureza de las muestras.

Los datos elementales de cada muestra coincidieron con el patrón DRX. Como se puede ver, la composición elemental de cada muestra varía muy poco para los NPs de IL y ZnO antes y después de las pruebas de adsorción de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, se observó una variación significativa en el porcentaje de carbono (hasta 75%) en la composición elemental de la muestra IL@ZnO, confirmando la captura de moléculas del gas contaminante. El análisis sugiere que el CO<sub>2</sub> difundido en los poros de IL@ZnO muestra una mayor captura de CO<sub>2</sub> en comparación con NPs IL o ZnO.

**Tabla 10.** Recolección de datos de análisis elemental

Antes de las pruebas de adsorción de CO <sub>2</sub>									
Element	IL			ZnO			IL@ZnO		
	Atomic%	Weight %	$\sigma$	Atomic %	Weight %	$\sigma$	Atomic %	Weight %	$\sigma$
C							42.25	65.26	$\pm 2.6$
N				70.5	37.05	$\pm 2.9$	58.04	35.24	$\pm 2.6$
O									
Na	50.25	39.58	$\pm 1.05$						
Cl	49.7	60.42	$\pm 1.01$				0.04	0.605	$\pm 2.6$
Zn				29.48	62.95	$\pm 2.6$	19.93	50.27	$\pm 6.7$

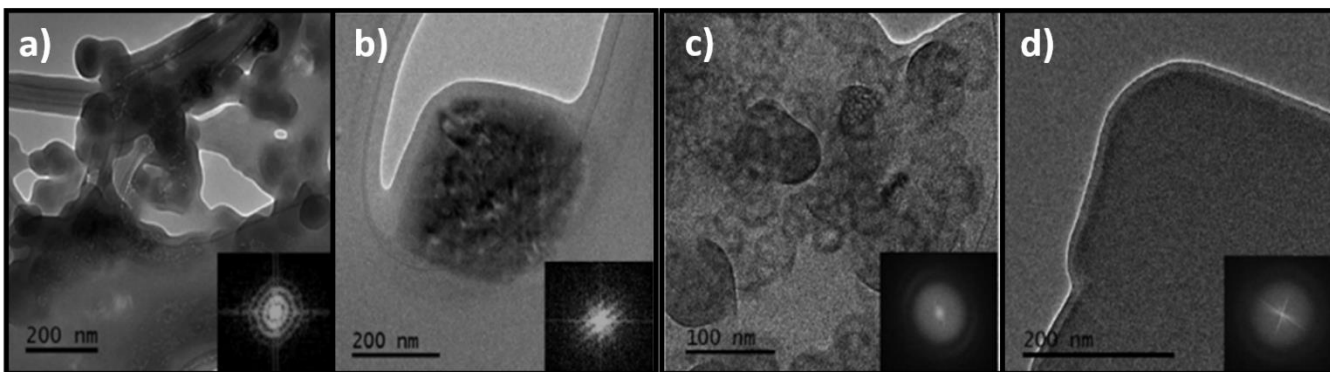
  

Después de las pruebas de adsorción de CO <sub>2</sub>									
Element	IL/CO <sub>2</sub>			ZnO/CO <sub>2</sub>			IL@ZnO/CO <sub>2</sub>		
	Atomic%	Weight %	$\sigma$	Atomic %	Weight %	$\sigma$	Atomic %	Weight %	$\sigma$
C				76.19	59.75	$\pm 0.14$	75.18	60.62	$\pm 3.12$
N									
O				19.03	19.93	$\pm 2.6$	20.96	22.64	$\pm 4.85$
Na	53.53	42.77	$\pm 2.1$						
Cl	46.48	57.23	$\pm 2.1$		61.3	$\pm 9$	.055	0.13	$\pm 0.09$
Zn				4.77	20.31	$\pm 2.7$	3.8	16.6	$\pm 0.9$

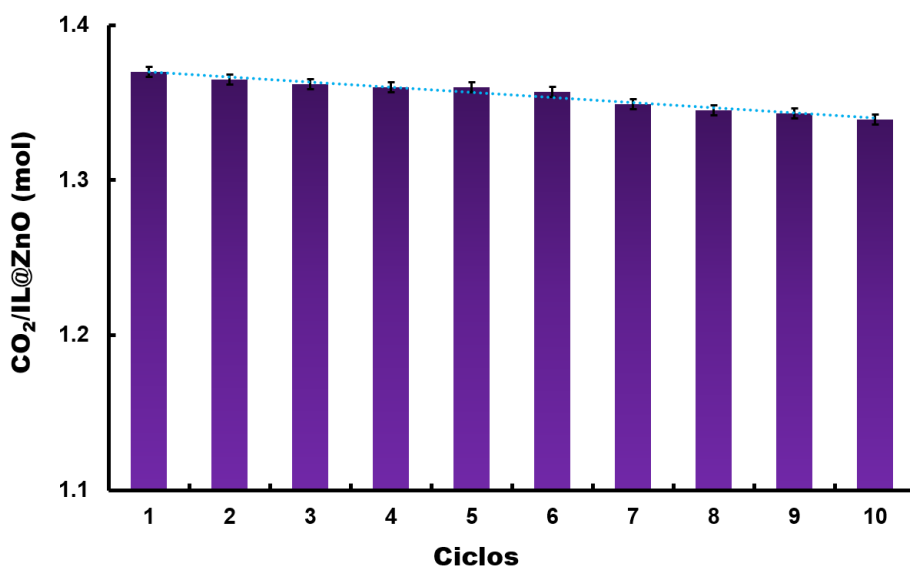
### 7.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (Sistema IL@ZnO)

Las imágenes microscópicas de transmisión electrónica obtenidas (**Figura 49**) indican que las muestras se presentan en naturaleza policristalina, y el tamaño de las partículas determinado como: 50 nm (IL), 20 nm (ZnO) y 30 nm (IL@ZnO). Las imágenes MET homogéneas se obtuvieron para IL (Fig. 49a), mientras que para ZnO se observó la agregación de partículas (Fig. 49b), pero se presentan en una estructura cristalina bien definida debido a su alta pureza. Para IL@ZnO (Fig. 49c), la

aparición de anillos concéntricos en la muestra sugiere que se presenta en una naturaleza policristalina. Incluso después de la captura de CO<sub>2</sub>, el material conserva su carácter policristalino (Fig. 49b), pero el tamaño de ZnO@IL/CO<sub>2</sub> ha aumentado a 500 nm, probablemente, debido a la captura de CO<sub>2</sub> que ocurre a alta temperatura. La adsorción de CO<sub>2</sub> por IL@ZnO se estudió en varios ciclos después de recuperar las muestras para la reutilización de la captura de CO<sub>2</sub>. Después de analizar los datos, se ha visto que los resultados son reproducibles con una pequeña variación, lo que sugiere que la muestra IL@ZnO puede ser reutilizada para la captura de CO<sub>2</sub>, y puede ser reciclada varias veces, manteniendo su eficiencia estable como lo indica la **Figura 50**.



**Figura 49.** Análisis de MET a) IL, b) ZnO, c) IL@ZnO, d) IL@ZnO/CO<sub>2</sub>.



**Figura 50.** Ciclos de adsorción a los que fue sometida la muestra IL@ZnO

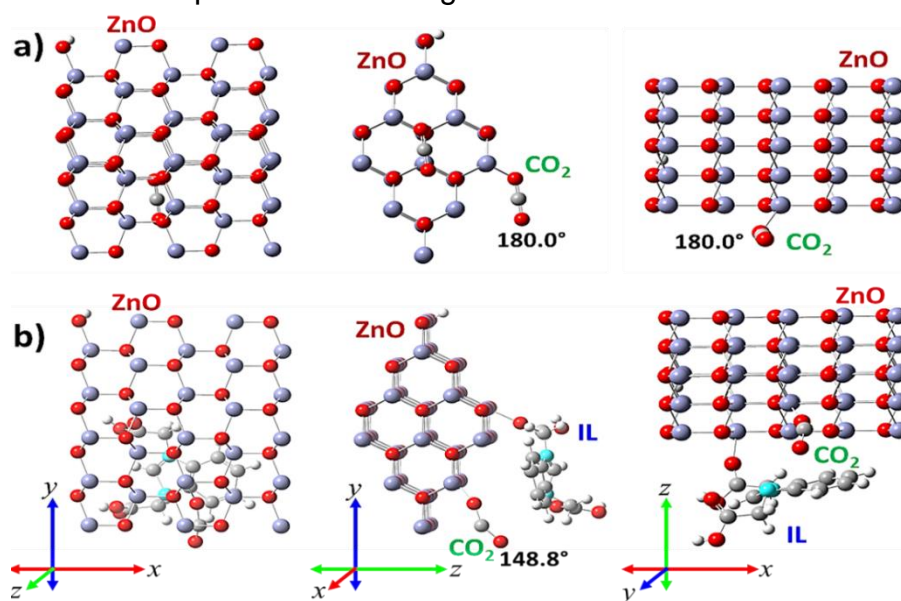
Los resultados actuales fueron comparados con estudios reportados como se muestra en la **Tabla 11** que indica consistencia con las observaciones publicadas. Las isotermas correspondientes a IL@ZnO se pueden consultar en el **Apéndice B**.

**Tabla 11.** Datos notificados para la captura de CO<sub>2</sub> por líquidos iónicos.

No	Líquido Iónico	Temp. [°C]	Tiempo [horas]	Capacidad de adsorción (mol CO <sub>2</sub> /mol IL)	Referencia
1	IL@ZnO	25	1.0	1.37	Éste trabajo
2	IL 3	25	2.0	1.58	176
3	[P666(14)][GLY]	25	12.0	1.26	178
4	HZSM-5	96	9.0	1.94	179
5	[bmim][LYS]	25	36.0	0.48	177

### 7.7 Análisis DFT de CO<sub>2</sub> con IL@ZnO (Sistema IL@ZnO)

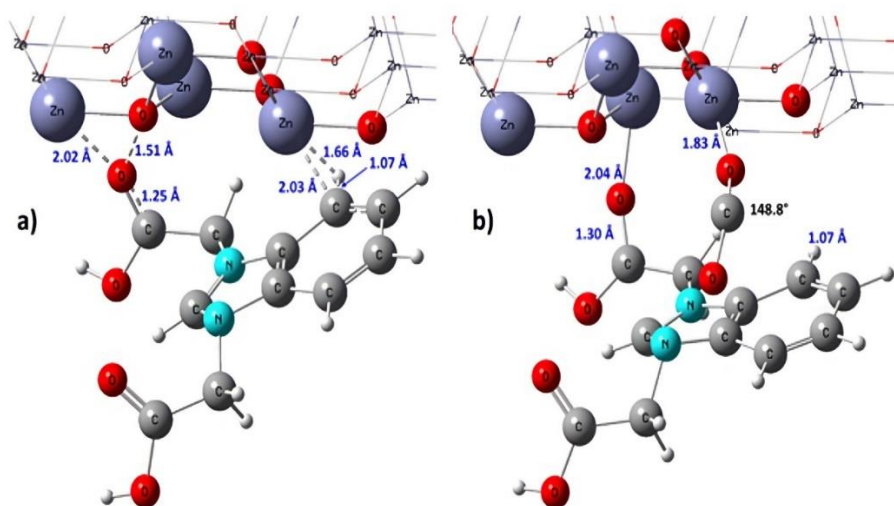
La matriz ZnO como estructura de wurtzita se construyó computacionalmente, y se optimizó después de considerar la dimensión de 10.4 x 13.07 x 6.46 Å y V = 878.1 Å<sup>3</sup>. Los datos obtenidos concuerdan con los estudios DFT publicados<sup>180</sup>. Como se observa en la **Figura 51**, el ZnO desnudo podría atraer moléculas de CO<sub>2</sub> a través de una fuerza electrostática que induce su carga negativa de Mulliken (O en la superficie de ZnO) con el C positivo (dióxido de carbono); sin embargo, la interacción es tan débil y no tiene suficiente fuerza para modificar la geometría lineal del CO<sub>2</sub>.



**Figura 51.** Geometrías optimizadas para DFT: a) ZnO desnudo y b) IL@ZnO híbrido al interactuar con CO<sub>2</sub> gaseoso.

La captura de CO<sub>2</sub> puede ser posible colocando el CO<sub>2</sub> en la cavidad del ZnO sin alterar el plano cristalino. En contraste, para IL@ZnO, la captura de moléculas de CO<sub>2</sub> se observó a través de la formación de un enlace covalente entre Zn y O bajo la influencia de líquido iónico; por lo tanto, hay un cambio considerable en la geometría lineal del CO<sub>2</sub> (180°→148°) para convertirse en una molécula de flexión. En última instancia, se desencadena una mayor interacción con el oxígeno en el aire para formar derivados carbonatados.

Esto significa que la adición de IL a base de benzimidazol a ZnO modifica la densidad electrónica local, provocando las interacciones electrostáticas entre CO<sub>2</sub> e IL@ZnO<sup>181</sup>. En los estudios optimizados (**Figura 52**), se observó la presencia de dos interacciones principales: (i) el grupo carboxílico de IL se une eficientemente con los átomos de Zn y O a través de la fuerza electrostática, es decir, en el átomo de Zn existe una geometría tetragonal distorsionada, que actúa como un disipador de electrones para permitir su interacción con IL; (ii) para IL@ZnO, donde IL se presenta elogiadamente en ZnO NPs, apoya la interacción a través de su sistema aromático con el centro de Zn, lo que significa que los protones sueltos dentro del anillo aromático podrían ser atraídos por átomos masivos de Zn.



**Figura 52.** Adsorción de CO<sub>2</sub>: a) ZnO y b) matriz híbrida de IL@ZnO

## 7.8 Difracción de rayos X, XRD (Sistemas M-ZrO<sub>2</sub>)

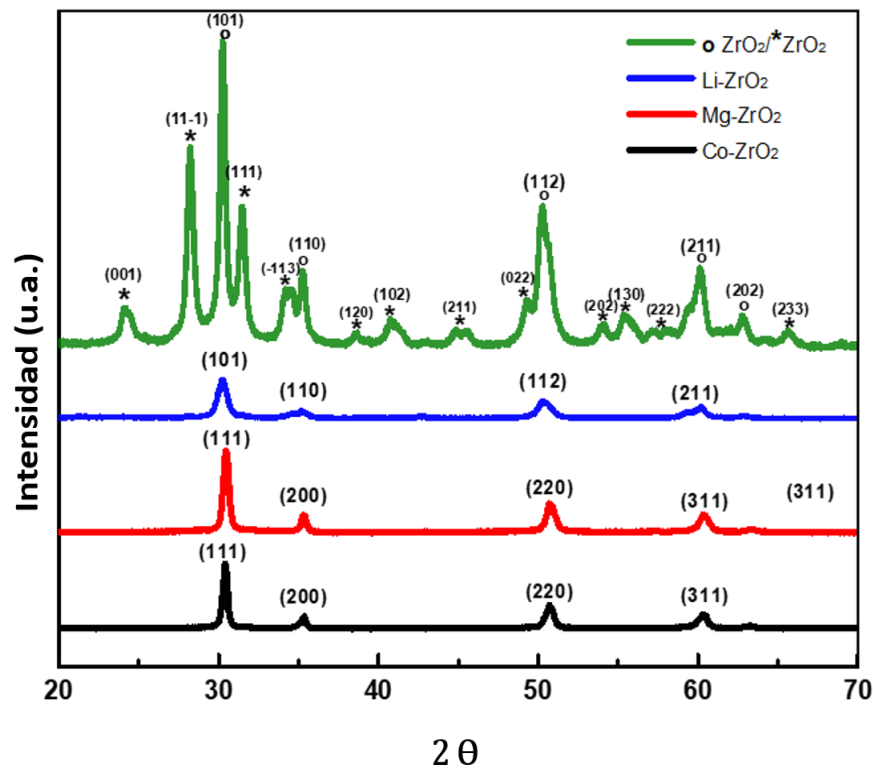
Se analizó el patrón de difracción de las muestras de NPs de ZrO<sub>2</sub>, y los resultados muestran que el ZrO<sub>2</sub> se presenta en dos fases cristalinas tales como estructuras monoclinicas y tetragonales (**Figura 53**). El JCPDS No.230- 0545 permitió identificar la estructura cristalina monoclinica con los picos característicos observados en 2 $\theta$ : 24.12, 28.21, 31.46, 34.20, 55.46 y 65.66, correspondientes a los planos cristalinos (001), (11-1) (111) (-113) (130) y (233) respectivamente, los datos anteriores coinciden con un grupo espacial de P21/c. Para la fase cristalina tetragonal-ZrO<sub>2</sub>, las señales de difractograma que aparecieron en 2 $\theta$  son 30,22, 35,27, 0,27 y 60,17, asignando los respectivos planos cristalinos a (101) (110) (112) y (211) con el grupo espacial de P42/nmc correspondiente con el JCPDS No. 152-5707. La proporción de las fases de ZrO<sub>2</sub> fue del 61% para la geometría monoclinica y 38,9% para la tetragonal.

Sin embargo, a diferencia de lo anterior, después de analizar los datos registrados para M-ZrO<sub>2</sub> (M= Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>) revela que las muestras presentan una sola fase cristalina como Li-ZrO<sub>2</sub> con estructura tetragonal y sus valores en 2 $\theta$  son los siguientes: 30.23° (101), 35.22; (110), 42,94° (012), 50,40° (112), 59,23° (013), 60,22° (211), y 60,87° (202), coincidiendo con JCPDS No. 152-5707. Del mismo modo, MgZrO<sub>2</sub> se presenta una estructura cúbica monofásica que tiene un grupo espacial de Fm-3m, consistente con JCPDS 154-1556, y los datos de la fase cristalina son 30.453° (111), 35.34° (200), 50.78° (202), 60.38° (311) y 63.35; (222). Como se observó anteriormente, en el sistema CoZrO<sub>2</sub> también existe una sola fase cristalina de estructura cúbica con el grupo espacial Fm-3m, y detectó las señales características en 30.39° (111), 35.32° (200), 50.69° (202), 60.40° (311) y 63.23° (222), de acuerdo con JCPDS 152-1754. Esto significa que hay un efecto de dopaje en el material raíz de ZrO<sub>2</sub> donde dos fases (61% monoclinico y 38,9% tetragonal se transformaron en monofásico como tetragonal para LiZrO<sub>2</sub> y la estructura cúbica para los sistemas MgZrO<sub>2</sub> y CoZrO<sub>2</sub>, desapareciendo completamente la estructura monoclinica. Para el sistema MgZrO<sub>2</sub>, se observó un ensanchamiento de las señales en ángulos mayores; y notablemente, para LiZrO<sub>2</sub>, también se observó el ensanchamiento de los picos en los 50,7° y 60,20° con una disminución significativa en la intensidad. Además, la intensidad de las señales se varía atribuyendo al dopaje de cationes (M = Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>) en MZrO<sub>2</sub> pues la



diferencia en el radio iónico modifica la red cristalina reflejando en las intensidades. De hecho, la intensidad del plano (311) que corresponde a la cristalinidad de la muestra se ha incrementado si  $ZrO_2$  se dopa con  $Co^{3+}$ , además presenta un desplazamiento a un ángulo mayor para el sistema  $CoZrO_2$ ; por otra parte, la naturaleza del pico (311) ha cambiado debido a la existencia de un nuevo átomo en la red. Interesantemente, la mezcla de fases monoclinicas y tetragonales se detectó para  $ZrO_2$ , y cambió a cúbica después del dopaje con iones de cobalto, lo que sugiere que los iones Co podrían haber influido en la fase cristalina; además, en comparación con  $ZrO_2$  puro, se observó un cambio de ángulo más bajo para  $Co-ZrO_2$ , que ilustra que los iones de cobalto podrían haberse insertado en la red del huésped debido a los radios iónicos inferiores de Co (0.65 Å) en comparación con la de Zr (0,72 Å).

También, se obtuvo un tamaño cristalino más pequeño (7.59 nm) para  $CoZrO_2$  en comparación con el observado (8.68 nm) para la muestra de  $ZrO_2$ , esperando que la generación de vacíos de oxígeno en los niveles límite de grano probablemente en la superficie. Con el empleo de la fórmula de Scherer después de considerar la mitad de ancho máximo (FWHM) de los picos, los tamaños cristalinos promedio también se



**Figura 53.** Patrón de difracción de  $M-ZrO_2$  ( $M= Li^+, Mg^{2+}, Co^{3+}$ ).

determinaron para Li-ZrO<sub>2</sub>, 8.59 nm y Mg-ZrO<sub>2</sub> con 8.65 nm. Para comparar las fases cristalinas que dieron lugar al método de preparación, los parámetros cristalinos se recogieron de la literatura y mostraron cómo el método de preparación influye en la fase cristalina.

Es importante mencionar que las modificaciones en la red son comunes. En la **Tabla 12**, se han recopilado algunos datos para explicar que el cambio de estructura cristalina se debe en parte al método de síntesis, así como a la naturaleza de los dopantes utilizados.

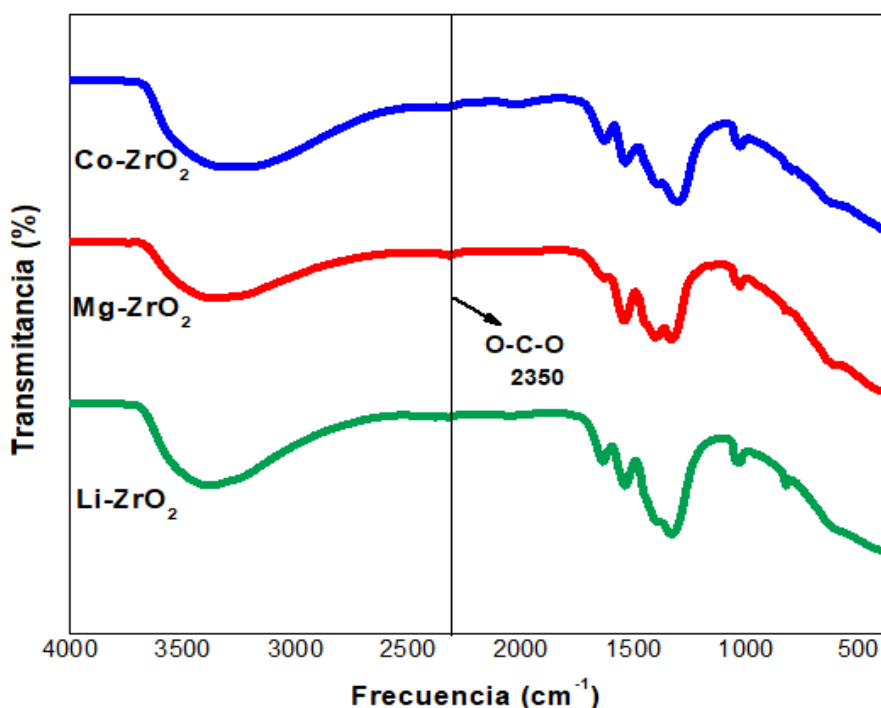
**Tabla 12.** Efecto de los dopantes en los sistemas M-ZrO<sub>2</sub>

Método de síntesis	%	Sistema	Estructura cristalina	Plano	2θ	Ref.
Hydrothermal	--	ZrO <sub>2</sub>	tetragonal	111	30.4°	182
Sol-gel	--	ZrO <sub>2</sub>	tetragonal	101	30.0°	183
			monoclínica	111	31.0°	
Green synthesis	--	ZrO <sub>2</sub>	tetragonal	101	30.5	183
			monoclínica	111	31.6	
Atomic layer deposition	3.3%	ZrO <sub>2</sub> /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	cubica	111	30.3°	184
Hydrothermal	2%	Co(l) ZrO <sub>2</sub>	monoclínica	111	28.6°	185
Washcoating	10.1 %	Co(l) ZrO <sub>2</sub> -M	monoclínica	111	28.4°	186
Lignin oxidation	10 %	Co/ZrO <sub>2</sub>	tetragonal	101	29.0°	187
Molten lithium	110%	Black ZrO <sub>2</sub>	monoclínica	-111	28.2°	188
Solid-state reaction	2%	Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	tetragonal	101	30.0°	189
Solid-state reaction	5%	Li <sub>6</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	monoclínica	111	28.0°	190
Electron beam evaporation	5%	Mg:ZrO <sub>2</sub>	tetragonal	101	30.0°	191
Powder metallurgy	5%	Mg-ZrO <sub>2</sub>	tetragonal	101	30.0°	192
Field assisted sintering	1%	MgO-ZrO <sub>2</sub>	cúbica	111	30.5°	193

## 7.9 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (Sistemas M-ZrO<sub>2</sub>)

Los espectros infrarrojos (IR) permitieron identificar los máximos de absorbancia asociados con diferentes modos de vibración de la molécula de CO<sub>2</sub>. Es importante recordar los cuatro modos vibracionales teóricamente posibles, los cuales se presentan de acuerdo a las modificaciones en su momento polar que puede ser inducido de manera estratégica.

La molécula de CO<sub>2</sub> es una molécula lineal, con consecuentemente cuatro modos vibracionales, el estiramiento simétrico (st), el anti simétrico o asimétrico (as) y dos modos vibratorios de flexión<sup>194</sup>. Durante simétrico estiramiento, ambos átomos de oxígeno de la molécula se estiran / comprimen al mismo tiempo, sin causar cambios en el dipolo neto esto significa que en la vibración de estiramiento simétrico la molécula no absorbe la radiación IR, mientras que las vibraciones antisimétricas y de flexión de la molécula muestran fuertes máximos de absorbancia. Lo que nos lleva a la interpretación de los espectros IR realizados a los sistemas M-ZrO<sub>2</sub> (**Figura 54. Espectros infrarrojo de los sistemas M-ZrO<sub>2</sub>**) en los cuales se han identificados las señales que pertenecen a la molécula de CO<sub>2</sub> en modo antisimétrica

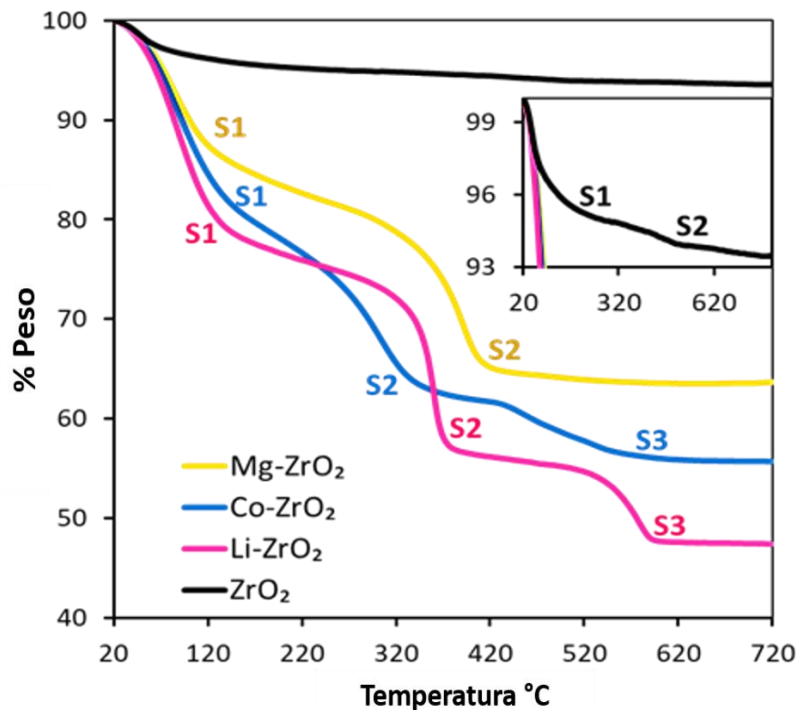


**Figura 54.** Espectros infrarrojo de los sistemas M-ZrO<sub>2</sub>

y de flexión, la primera a  $2350\text{ cm}^{-1}$  y la segunda a  $667\text{ cm}^{-1}$ . Este comportamiento fue observable en los tres sistemas.

### 7.10 Análisis Termogravimétrico (Sistemas M-ZrO<sub>2</sub>)

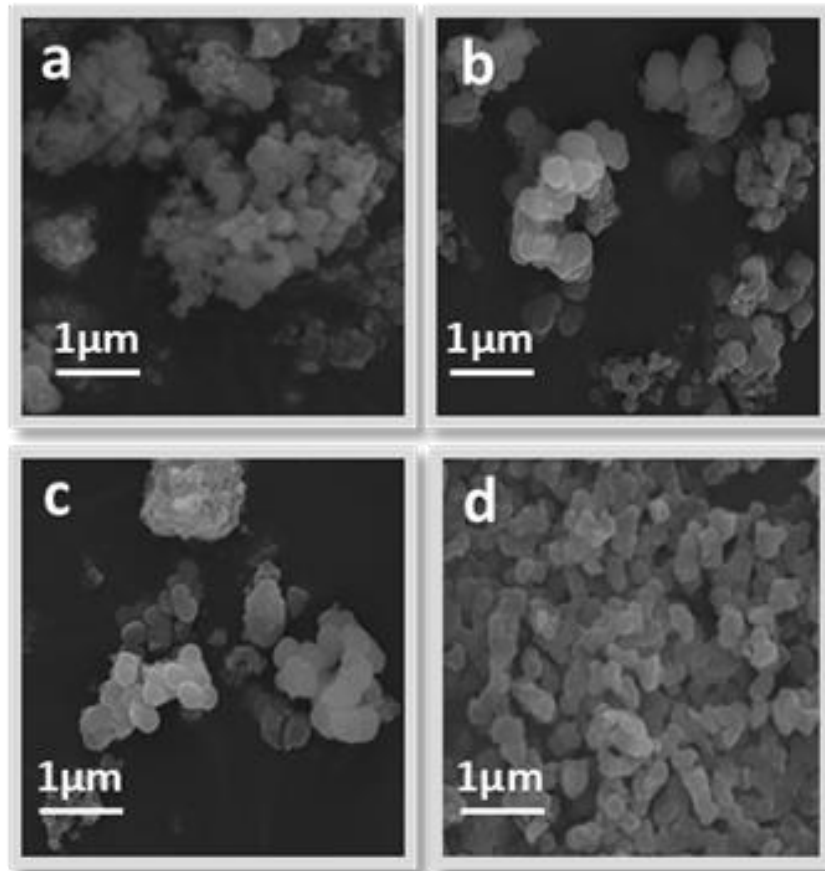
La estabilidad de las muestras se analizó mediante ATG, durante el análisis se controló el cambio de masa con respecto a la temperatura. El primer registro de cambio de masa se produjo alrededor de  $100^\circ\text{C}$  (3,9% de pérdida) para LiZrO<sub>2</sub>, ~85 para MgZrO<sub>2</sub>, 88-90 para CoZrO<sub>2</sub> esto se asocia principalmente a la evaporación de moléculas de agua. Por otra parte, dos señales aparecieron alrededor de  $100^\circ\text{C}$  y  $300^\circ\text{C}$  los que representan la desorción y descomposición de agua y nitratos, respectivamente. Esto significa que la desorción del agua ocurre rápidamente una vez que se inicia el incremento de temperatura y comienza a disminuir por encima de los  $200^\circ\text{C}$ . Además se observó la descomposición de nitratos del precursor de cobalto, ya que su señal característica se observó en  $475^\circ\text{C}$  y no hay ningún cambio significativo después de  $500^\circ\text{C}$ , lo que indica que LiZrO<sub>2</sub>, MgZrO<sub>2</sub> y CoZrO<sub>2</sub> son térmicamente estables (**Figura 55**).



**Figura 55.** Análisis termogravimétrico de las muestras.

### 7.11 Microscopía electrónica de Barrido (*Sistemas M-ZrO<sub>2</sub>*)

Se obtuvieron los análisis correspondientes a microscopía electrónica de barrido, **Figura 56**, (el equipo utilizado fue un JEOL JSM 5500 –LV) en donde se observó falta de homogeneidad en el material para la muestra de ZrO<sub>2</sub> (Figura 56a). De acuerdo con los resultados obtenidos con el equipo de E-SEM (FEI ESEM Quanta 200) se observó que en las muestras dopadas existe una homogeneidad en el tamaño de grano.



**Figura 56.** Micrografías de SEM de las NPs antes y después del dopaje con metales, a) ZrO<sub>2</sub>NPs; b) LiZrO<sub>2</sub>; c) MgZrO<sub>2</sub>; d) CoZrO<sub>2</sub>

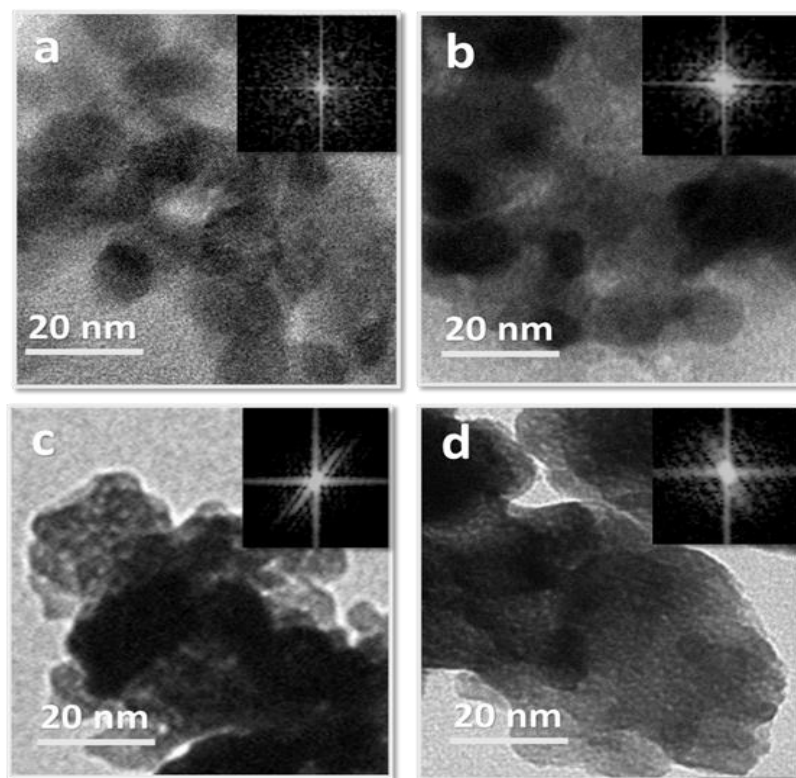
El análisis morfológico de MZrO<sub>2</sub> (M= Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>) se estudió a 20 kV, revelando que ZrO<sub>2</sub> presenta tamaño de grano de manera no homogénea, así como pequeños cúmulos de forma irregular lo que indica la existencia de dos fases cristalinas (monoclínica y tetragonal), lo cual es consistente con el análisis de XRD. En contraste, para LiZrO<sub>2</sub>, MgZrO<sub>2</sub> y CoZrO<sub>2</sub> las partículas se presentan homogéneamente, además

presentan una morfología esférica bien definida lo que sugiere que la presencia de dos fases cristalinas de  $ZrO_2$  adoptaron una sola fase cristalina.

### 7.12 Microscopía Electrónica de Transmisión (*Sistemas M-ZrO<sub>2</sub>*)

Para la muestra  $ZrO_2$  se realizó el estudio de microscopía electrónica de transmisión (**Figura 57**), en donde se obtuvo una imagen más clara y se observó que los granos presentan una morfología oval (figura 57a). Las imágenes obtenidas para  $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Co^{3+}$  muestran cúmulos del material. Por ejemplo; en la muestra  $LiZrO_2$  (fig. 57b) se pueden observar claramente aglutinamiento de pequeños cristales en forma esférica. Para el sistema  $MgZrO_2$  se aprecian cúmulos de grano a 20nm, como lo indica la figura 57c. Así mismo, la figura 57d correspondiente a la muestra  $CoZrO_2$  a un acercamiento de 20nm se observó la agregación de partículas.

El tamaño del cristal se calculó utilizando el software ImageJ 1.52v y los resultados se compilan en la **Tabla 13**.



**Figura 57.** Micrografías de TEM de las NPs antes y después del dopaje con metales a)  $ZrO_2$ NPs; b)  $LiZrO_2$ ; c)  $MgZrO_2$ ; d)  $CoZrO_2$

**Tabla 13.** Análisis del tamaño de las NPs de  $\text{LiZrO}_2$ ,  $\text{MgZrO}_2$  y  $\text{CoZrO}_2$

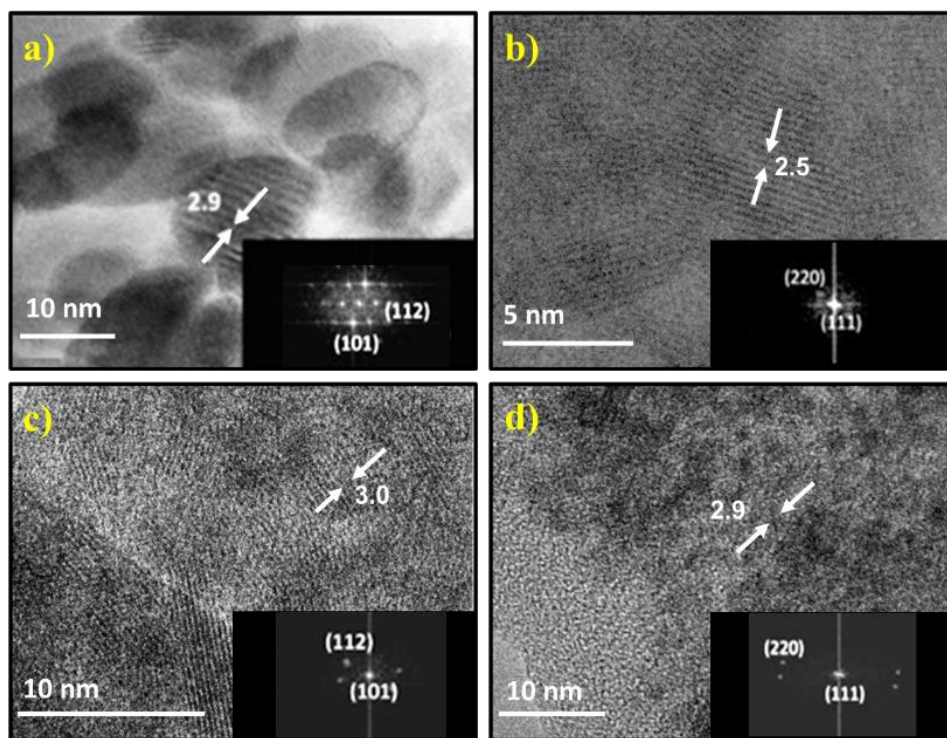
Sistema	Tamaño promedio cristal (nm)	Media	Desviación standard ( $\sigma$ )
$\text{ZrO}_2$	6.06	5.83	$\pm 0.265$
$\text{CoZrO}_2$	5.43	5.12	$\pm 0.268$
$\text{LiZrO}_2$	13.32	12.73	$\pm 0.697$
$\text{MgZrO}_2$	9.55	9.25	$\pm 0.375$

### 7.13 Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución (*Sistemas M-ZrO<sub>2</sub>*)

La **Figura 58** muestra los resultados de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (JEOL JEM 2010) se logró observar claramente nanocristales de forma regular y una distribución homogénea para  $\text{ZrO}_2$  (Figura 58a). La micrografía de alta resolución permitió realizar el análisis para identificar la estructura cristalina mediante el patrón de difracción de electrones para las muestras:  $\text{LiZrO}_2$  (Figura 58b),  $\text{MgZrO}_2$  (Figura 58c) y  $\text{CoZrO}_2$  (Figura 58d) que concuerdan de manera conveniente con difracción de rayos x.

El cambio en la estructura cristalina del sistema es causado por el tipo de catión presente ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , y  $\text{Co}^{3+}$ ).

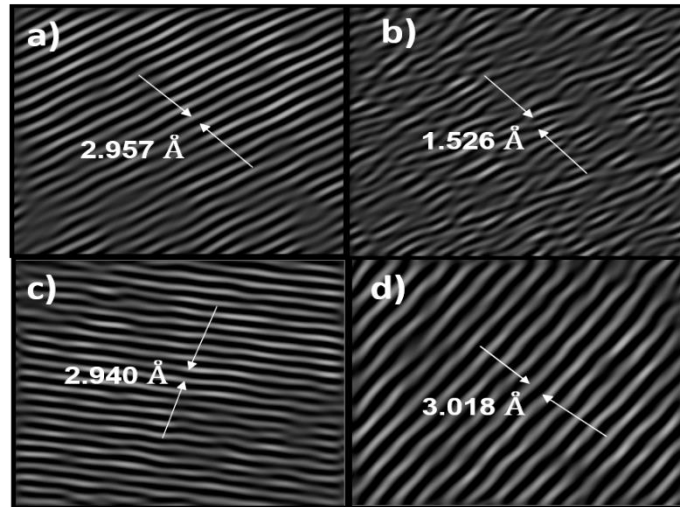
La superficie de  $\text{LiZrO}_2$  fue afectada por la deposición de  $\text{Li}^+$ , lo que evidencia que crea deficiencia de oxígeno en la superficie de  $\text{ZrO}_2$ . El radio de  $\text{Mg}^{2+}$  (0.089 nm) es comparativamente mayor que el de  $\text{Zr}^{4+}$  (0.084 nm)<sup>195</sup>, como consecuencia, el reemplazo de  $\text{Zr}^{4+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  puede asociarse a la pérdida de iones de oxígeno en la red cristalina por lo que podría ser posible la incorporación de aniones en la red así como la disminución de la constante<sup>196</sup>.



**Figura 58.** HRTEM analysis of crystal planes: a)  $\text{ZrO}_2$ ; b)  $\text{LiZrO}_2$ ; c)  $\text{MgZrO}_2$  and d)  $\text{CoZrO}_2$

Estas modificaciones en la red, efecto de los agentes dopantes, varían de acuerdo con el tipo de átomos, por ejemplo, la distancia de  $\text{ZrO}_2$  sin dopar es de  $2.957 \text{ \AA}$  la incorporación del  $\text{Mg}^{2+}$  no expone cambios significativos en la red pues la distancia final es de  $2.940 \text{ \AA}$  lo cual es acertado puesto que los radios iónicos son similares tal y como se observó en su difractograma. En comparación con el sistema  $\text{CoZrO}_2$  la distancia entre planos disminuye a  $1.526 \text{ \AA}$ . Debido a que el radio iónico del  $\text{Co}^{3+}$  es de  $0.545 \text{ \AA}$  (más pequeño que el de  $\text{ZrO}_2$ ) no sorprende que la red cristalina disminuya sus dimensiones. Caso contrario, para  $\text{LiZrO}_2$  la red incrementa su distancia interplanar de  $2.957 \text{ \AA}$  a  $3.018 \text{ \AA}$  esto puede ser debido al número de coordinación que presenta el  $\text{Li}^+$  puesto que tiende a formar octaedros y esto ocasiona un incremento en los espacios intersticiales provocando un aumento entre planos. Este análisis (**Figura 59**) se realizó con el programa Gatan Digital Micrograph versión 2.31.734 en donde se generaron las imágenes que muestran los planos cristalinos bien definidos.

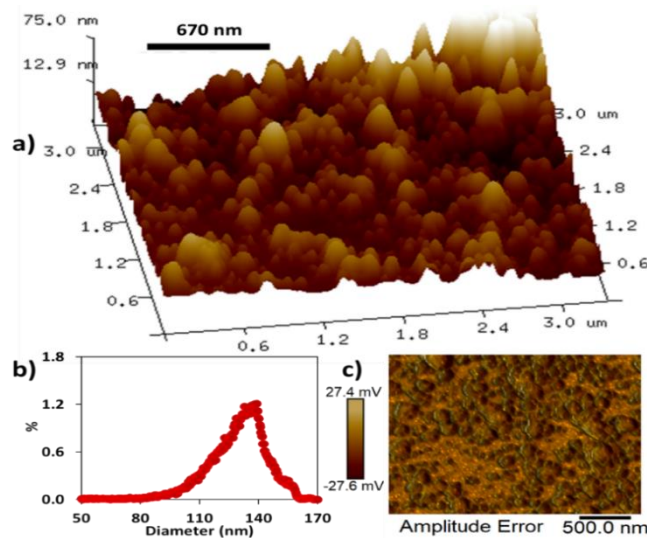




**Figura 59.** Imágenes de los planos cristalinos de cada sistema  
 a)  $ZrO_2$ ; b)  $CoZrO_2$ ; c)  $MgZrO_2$ ;  $LiZrO_2$

#### 7.14 Microscopía de Fuerza Atómica (*Sistemas M-ZrO<sub>2</sub>*)

La distribución uniforme de las partículas homogéneas se registró para  $CoZrO_2$  (**Figura 60a**) lo cual es consistente con el histograma (**Figura 60b**) que muestra la distribución del tamaño (alrededor de 80 a 160 nm). Esto significa que se registró un tamaño máximo (135 nm) y no se observó ningún error de amplitud en el mapeo (**Figura 60c**)<sup>197-198</sup>. Se observaron las mismas condiciones para  $LiZrO_2$  y  $MgZrO_2$  (véase **Apéndice C**).

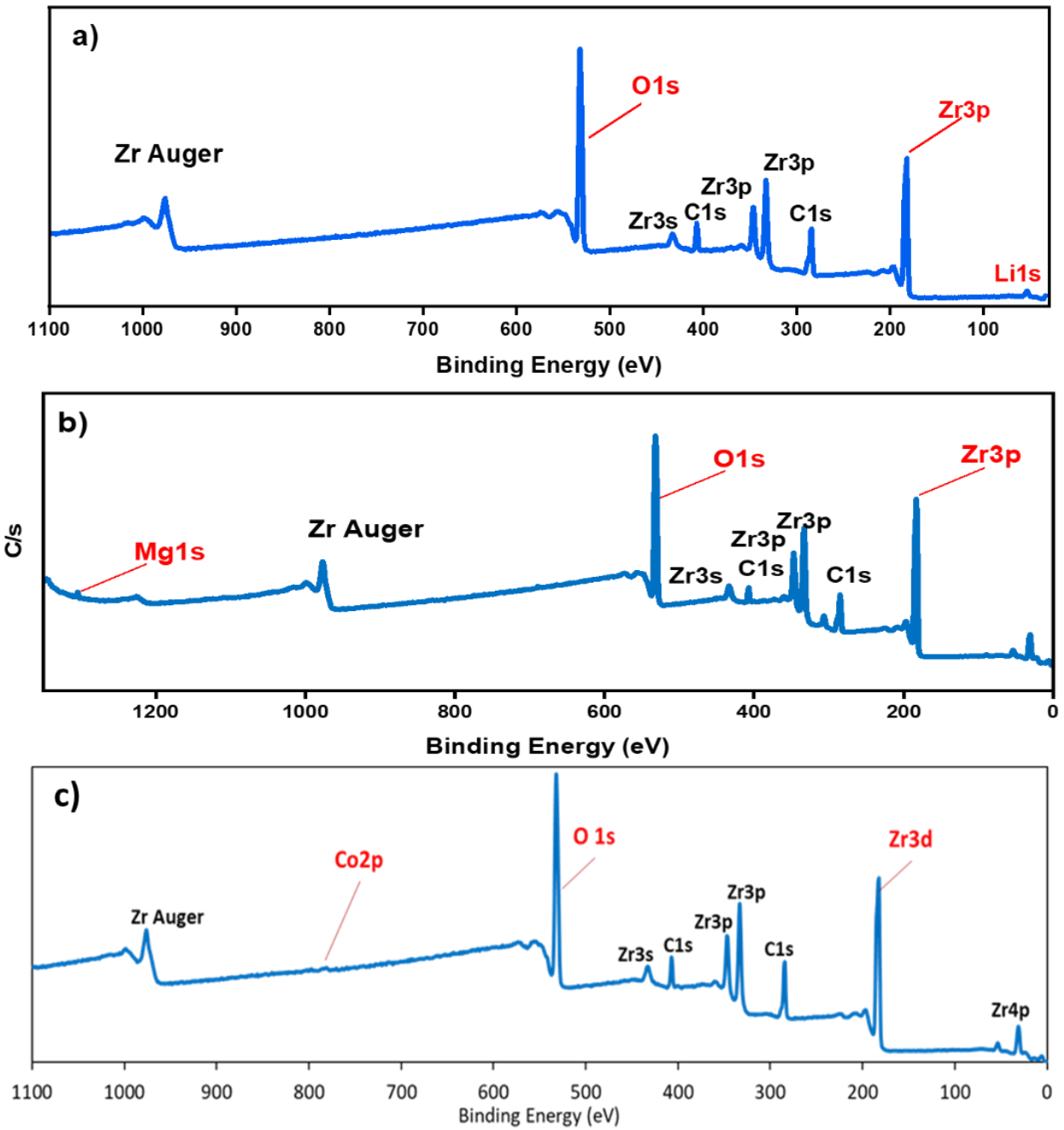


**Figura 60.** Imagen AFM de  $CoZrO_2$ : a) asignación de altura del modo de golpeteo; b) gráfico de distribución de tamaño; c) superficie de error de amplitud.

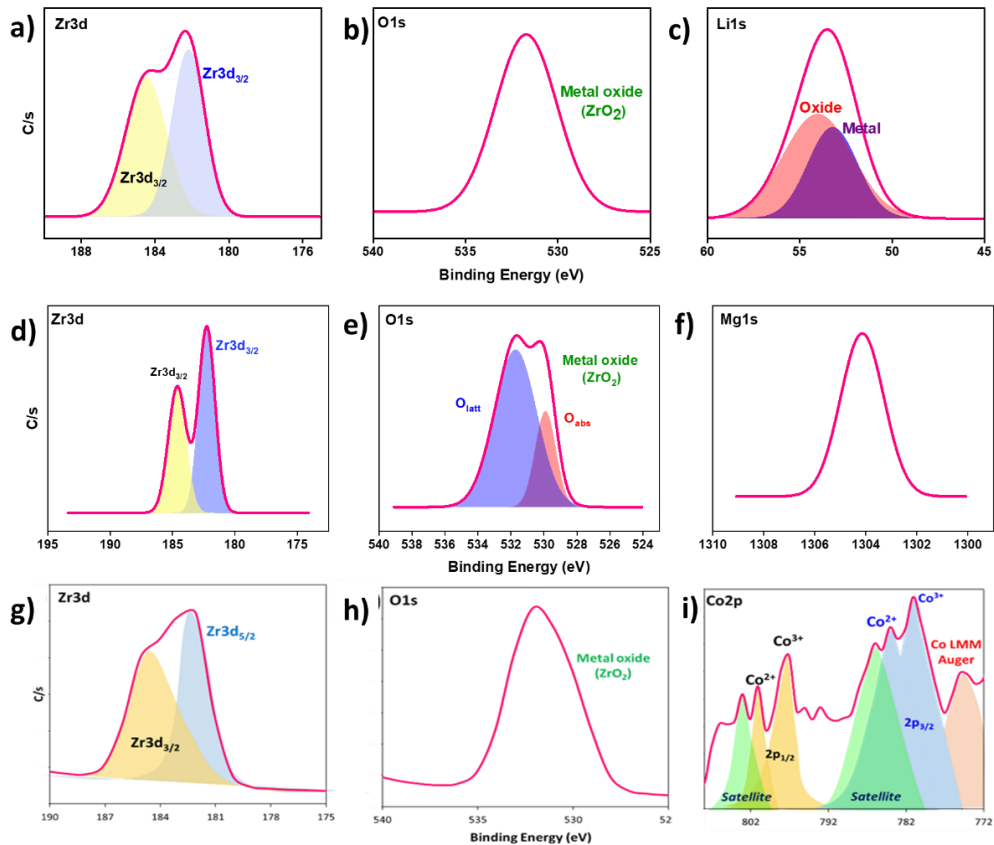
### 7.15 Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos, XPS (Sistemas M-ZrO<sub>2</sub>)

Se registró un espectro XPS limpio (0 a 1100 eV, **Figura 61**). Primero, se observó la energía de enlace 1s de carbono en 284.5 eV la cual se utilizó como señal estándar para las correcciones de cambio de carga, y también para la deconvolución de pico. En los espectros de CoZrO<sub>2</sub>, dos picos característicos correspondientes a Zr 3d<sub>3/2</sub> y 3d<sub>5/2</sub> originados de ZrO<sub>2</sub> se observaron en 184.0 y 181.6 eV, respectivamente<sup>199</sup>; en particular, los dobletes de Zr 3d la diferencia de energía entre Zr 3d<sub>5/2</sub> y Zr 3d<sub>3/2</sub> resultó alrededor de 2.5 eV<sup>200</sup>, mostrando que el circonio se presenta en Zr<sup>4+</sup>, lo que significa que las señales correspondientes a las transiciones 3s, 3p y 3d se detectaron en 425, 350 y 182 eV. La aparición de la última señal (182 eV) corresponde a Zr3d la cual se asocia con Zr<sup>4+</sup> octaédrico y confirma la presencia de ZrO<sub>2</sub> con su señal dividida (**Figura 62**) que confirma la presencia de ZrO<sub>2</sub>.

Respecto a la presencia del óxido metálico, se puede observar la señal de O1s a 529.7 eV, que confirma su presencia, ésta señal se atribuye a O<sup>2-</sup> en la superficie de ZrO<sub>2</sub>, lo que se corrobora con la señal específica a 531,4 eV que corresponde a O<sup>-</sup> y OH<sup>-</sup>. El área de estequiometría asociada con la relación entre el Zr3d y el O1s también resultó en aproximadamente (1:2) que muestra la existencia de ZrO<sub>2</sub>. Al detectar los picos de Co 2p<sub>3/2</sub> y Co 2p<sub>1/2</sub>, sugiere que el cobalto se presenta tanto en Co<sup>3+</sup> como en Co<sup>2+</sup> ya que la diferencia de energía de enlace producida entre ambos fue de 0,9 eV, además, el pico de Co<sup>2+</sup> ha aparecido en la mayor energía de unión<sup>201</sup>. La señal 2p<sub>1/2</sub> también se divide debido a ambos estados de oxidación como Co<sup>3+</sup> y Co<sup>2+</sup> en 798 y 800 eV, respectivamente. Sin embargo, en el XPS, no se han detectado señales exaltadas, lo que indica que el cobalto 3+ está presente en mayor proporción, que es consistente con la existencia de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en Co (2/3)<sup>202</sup> (**Tabla 14**). Para MgZrO<sub>2</sub>, la señal (1304,18 eV) corresponde al ion Mg<sup>203</sup>. En el XPS de LiZrO<sub>2</sub>, la detección de un pico más pequeño a 53,14 eV se ha asignado al litio metálico (Li1s), y la aparición de otro pico con intensidad relativamente alta a 54,01 eV corresponde con la unión de Li con oxígeno (de ZrO<sub>2</sub>)<sup>204</sup>. La diferencia de energía de enlace entre las dos señales es de aproximadamente 3,0 eV, de acuerdo con lo publicado<sup>203</sup>. Además, se observaron algunos picos menores asociados con C como impurezas de precursores así como de la contaminación de la cámara XPS.



**Figura 61.** Espectro completo de XPS: a) LiZrO<sub>2</sub>, b) MgZrO<sub>2</sub>, c) CoZrO<sub>2</sub>.



**Figura 62.** Espectros XPS de: a-c) LiZrO<sub>2</sub>; d-f) MgZrO<sub>2</sub>; g-i) CoZrO<sub>2</sub>

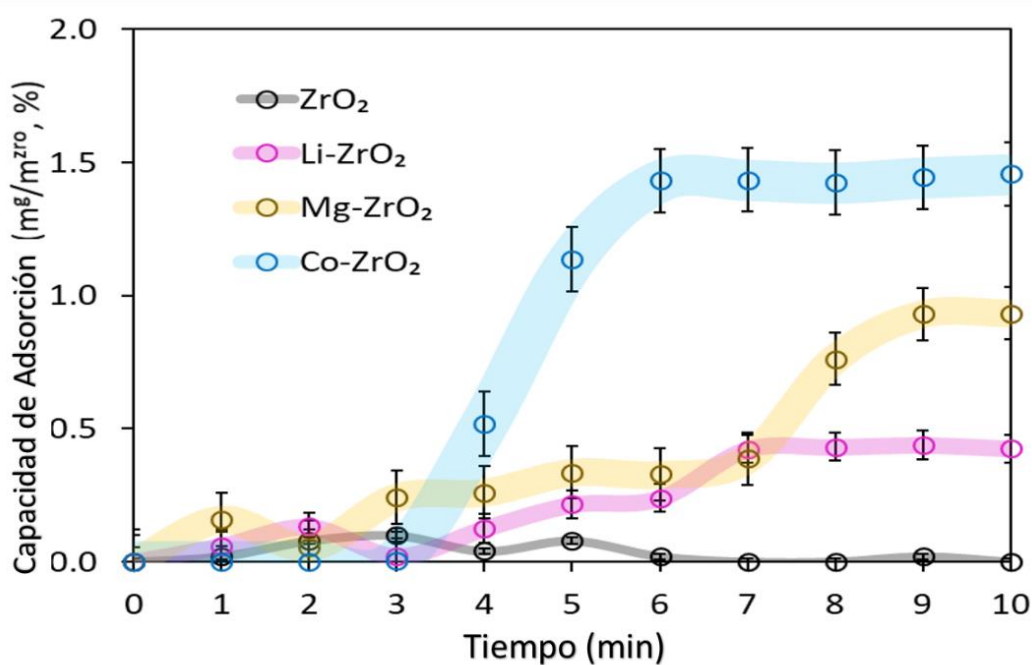
**Tabla 14.** Caracterización XPS de LiZrO<sub>2</sub>, MgZrO<sub>2</sub> y CoZrO<sub>2</sub>

Element transition	Binding energy (E <sub>b</sub> )	Standard Binding Energy (E <sub>std</sub> )	Energy shift (E <sub>b</sub> -E <sub>std</sub> )	FWHM
	(eV)			
Li1s	53.08	55	-1.92	3.08
Mg1s	1304.06	1303	1.06	3.12
C1s	284.08	286	-1.92	2.82
O1s	532.02	530	2.02	4.38
Co2p <sub>1/2</sub>	797.02	795	2.02	6.08
Co2p <sub>3/2</sub>	781.08	778	-3.08	5.68
Zr3d <sub>5/2</sub>	182.02	182.3	0.28	2.88
Zr3d <sub>3/2</sub>	184.08	185.4	1.32	5.82

### 7.16 Cinética de adsorción (Sistemas M-ZrO<sub>2</sub>)

De acuerdo con los estudios de adsorción, la **Figura 63** muestra como Co-ZrO<sub>2</sub> puede adsorber CO<sub>2</sub> con un máximo del 1.4% de su peso total. La adsorción tiene lugar solo después de un período de latencia inicial que duró 180 s para CoZrO<sub>2</sub>. En la primera etapa del proceso, el CO<sub>2</sub> se adsorbe, y los sitios activos se llenan con gas no reaccionado.

En la segunda fase, el CO<sub>2</sub> comienza a ser secuestrado y dura 4 minutos antes de que el proceso de fijación se detiene. Como referencia, se probaron iones altamente reactivos Li<sup>+</sup> y Mg<sup>2+</sup>; en el caso de MgZrO<sub>2</sub>, la incorporación de CO<sub>2</sub> se inicia rápidamente y dura 7 minutos, mientras que para LiZrO<sub>2</sub>, el proceso de fijación disminuyó a 6 minutos. A pesar de que el proceso de fijación se prolongó para Li<sup>+</sup> y Mg<sup>2+</sup>, la incorporación total de CO<sub>2</sub> fue de solo 0.43 y 0.95%, respectivamente. El comportamiento observado podría explicarse por la tendencia natural de Mg<sup>2+</sup> a formar carbonatos, mientras que Li<sup>+</sup> se oxida fácilmente en el aire incluso antes de iniciar el flujo de gas que dificulta la asimilación de CO<sub>2</sub>.

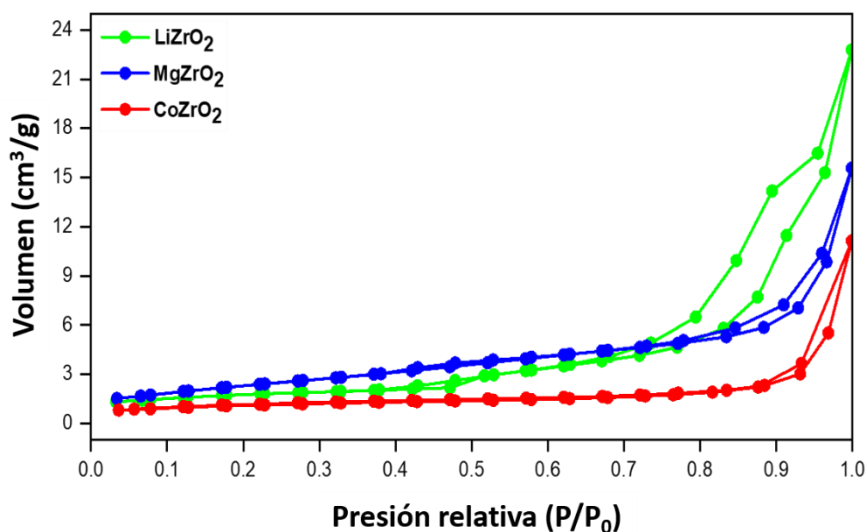


**Figura 63.** Perfil de adsorción de CO<sub>2</sub> de catalizadores de ZrO<sub>2</sub> modificados

## 7.17 Braun-Emmett-Teller (BET)

Mediante el empleo de los estudios BET (**Figura 64**) se analizó el área de superficie, el volumen de poro promedio y el tamaño de ancho de poro de  $\text{LiZrO}_2$ ,  $\text{MgZrO}_2$  y  $\text{CoZrO}_2$  a través de las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno, para las cuales se empleó el analizador automático Micromeritics ASAP 2020 a temperatura de  $\text{N}_2$  líquido ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ) (Figura 73). Antes de realizar las pruebas fue necesario desgasificar las muestras ( $p < 10^{-1}\text{ Pa}$ ) a  $200^\circ\text{C}$  durante 6 h.

Para calcular las superficies específicas se empleó la BET (SBET), y el volumen total de poros ( $V_p$ ) se determinó mediante adsorción de nitrógeno a una presión relativa de 0.98. Las distribuciones de tamaño de poro se obtuvieron mediante las isothermas de adsorción/desorción mediante el método BJH. Los resultados del análisis se muestran en la **Tabla 15**.



**Figura 64.** Isothermas de adsorción/desorción de  $\text{N}_2$  en  $\text{MgZrO}_2$

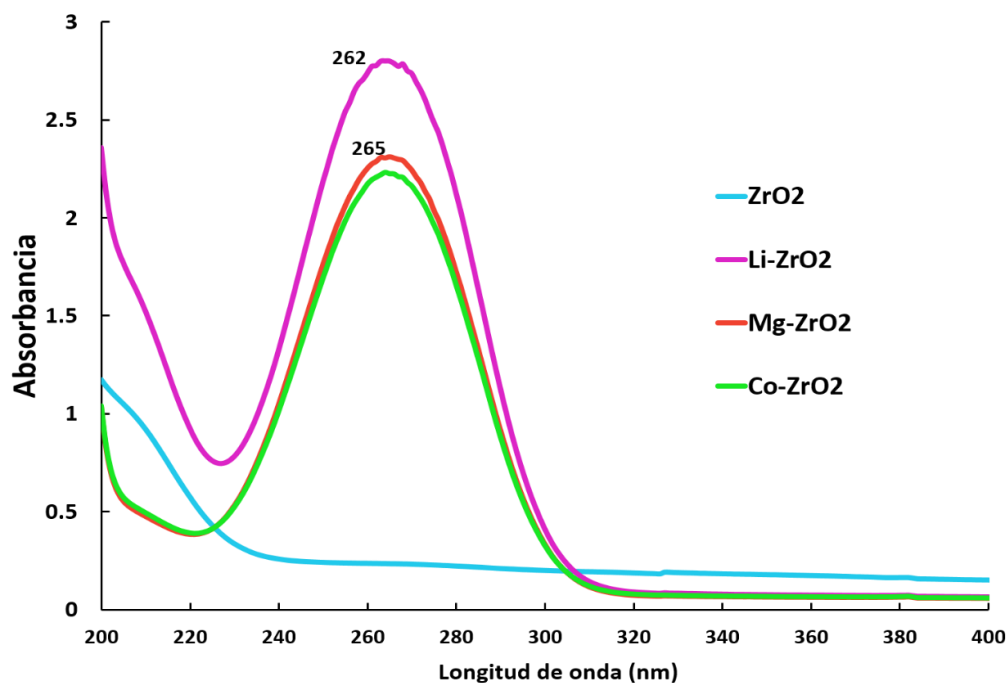
**Tabla 15.** Resultados del análisis BET

Muestra	Superficie ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Vol. medio de poros ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Ancho de poros (nm)
$\text{LiZrO}_2$	6.2	0.03	22.5
$\text{MgZrO}_2$	8.6	0.03	11.1
$\text{CoZrO}_2$	4.2	0.02	16.5

### 7.18 Espectroscopia UV- Vis (Sistemas M-ZrO<sub>2</sub>)

Con espectroscopia UV-Vis, la luz de UV-Vis se pasa a través de una muestra y se mide la transmitancia de la luz por una muestra. En un espectro de absorbancia se obtiene que muestra la absorbancia de un compuesto en diferentes longitudes de onda. La cantidad de la absorbancia a cualquier longitud de onda es debido a la estructura química de la molécula. Una muestra en solución se irradia en un rango visible de UV (longitudes de onda entre 200 y 800 nm). A ciertas longitudes de onda, se producen cambios de energía en moléculas que al volver a un estado de reposo emiten energía que es detectada por el espectrofotómetro permitiendo identificar el grupo funcional del compuesto.

Después de analizar el espectro de la **Figura 65**. Se hacen evidentes los cambios en las intensidades de absorción con respecto al ZrO<sub>2</sub> que presenta una energía de band gap de 4.8 eV. Se encontraron nuevas bandas de adsorción alrededor de los 262 nm para el sistema LiZrO<sub>2</sub>, en 265nm MgZrO<sub>2</sub> y 264 para CoZrO<sub>2</sub>. Lo que indica que estos materiales exhiben una capacidad de absorción de fotones en la región visible del espectro que puede interactuar con la luz para formar una nueva banda de absorción en la región visible.



**Figura 65.** Espectros de UV-Vis de los sistemas M-ZrO<sub>2</sub>

Para determinar la energía de la banda prohibida (band gap) se utilizó el espectro de absorción obtenido en el ultravioleta visible. En donde se observó como la energía del fotón es directamente proporcional a su frecuencia e inversamente proporcional a su longitud de onda. De esta manera se observó la variación del band gap en los sistemas M-ZrO<sub>2</sub> como se indica en la **Tabla 16**.

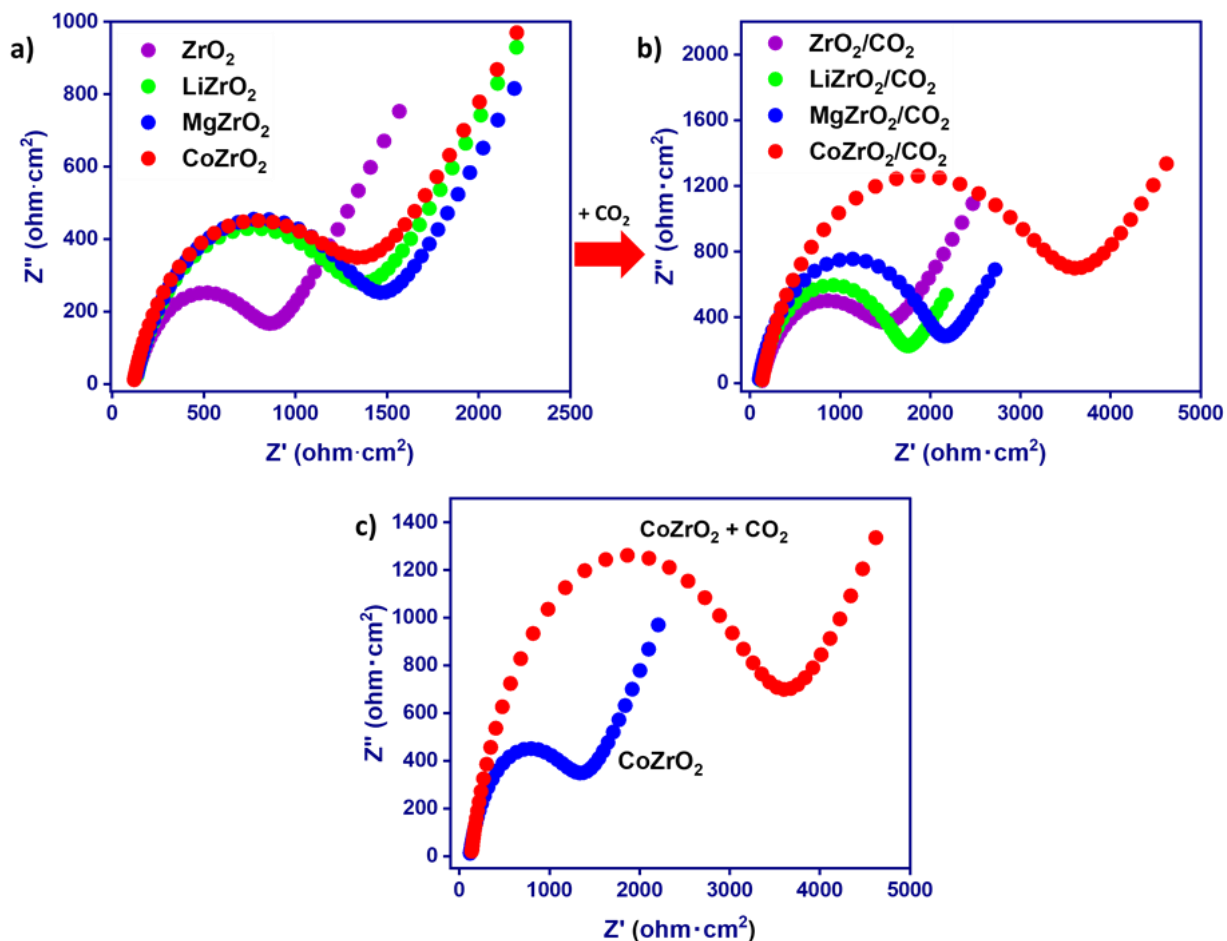
**Tabla 16.** Datos calculados para la energía de Band-gap

Material	ZrO <sub>2</sub>	Li-ZrO <sub>2</sub>	Mg-ZrO <sub>2</sub>	Co-ZrO <sub>2</sub>
Longitud de onda de banda (nm)	--	262	265	264
Band-gap calculado (eV)	4.845	4.199	4.218	4.226

### 7.19 Estudios electroquímicos para la detección de CO<sub>2</sub> (Sistemas M-ZrO<sub>2</sub>)

Para los estudios electroquímicos se determinó la impedancia de las muestras en circuito abierto (10 kHz - 0,1 Hz, 10 mV para la amplitud de CA mediante el uso de potencióstato/galvanostato (ACM Gill AC) que se gestionó a través de un ordenador con software proporcionado por ACM. El ángulo de fase de la corriente con respecto al voltaje se analizó a través de diagramas de Nyquist. En la gráfica, a baja frecuencia, se obtuvo una respuesta lineal entre Z'' (ohm) y Z' (ohm), que representa el efecto de transferencia de masa ya que los datos de resistencia obedecen razonablemente con un circuito equivalente tipo Randles (RS). Sin embargo, para las muestras, si se aumentaba la frecuencia, el diámetro del bucle de semicírculo aumentaba considerablemente debido a una mayor resistencia a la transferencia de carga (RCT) en los límites del electrodo es decir, en la interfaz (**Figura 66**).





**Figura 66.** Gráficos de Nyquist de los sistemas MZrO<sub>2</sub>: a) Impedancia antes del tratamiento, b) Impedancia después del tratamiento de CO<sub>2</sub>; c) Análisis comparativo de la impedancia antes y después del tratamiento de CoZrO<sub>2</sub> con CO<sub>2</sub>.

Curiosamente, para ZrO<sub>2</sub>, RCT fue 713.2 Ω cm<sup>2</sup>; sin embargo, el valor respectivo de RCT se incrementó notablemente a 1293.0, 1288.0 y 1192.0 Ω cm<sup>2</sup> para LiZrO<sub>2</sub>, MgZrO<sub>2</sub> y CoZrO<sub>2</sub>, lo que indica que la presencia de los cationes disminuye la resistencia de transferencia de carga. Los experimentos anteriores también se realizaron para las muestras (LiZrO<sub>2</sub>, MgZrO<sub>2</sub> y CoZrO<sub>2</sub>) después de haber sido tratadas con CO<sub>2</sub>. Los resultados muestran que el diámetro del semicírculo de impedancia se mejoró notablemente, lo que sugiere que la interacción del CO<sub>2</sub> con la superficie de las muestras interfirió con la corriente, como resultado, la resistencia de impedancia resultó 1318 Ω cm<sup>2</sup> para ZrO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, 1564 Ω cm<sup>2</sup> para LiZrO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, 1967 Ω

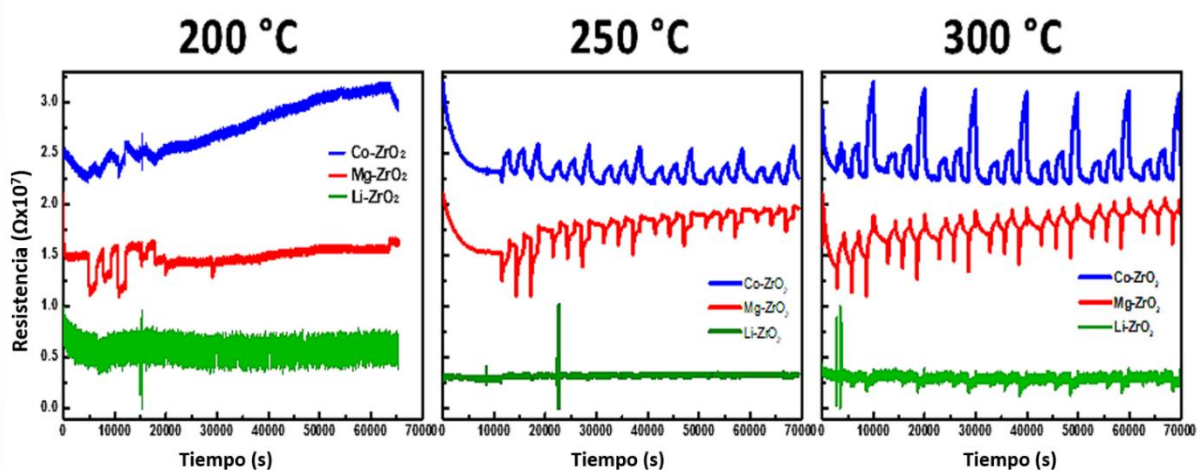
$\text{cm}^2 \text{ MgZrO}_2/\text{CO}_2 \ \Omega \ \text{cm}^2$ , y  $3286 \ \Omega \ \text{cm}^2$  para  $\text{CoZrO}_2/\text{CO}_2$ . La mayor resistencia se obtuvo para  $\text{CoZrO}_2/\text{CO}_2$  con respecto a la corriente aplicada, mostrando que la carga superficial de  $\text{CoZrO}_2$  fue influenciada en gran medida por la adsorción de  $\text{CO}_2$ , como resultado, el bucle del semicírculo se agranda significativamente.

## 7.20 Estudios de sensores para detección de $\text{CO}_2$ (Sistemas M-ZrO<sub>2</sub>)

Las mediciones se realizaron durante 19 horas consecutivas para cada sistema en donde se incidió el flujo de  $\text{CO}_2$  gaseoso a concentraciones de 25, 50 y 100 ppm. Además, las mediciones se realizaron a 200, 250 y 300°C. Debido a que los sistemas de óxido de zirconio presentaron muy buena conductividad eléctrica (del orden de TeraOhms) fue necesario ajustar dicha propiedad mediante el uso de un circuito en paralelo para que de esta manera el equipo lograra registrar cualquier cambio en el análisis. En la **Figura 67**, se muestra como al inicio del experimento se realizó la mediación a 200 °C y se observó una respuesta inestable para los tres sistemas. Al incrementar la temperatura a 250 °C se presentó la misma tendencia para los sistemas con  $\text{Li}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , respecto al sistema con  $\text{Co}^{3+}$  la respuesta fue aceptable debido a que su comportamiento resultó estable. Para el análisis a 300°C el comportamiento del material fue similar con la diferencia que a esta temperatura el mejor comportamiento con una mayor estabilidad lo presentó  $\text{CoZrO}_2$  lo que refiere que a altas temperaturas (T 300 °C), la resistividad se incrementa debido a la formación de óxidos que son generalmente menos conductores que los homólogos metálicos<sup>205-206</sup>. La resistencia de la línea de base podría recuperarse por completo al limpiar con aire. El tiempo de respuesta de los sensores es de aproximadamente 5 minutos.

De manera general  $\text{LiZrO}_2$  exhibe una baja selectividad para el  $\text{CO}_2$  ya que presenta una resistencia más baja a causa de la difusión de  $\text{CO}_2$  sobre la estructura porosa que no ha ocurrido eficientemente. Para  $\text{MgZrO}_2$ , el cambio de resistividad es relativamente mayor ya que el  $\text{CO}_2$  se difunde sobre la muestra, como resultado, su resistencia aumenta con el tiempo. En contraste, la disminución más alta se observó para  $\text{CoZrO}_2$ , en este caso, la difusión de  $\text{CO}_2$  ocurrió sobre la muestra y la disminución de la resistividad se estabilizó después de 3 horas dando una señal pronunciada. Con el aumento de la temperatura durante el tratamiento de  $\text{CO}_2$ , la conductividad se vio

influenciada por el aumento de la detección de CO<sub>2</sub> de la siguiente manera en 300°C durante 19 h: ( $\Omega = 21.04 \times 10^6$  Ohm) para CoZrO<sub>2</sub>;  $=13.7 \times 10^6$  Ohm para MgZrO<sub>2</sub>;  $=6.15 \times 10^6$  Ohm para LiZrO<sub>2</sub>, y  $=1.38 \times 10^6$  Ohm para ZrO<sub>2</sub> (Tabla 17).



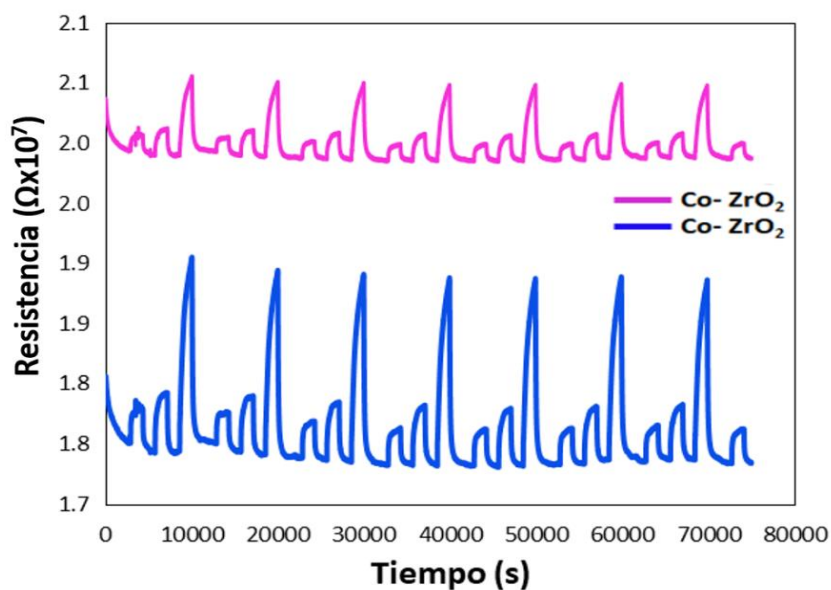
**Figura 67.** La resistividad de los catalizadores basados en ZrO<sub>2</sub> durante los estudios de detección de CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas

**Tabla 17.** Cambio en la resistividad de las muestras

Muestra	Resistividad ( $\Omega$ , Ohm $\times 10^6$ )	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Flujo CO <sub>2</sub> (ml/min)	Tiempo (h)
Li-ZrO <sub>2</sub>	22.20	200	100	19
	22.20	250		
	22.14	300		
Mg-ZrO <sub>2</sub>	21.55	200	100	19
	18.39	250		
	14.62	300		
Co-ZrO <sub>2</sub>	21.97	200	100	19
	20.45	250		
	18.15	300		

En la **Figura 68** se observa claramente como los sensores de CoZrO<sub>2</sub> funcionan de manera óptima cuando se opera a temperaturas mayores a los 250 °C. En la primera etapa, el CO<sub>2</sub> se difunde en una cavidad porosa asociada con sitios activos. En la segunda etapa, se produjo la captura de CO<sub>2</sub> para reaccionar con especies de O<sub>2</sub>, O<sup>-</sup>

y  $O^{2-}$ . En el caso de  $MgZrO_2$ , la incorporación de  $CO_2$  se realiza rápidamente en 7 minutos, mientras que para  $LiZrO_2$ , la conversión de  $CO_2$  a  $CO_3^{2-}$  se redujo. La incorporación total de  $CO_2$  para  $LiZrO_2$  y  $MgZrO_2$  fue significativamente baja (0.43 y 0.95%, respectivamente). Esto significa que el  $CO_2$  experimenta una interacción con el  $O_2$  que se convierte en  $CO_3^{2-}$ , mostrando que la formación de  $MgCO_3$  es mucho más fácil que el  $Li_2CO_3$  ya que Li sufre una oxidación fácil con el aire que dificulta la asimilación de  $CO_2$ <sup>207-208</sup>. Los resultados actuales han sido comparados con los sistemas similares reportados en la literatura, mostrando que los materiales basados en  $ZrO_2$  son capaces de detectar y almacenar  $CO_2$  (**Tabla 18**).

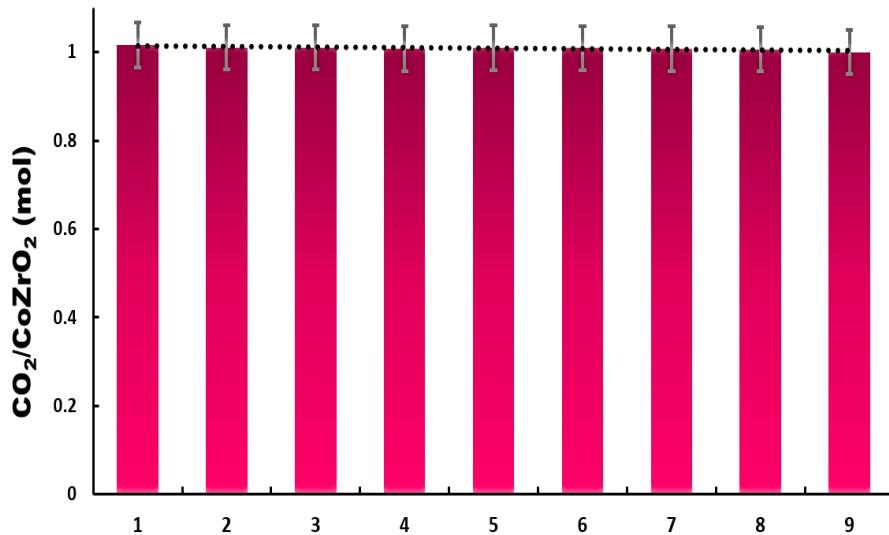


**Figura 68.** Análisis de adsorción de  $CO_2$  a  $300^\circ C$  para el sistema  $Co-ZrO_2$

**Tabla 18.** Algunos compuestos de cobalto para adsorción de  $CO_2$  reportados en la literatura

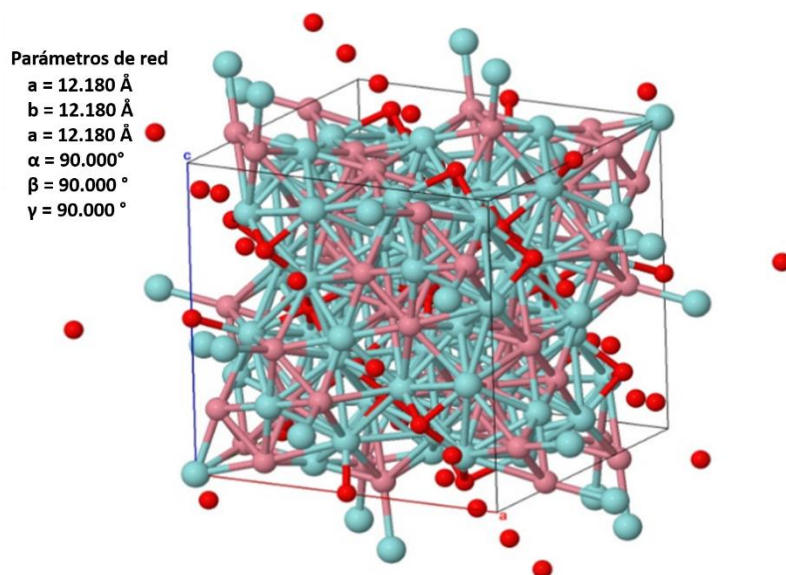
Muestra	$CO_2$ Adsorbido (%)	Tiempo (min)	Temperatura ( $^\circ C$ )	Presión (bar)	Ref.
$CoZrO_2$	70	10	25	1.0	Este trabajo
$KCo/ZrO_2$	41	60	372	20.0	209
$CoZrO_2$	85	--	400	30.0	136
$CoZrO_2$	49.6	240	300	30.0	210

En los sensores quimiorresistivos, hay muchos factores que pueden influir en la respuesta de este, en el caso de  $\text{CoZrO}_2$  la morfología influye en la superficie activa (ver **Figura 69**) y como era de esperarse la modificación de la estructura cristalina contribuyó a que las propiedades electrónicas mejoraran y, por tanto, las propiedades de detección de gases se ha visto favorecida.



**Figura 69.** Ciclos de adsorción a los que fue sometida la muestra  $\text{CoZrO}_2$

En particular el  $\text{ZrO}_2$  es considerado un semiconductor con propiedades electrónicas únicas debido a que presenta tres estructuras cristalinas que permiten su versatilidad de dopaje. Es por ello que el uso de este óxido ha sido considerado excelente para la fisisorción de diversos gases. De igual manera como muestran los resultados anteriores, el cobalto ha mostrado interesante comportamiento en otros estudios pues modifica el band-gap del dióxido de zirconio y con ello su celda unitaria (**Figura 70**) lo que le confiere excelentes propiedades electrónicas incrementando así la sensibilidad de detección para ser utilizado como sensor de diferentes gases, algunos ejemplos se muestran en la **Tabla 19**.



**Figura 70.** Celda unitaria cristalina de Co- ZrO<sub>2</sub><sup>137</sup>

**Tabla 19.** Algunas investigaciones realizadas sobre sensores con cobalto

Método de síntesis	Sistema de estudio	Estructura cristalina	Temperatura de trabajo	Tipo de gas	Referencia
Hidrotermal	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	cúbica	200 °C	CO <sub>2</sub>	211
Deposición laser	LaCoO <sub>3</sub>	perovskita	300 °C	CO <sub>2</sub>	212
Hidrotermal	Co(im) <sub>2</sub>	--	72 °C	TMA	213
DFT	CoOOH	--	--	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	163
Coloidal	CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	cúbica	250 °C	CO <sub>2</sub>	214

### 7.21 Estudios teóricos sobre la adsorción de CO<sub>2</sub> (Sistemas M-ZrO<sub>2</sub>)

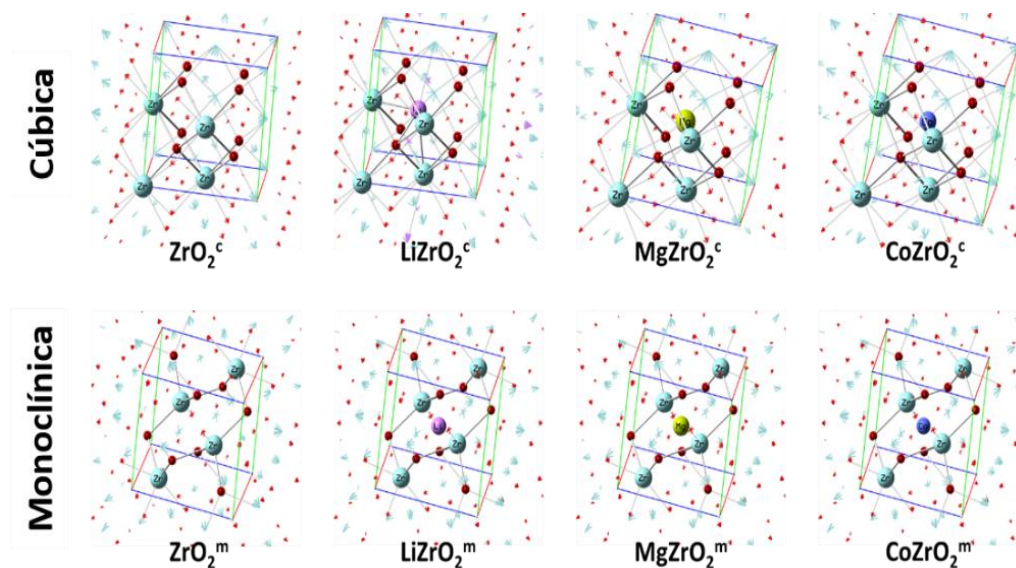
A través de la Teoría Funcional de la Densidad (DFT) se analizaron las propiedades termodinámicas y geométricas para la adsorción de CO<sub>2</sub> y CO en MZrO<sub>2</sub> y (**Figura 71**). En el primer paso, la geometría y la energía de la celda unitaria del adopta dos estructuras cristalinas, cúbica (ZrO<sub>2c</sub>) y monoclinica (ZrO<sub>2m</sub>) las cuales se determinaron a través de la optimización. En el siguiente paso, un ion metálico (Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, o Co<sup>3+</sup>) se incorporó dentro de la disposición de cristal y esta nueva configuración se optimizó aún más (**Figura 72**). Estos resultados se utilizaron como insumo para comprender la naturaleza de unión del CO<sub>2</sub> con la estructura cúbica y monoclinica del

ZrO<sub>2</sub>. En el estudio, se modeló el carácter energético de adsorción de CO<sub>2</sub> con los tres sistemas, mostrando que la interacción de CO<sub>2</sub> con MgZrO<sub>2</sub> y CoZrO<sub>2</sub> es más factible en comparación con LiZrO<sub>2</sub>, lo que es consistente con los resultados experimentales.



**Figura 71.** Absorción de monóxido y dióxido de carbono por LiZrO<sub>2</sub>, MgZrO<sub>2</sub> y CoZrO<sub>2</sub>

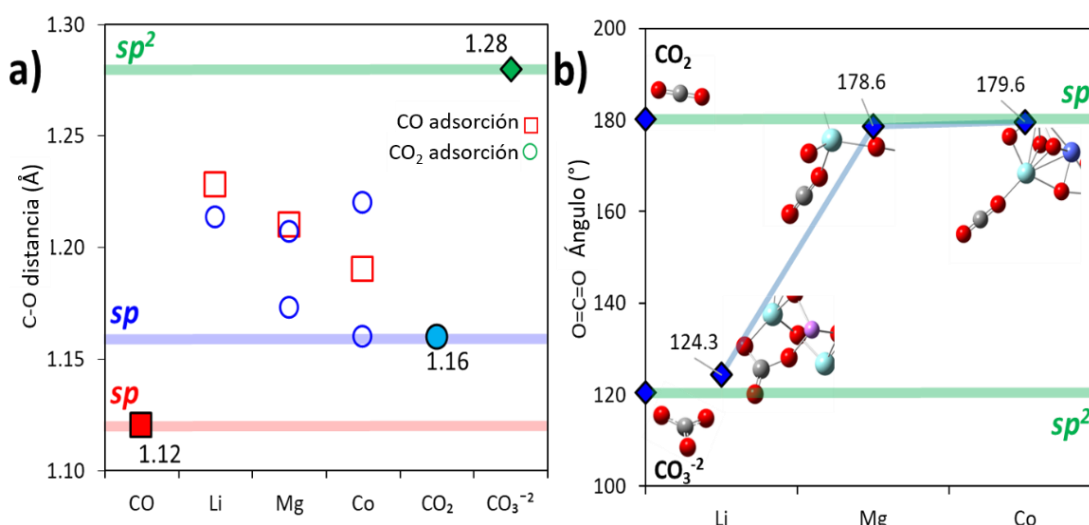
En particular, para CoZrO<sub>2</sub>, donde el cobalto se presenta en el estado Co<sup>3+</sup>, facilita una fuerte interacción tanto para el CO<sub>2</sub> como para el CO. Lo que se explica debido a los momentos dipolares que son inducidos en la molécula de CO<sub>2</sub> como consecuencia de la carga catiónica de iones metálicos lo que resulta en la unión de CO<sub>2</sub> con CoZrO<sub>2</sub>.



**Figura 72.** Geometrías optimizadas DFT para M-ZrO<sub>2</sub>

Del mismo modo, se estudia la adsorción de CO; sin embargo, los resultados sugieren que M-ZrO<sub>2</sub> con metales altamente reductores como Li aumenta la eficiencia en la eliminación de CO<sub>2</sub>, pero también mejora la adsorción de O<sub>2</sub> que compromete su rendimiento a largo plazo.

Se analizaron las características geométricas de MZrO<sub>2</sub> para la interacción de CO y CO<sub>2</sub> (**Figura 73a**), y se observó un cambio considerable para O=C=O (una flexión geométrica para la fijación de (O=)<sub>2</sub>C en ZrO<sub>2</sub>) durante la interacción de la molécula lineal en ZrO<sub>2</sub>. Como resultado, aumenta el momento dipolar en CO<sub>2</sub> lo que promueve la formación de carbonato por la reacción con O<sub>2</sub>. Además, la distancia de enlace de C—O experimenta un cambio significativo para la interacción CO<sub>2</sub>/M-ZrO<sub>2</sub> (**Figura 73b**). Durante la reacción del CO<sub>2</sub> con las muestras, la distancia de enlace C—O resultante fue de alrededor de 1.16 – 1.25 Å que se encuentra entre el valor calculado para C-O (1.16 Å para una hibridación sp y 1.28 Å para sp<sup>2</sup>).



**Figura 73.** Ángulos de O-C-O determinados para la adsorción de óxidos de carbono sobre MZrO<sub>2</sub>: a) interacción de CO y CO<sub>2</sub> con MZrO<sub>2</sub>; b) Cambio geométrico de CO<sub>2</sub> durante la interacción con MZrO<sub>2</sub> (M=Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>).

Además, se estudió computacionalmente el efecto de la temperatura sobre la adsorción de CO<sub>2</sub> en ZrO<sub>2</sub>. Todos los modelos teóricos fueron empleados con la teoría funcional de la densidad usando el software Gaussian 16. Las geometrías de ZrO<sub>2c</sub> y ZrO<sub>2m</sub> fueron optimizadas utilizando PBEPBE funcional con LANL2DZ, base establecida. En el cálculo, para la adsorción de CO<sub>2</sub> en CoZrO<sub>2</sub>, se realizó el

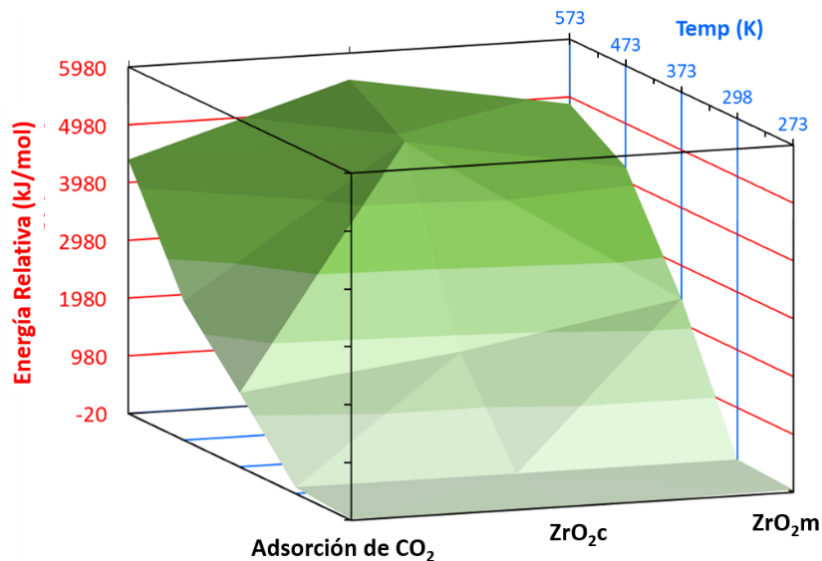


acoplamiento de O=C=O a ZrO<sub>2</sub> de 273 a 573 K (**Figura 74**). La energía total ( $E_T$ ) se determinó para CO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> a 0 °C (273 K) según la ecuación 6, después de considerar la Energía Relativa del sistema como  $E_{RS} \rightarrow -\infty$

$$E_{RS} = E_{TS} nK - E_{TS} 273K \quad (6)$$

$E_{TS}$ = energía total determinada para cada sistema;  $nK$ = una temperatura específica para la adsorción de CO<sub>2</sub> ( $n=273, 298, 373, 473$  y  $573$  K).

Los resultados muestran que hay un incremento de la energía total para los sistemas si se aumenta la temperatura; sin embargo, la diferencia de energía entre las estructuras cúbicas y monoclinicas que resulta en CoZrO<sub>2</sub> sobre la interacción del CO<sub>2</sub> es algo menor a la temperatura más alta. Esto significa que la estructura monoclinica es más estable a bajas temperaturas en comparación con el sistema cúbico<sup>215</sup>, lo que indica que el CO<sub>2</sub> interactuaría preferiblemente con ZrO<sub>2c</sub> ( $E_{RS} = -19,29$  kJ/mol), mientras que para ZrO<sub>2m</sub>, produce 22,4 J/mmol. A temperatura ambiente (298 K), ambos sistemas interactúan favorablemente con el CO<sub>2</sub>, aunque existe una ligera preferencia para ZrO<sub>2c</sub> ( $E_{RS} = -4.61$  kJ/mol) en comparación con ZrO<sub>2m</sub> (-3.88 kJ/mol).



**Figura 74.** Análisis termodinámico de la interacción entre CO<sub>2</sub> con CoZrO<sub>2</sub>

## 8. Conclusiones

---

- ✓ El presente trabajo se obtuvieron exitosamente nanopartículas de alta pureza de  $\text{ZrO}_2$  dopadas con cationes de  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , o  $\text{Co}^{3+}$ . Las muestras fueron preparadas por el método sol-gel y se caracterizaron completamente por diferentes métodos analíticos. De acuerdo con los resultados, la deposición de iones metálicos en  $\text{ZrO}_2$  (cuyas dos fases cristalinas: monoclinica y tetragonal) adoptaron estructuras monofásicas como tetragonal para  $\text{LiZrO}_2$  y cúbica para  $\text{MgZrO}_2$  o  $\text{CoZrO}_2$ , observando una desaparición completa de la señal monoclinica en DRX, lo que es consistente con los resultados de HRTEM: 2.957 Å para  $\text{ZrO}_2$  (tetragonal/monoclinico); 3.018 Å para  $\text{LiZrO}_2$  tetragonal, 2.940 Å para  $\text{MgZrO}_2$  cúbico y 1.526 Å para  $\text{CoZrO}_2$  cúbico.
- ✓ Las muestras son termodinámicamente estables, resultando un tamaño promedio de ~5.0-15 nm. La superficie de  $\text{LiZrO}_2$  crea la deficiencia de oxígeno, mientras que para  $\text{Mg}^{2+}$  (0.089 nm), el tamaño del átomo es relativamente mayor que el de  $\text{Zr}^{4+}$  (0.084 nm), la sustitución de  $\text{Zr}^{4+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  en la red no es factible, lo que se vio reflejado en una disminución de la constante de celosía. Dado que la banda de energía es alta ( $E > 5.0$  eV) hace al material adecuado para la adsorción de  $\text{CO}_2$ , las muestras se emplearon para la detección/captura selectiva de  $\text{CO}_2$  mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y resistencia a la corriente continua (DCR), mostrando que  $\text{CoZrO}_2$  es capaz de capturar alrededor del 75%.
- ✓ Si los iones  $\text{M}^+$  se depositan dentro de la matriz  $\text{ZrO}_2$ , el desequilibrio de carga permite que el  $\text{CO}_2$  interactúe con las especies de oxígeno para formar  $\text{CO}_3^{2-}$  que produce una alta resistencia ( $21.04 \times 10^6$  Ohm). Además, cuando  $\text{O}_2$ /aire se adsorbe sobre la superficie de M- $\text{ZrO}_2$ , la aceptación de la densidad de electrones de la banda de conducción (CB) se incrementa, y la carga positiva en la banda de valencia (VB) favorece la interacción electrónica con el  $\text{CO}_2$ , favoreciendo su detección en sensores electrónicos. Lo que también se pudo comprobar mediante la identificación de las especies de  $\text{CO}_2$  en IR. De esta

manera las isothermas de adsorción permitieron analizar la interacción de CO<sub>2</sub> con los diferentes sistemas y determinar la excelente capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de CoZrO<sub>2</sub> debido a su mayor carga catiónica en la superficie. La adsorción de CO<sub>2</sub> con las muestras también se estudió teóricamente mostrando que la interacción de CO<sub>2</sub> con MgZrO<sub>2</sub> y CoZrO<sub>2</sub> es más factible que con LiZrO<sub>2</sub>, suscribiéndose a los datos experimentales.

- ✓ Por otra parte, la obtención de nanopartículas de ZnO recubiertos con líquido iónico a base de benzimidazol (IL@ZnO), por el método sol-gel, resultó en un material con alta pureza como lo indicaron los estudios de caracterización empleados, por ejemplo, en DRX las muestras indican fases cristalinas bien identificadas (estructura cristalina hexagonal tipo wurzita). El análisis gravimétrico térmico indica la interacción de IL@ZnO (capa superficial, < 0,5 nm) con CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Se analizó el comportamiento de la muestra en la adsorción de CO<sub>2</sub>. La cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida por IL@ZnO (d = 670 nm) se midió mediante experimentos de pérdida de peso, y también mediante espectros infrarrojos (IR 2000 1200 cm<sup>-1</sup>), donde se observó un aumento de la intensidad máxima (1640 y 1430 cm<sup>-1</sup>) correspondiente al CO<sub>2</sub>, lo que indica un cambio en el momento dipolar de la molécula y favorece la interacción con IL@ZnO.
- ✓ La Teoría Funcional de la Densidad (DFT), permitió el análisis de la interacción entre CO<sub>2</sub> e IL, ZnO, o IL@ZnO, mostrando que el recubrimiento IL en ZnO juega un factor clave en la adsorción para producir IL@ZnO/CO<sub>2</sub> como un aducto más estable que los otros, actuando como una excelente captura de CO<sub>2</sub> de manera eficiente (80%-90%) a temperatura ambiente.
- ✓ Los resultados indican que el diseño experimental propuesto ha logrado optimizar las condiciones de reactor para lograr una excelente eficiencia, pues en comparación con recientes estudios reportados, el trabajo realizado en ésta tesis ha resultado exitoso para captura de CO<sub>2</sub>.

## 9. Referencias

---

1. Goglio, R.; Smith, W. N.; Grant, B. B.; Desjardins, R. L.; Gao, X.; Hanis, K.; Tenuta, M.; Campbell, C. A.; McConkey, B. G.; Nemecek, T.; Burgess, P. J.; Williams, A. G., A comparison of methods to quantify greenhouse gas emissions of cropping systems in LCA. *Journal of Cleaner Production* **2018**, *172*, 4010-4017.
2. Tawalbeh, M.; Tezel, F. H.; Al-Ismaily, M.; Kruczek, B., Highly permeable tubular silicalite-1 membranes for CO<sub>2</sub> capture. *Science of the Total Environment* **2019**, *676*, 305-320.
3. Smith, K. A., Ball, T., Conen, F., Dobbie, K.E., Massheder, J. and Rey, A., Exchange of greenhouse gases between soil and atmosphere: interactions of soil physical factors and biological processes. *Eur J Soil Sci* **2018**, *69*, 10-20.
4. Kupgan, G.; Abbott, L. J.; Hart, K. E.; Colina, C. M., Modeling Amorphous Microporous Polymers for CO<sub>2</sub> Capture and Separations. *Chemical Reviews* **2018**, *118* (11), 5488-5538.
5. Haszeldine, R. S., Carbon Capture and Storage: How Green Can Black Be? *Science* **2009**, *325* (5948), 1647-1652.
6. Monastersky, R., Global carbon dioxide levels near worrisome milestone. *Nature* **2013**, *497* (7447), 13-14.
7. White, C. M.; Smith, D. H.; Jones, K. L.; Goodman, A. L.; Jikich, S. A.; LaCount, R. B.; DuBose, S. B.; Ozdemir, E.; Morsi, B. I.; Schroeder, K. T., Sequestration of carbon dioxide in coal with enhanced coalbed methane recovery - A review. *Energy & Fuels* **2005**, *19* (3), 659-724.
8. Wu, J.; Keller, D. P.; Oschlies, A. Carbon dioxide removal via macroalgae open-ocean mariculture and sinking: an Earth system modeling study *Earth System Dynamics* [Online], 2023, p. 185-221.
9. Bekun, F. V.; Emir, F.; Sarkodie, S. A., Another look at the relationship between energy consumption, carbon dioxide emissions, and economic growth in South Africa. *Science of the Total Environment* **2019**, *655*, 759-765.
10. Shukla, J. B.; Verma, M.; Misra, A. K., Effect of global warming on sea level rise: A modeling study. *Ecological Complexity* **2017**, *32*, 99-110.
11. Humbert, P. S.; Castro-Gomes, J., CO<sub>2</sub> activated steel slag-based materials: A review. *Journal of Cleaner Production* **2019**, *208*, 448-457.

12. Draper, A. M.; Weissburg, M. J., Impacts of Global Warming and Elevated CO<sub>2</sub> on Sensory Behavior in Predator-Prey Interactions: A Review and Synthesis. *Frontiers in Ecology and Evolution* **2019**, *7*, 72.
13. Garba, M. D.; Usman, M.; Khan, S.; Shehzad, F.; Galadima, A.; Ehsan, M. F.; Ghanem, A. S.; Humayun, M., CO<sub>2</sub> towards fuels: A review of catalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2021**, *9* (2), 104756.
14. Balsalobre-Lorente, D.; Shahbaz, M.; Roubaud, D.; Farhani, S., How economic growth, renewable electricity and natural resources contribute to CO<sub>2</sub> emissions? *Energy Policy* **2018**, *113*, 356-367.
15. Cruz, A. A.; Amaral, M.; Santos, D.; Palma, A.; Franceschi, E.; Borges, G. R.; Coutinho, J. A. P.; Palacio, J.; Dariva, C., CO<sub>2</sub> influence on asphaltene precipitation. *Journal of Supercritical Fluids* **2019**, *143*, 24-31.
16. Seo, S. N. J. R. S. P.; Practice, Beyond the Paris Agreement: Climate change policy negotiations and future directions. **2017**, *9* (2), 121-140.
17. Thrasher, B.; Wang, W. L.; Michaelis, A.; Melton, F.; Lee, T.; Nemani, R. NASA Global Daily Downscaled Projections, CMIP6 *Scientific Data* [Online], 2022. <Go to ISI>://WOS:000805200300003 (accessed Jun).
18. Duyar, M. S.; Ramachandran, A.; Wang, C.; Farrauto, R. J., Kinetics of CO<sub>2</sub> methanation over Ru/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and implications for renewable energy storage applications. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* **2015**, *12*, 27-33.
19. Ferey, G.; Serre, C.; Devic, T.; Maurin, G.; Jobic, H.; Llewellyn, P. L.; De Weireld, G.; Vimont, A.; Daturi, M.; Chang, J. S., Why hybrid porous solids capture greenhouse gases? *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (2), 550-562.
20. Heine, C.; Lechner, B. A. J.; Bluhm, H.; Salmeron, M., Recycling of CO<sub>2</sub>: Probing the Chemical State of the Ni(111) Surface during the Methanation Reaction with Ambient-Pressure X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (40), 13246-13252.
21. Frontera, P.; Macario, A.; Ferraro, M.; Antonucci, P., Supported Catalysts for CO<sub>2</sub> Methanation: A Review. *Catalysts* **2017**, *7* (2), 59.
22. Carencio, S.; Sassoie, C.; Faustini, M.; Eloy, P.; Debecker, D. P.; Bluhm, H.; Salmeron, M., The Active State of Supported Ruthenium Oxide Nanoparticles during Carbon Dioxide Methanation. *Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120* (28), 15354-15361.

23. Kattel, S.; Ramirez, P. J.; Chen, J. G.; Rodriguez, J. A.; Liu, P., Catalysis Active sites for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts. *Science* **2017**, *355* (6331), 1296-1299.
24. Bai, S. X.; Shao, Q.; Wang, P. T.; Dai, Q. G.; Wang, X. Y.; Huang, X. Q., Highly Active and Selective Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Ethanol by Ordered Pd-Cu Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (20), 6827-6830.
25. Eranna, G.; Joshi, B. C.; Runthala, D. P.; Gupta, R. P., Oxide materials for development of integrated gas sensors - A comprehensive review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **2004**, *29* (3-4), 111-188.
26. Holzinger, M.; Maier, J.; Sitte, W., Potentiometric detection of complex gases: Application to CO<sub>2</sub>. *Solid State Ionics* **1997**, *94* (1-4), 217-225.
27. Kolle, J. M.; Fayaz, M.; Sayari, A., Understanding the Effect of Water on CO<sub>2</sub> Adsorption. *Chemical Reviews* **2021**, *121* (13), 7280-7345.
28. Song, C. F.; Liu, Q. L.; Deng, S.; Li, H. L.; Kitamura, Y., Cryogenic-based CO<sub>2</sub> capture technologies: State-of-the-art developments and current challenges. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2019**, *101*, 265-278.
29. Sayes, C. M.; Warheit, D. B., Characterization of nanomaterials for toxicity assessment. *Wiley Interdisciplinary Reviews-Nanomedicine and Nanobiotechnology* **2009**, *1* (6), 660-670.
30. Monga, D.; Sharma, S.; Shetti, N. P.; Basu, S.; Reddy, K. R.; Aminabhavi, T. M., Advances in transition metal dichalcogenide-based two-dimensional nanomaterials. *Materials Today Chemistry* **2021**, *19*, 100399
31. Kebede, M. A.; Imae, T., Low-dimensional nanomaterials. In *Advanced Supramolecular Nanoarchitectonics*, Elsevier: 2019; pp 3-16.
32. Hallett, J. P.; Welton, T., Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2. *Chemical Reviews* **2011**, *111* (5), 3508-3576.
33. Liu, H. J.; Xia, Y. L.; Fan, H. Y.; Xu, Q. R.; Du, S. T.; Fang, Z. G.; Xia, H. L., Effect of imidazolium-based ionic liquids with varying carbon chain lengths on *Arabidopsis thaliana*: Response of growth and photosynthetic fluorescence parameters. *J. Hazard. Mater.* **2018**, *358*, 327-336.
34. Quraishi, K. S.; Bustam, M. A.; Krishnan, S.; Khan, M. I.; Wilfred, C. D.; Leveque, J. M., Thermokinetics of alkyl methylpyrrolidinium NTf<sub>2</sub> ionic liquids. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2017**, *129* (1), 261-270.
35. Maton, C.; De Vos, N.; Stevens, C. V., Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42* (13), 5963-5977.

36. Roduner, E., Size matters: why nanomaterials are different. *Chemical Society Reviews* **2006**, 35 (7), 583-592.
37. Han, D.; Jiang, B. L.; Feng, J.; Yin, Y. D.; Wang, W. S., Photocatalytic Self-Doped SnO<sub>2</sub>-x Nanocrystals Drive Visible-Light-Responsive Color Switching. *Angewandte Chemie-International Edition* **2017**, 56 (27), 7792-7796.
38. Morris, A., The human impact on the natural environment, 5th edition. *Geographical Journal* **2001**, 167, 286-287.
39. Zandalinas, S. I.; Fritschi, F. B.; Mittler, R., Global Warming, Climate Change, and Environmental Pollution: Recipe for a Multifactorial Stress Combination Disaster. *Trends in Plant Science* **2021**, 26 (6), 588-599.
40. Cui, Y. B.; Bai, L.; Li, C. H.; He, Z. J.; Liu, X. R., Assessment of heavy metal contamination levels and health risks in environmental media in the northeast region. *Sustainable Cities and Society* **2022**, 80, 103796.
41. Yang, G. L.; Jiang, X. L.; Xu, H.; Zhao, B., Applications of MOFs as Luminescent Sensors for Environmental Pollutants. *Small* **2021**, 17 (22), 2005327
42. Liu, L.; Wu, Q. C.; Miao, X. Y.; Fan, T. L.; Meng, Z. Y.; Chen, X. J.; Zhu, W. T., Study on toxicity effects of environmental pollutants based on metabolomics: A review. *Chemosphere* **2022**, 286, 131815.
43. Adnan, M.; Xiao, B. H.; Xiao, P. W.; Zhao, P.; Bibi, S., Heavy Metal, Waste, COVID-19, and Rapid Industrialization in This Modern Era-Fit for Sustainable Future. *Sustainability* **2022**, 14 (8), 4746.
44. Zhang, J. W.; Sun, X. H.; Deng, J. G.; Li, G. L.; Li, Z. J.; Jiang, J. K.; Wu, Q. R.; Duan, L., Emission characteristics of heavy metals from a typical copper smelting plant. *Journal of Hazardous Materials* **2022**, 424, 127311.
45. Llanos, Y.; Cortes, S.; Martinez, A.; Pozo, K.; Pribylova, P.; Klanova, J.; Jorquera, H., Local and regional sources of organochlorine pesticides in a rural zone in central Chile. *Atmospheric Pollution Research* **2022**, 13 (5), 101411.
46. Feltracco, M.; Barbaro, E.; Maule, F.; Bortolini, M.; Gabrieli, J.; De Blasi, F.; Cairns, W. R.; Dallo, F.; Zangrando, R.; Barbante, C.; Gambaro, A., Airborne polar pesticides in rural and mountain sites of North-Eastern Italy: An emerging air quality issue. *Environmental Pollution* **2022**, 308, 119657
47. Decuq, C.; Bourdat-Deschamps, M.; Benoit, P.; Bertrand, C.; Benabdallah, R.; Esnault, B.; Durand, B.; Loubet, B.; Fritsch, C.; Pelosi, C.; Gaba, S.; Bretagnolle, V.; Bedos, C., A

multiresidue analytical method on air and rainwater for assessing pesticide atmospheric contamination in untreated areas. *Science of the Total Environment* **2022**, 823, 153582.

48. Xiang, Y. J.; Jiang, L.; Zhou, Y. Y.; Luo, Z. R.; Zhi, D.; Yang, J.; Lam, S. S., Microplastics and environmental pollutants: Key interaction and toxicology in aquatic and soil environments. *Journal of Hazardous Materials* **2022**, 422, 126843.

49. Jiang, J.; Shi, K.; Zhang, X. N.; Yu, K.; Zhang, H.; He, J.; Ju, Y.; Liu, J. L., From plastic waste to wealth using chemical recycling: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2022**, 10 (1), 106867.

50. Kumar, R.; Manna, C.; Padha, S.; Verma, A.; Sharma, P.; Dhar, A.; Ghosh, A.; Bhattacharya, P., Micro(nano)plastics pollution and human health: How plastics can induce carcinogenesis to humans? *Chemosphere* **2022**, 298, 134267.

51. Malleswari, S.; Mohana, T. K. In *Air pollution monitoring system using IoT devices: Review*, 1st International Conference on Computations in Materials and Applied Engineering (CMAE), India, May 01-02; India, 2021; pp 1147-1150.

52. Ramzan, M.; Iqbal, H. A.; Usman, M.; Ozturk, I., Environmental pollution and agricultural productivity in Pakistan: new insights from ARDL and wavelet coherence approaches. *Environmental Science and Pollution Research* **2022**, 29 (19), 28749-28768.

53. Silva, L. F. O.; Oliveira, M. L. S.; Neckel, A.; Maculan, L. S.; Milanes, C. B.; Bodah, B. W.; Cambrussi, L. P.; Dotto, G. L., Effects of atmospheric pollutants on human health and deterioration of medieval historical architecture (North Africa, Tunisia). *Urban Climate* **2022**, 41, 101046.

54. Wanner, H., Effects of atmospheric pollution on human health. *Experientia* **1993**, 49, 754-758.

55. Zhai, H. R.; Yao, J. Q.; Wang, G. H.; Tang, X. M., Study of the Effect of Vegetation on Reducing Atmospheric Pollution Particles. *Remote Sensing* **2022**, 14 (5), 1255.

56. Marques, M.; Domingo, J. L., Positive association between outdoor air pollution and the incidence and severity of COVID-19. A review of the recent scientific evidences. *Environmental Research* **2022**, 203, 111930.

57. Lan, J. H.; Xu, H.; Sheng, E. G.; Yu, K. K.; Wu, H. X.; Zhou, K. G.; Yan, D. N.; Ye, Y. D.; Wang, T. L., Climate changes reconstructed from a glacial lake in High Central Asia over the past two millennia. *Quaternary International* **2018**, 487, 43-53.

58. Paschalidou, A. K.; Petrou, I.; Fytianos, G.; Kassomenos, P., Anatomy of the atmospheric emissions from the transport sector in Greece: trends and challenges. *Environmental Science and Pollution Research* **2022**, 29 (23), 34670-34684.



59. Yi, H. R.; Zhao, L. J.; Qian, Y.; Zhou, L. X.; Yang, P. L., How to achieve synergy between carbon dioxide mitigation and air pollution control? Evidence from China. *Sustainable Cities and Society* **2022**, *78*, 103609.
60. Leroutier, M.; Quirion, P., Air pollution and CO<sub>2</sub> from daily mobility: Who emits and Why? Evidence from Paris. *Energy Economics* **2022**, *109*, 105941.
61. Singh, P.; Chaudhuri, A. S.; Verma, P.; Singh, V. K.; Meena, S. R., Earth observation data sets in monitoring of urbanization and urban heat island of Delhi, India. *Geomatics Natural Hazards & Risk* **2022**, *13* (1), 1762-1779.
62. Tian, Y. L.; Li, X. Y.; Sun, H. T.; Xue, W. H.; Song, J. X., Characteristics of atmospheric pollution and the impacts of environmental management over a megacity, northwestern China. *Urban Climate* **2022**, *42*, 101114.
63. Until, E., World Population Prospects: 2012 Revision. *United Nations Department of Economic Social Affairs: New York, NY, USA* **2013**.
64. Gao, Y. J.; Zhao, J. Y.; Han, L., Exploring the spatial heterogeneity of urban heat island effect and its relationship to block morphology with the geographically weighted regression model. *Sustainable Cities and Society* **2022**, *76*, 103431.
65. Zhang, N. Y.; Zhang, J. J.; Chen, W.; Su, J. J., Block-based variations in the impact of characteristics of urban functional zones on the urban heat island effect: A case study of Beijing. *Sustainable Cities and Society* **2022**, *76*, 103529.
66. Orgeret, F.; Thiebault, A.; Kovacs, K. M.; Lydersen, C.; Hindell, M. A.; Thompson, S. A.; Sydeman, W. J.; Pistorius, P. A., Climate change impacts on seabirds and marine mammals: The importance of study duration, thermal tolerance and generation time. *Ecology Letters* **2022**, *25* (1), 218-239.
67. Campagna, L. M.; Fiorito, F., On the Impact of Climate Change on Building Energy Consumptions: A Meta-Analysis. *Energies* **2022**, *15* (1), 354.
68. Pfau, S. F.; Hanssen, S. V.; Straatsma, M. W.; Koopman, K. R.; Leuven, R.; Huijbregts, M. A. J., Life cycle greenhouse gas benefits or burdens of residual biomass from landscape management. *Journal of Cleaner Production* **2019**, *220*, 698-706.
69. MANSILLA, H. A. L., El cambio climático y sus efectos en determinados derechos humanos. *Anuario Hispano-Luso-Americano De Derecho Internacional* **2019**, *24*, 2019-2020.
70. Honscha, L. C.; Penteadó, J. O.; de Sá Gama, V.; da Silva Bonifácio, A.; Aikawa, P.; Dos Santos, M.; Baisch, P. R. M.; Muccillo-Baisch, A. L.; da Silva Júnior, F. M. R., Health impact assessment of air pollution in an area of the largest coal mine in Brazil. *Environmental Science Pollution Research* **2021**, 1-9.

71. Maio, S.; Sarno, G.; Tagliaferro, S.; Pirona, F.; Stanisci, I.; Baldacci, S.; Viegi, G., Outdoor air pollution and respiratory health. *The International Journal of Tuberculosis Lung Disease* **2023**, *27* (1), 7-12.
72. Roach, S. A., On assessment of hazards to health at work. *AIHA Journal* **1994**, *55* (12), 1125.
73. Ali, M. U.; Gong, Z. M.; Ali, M. U.; Asmi, F.; Muhammad, R., CO<sub>2</sub> emission, economic development, fossil fuel consumption and population density in India, Pakistan and Bangladesh: A panel investigation. *International Journal of Finance & Economics* **2022**, *27* (1), 18-31.
74. Ajmal, Z.; ul Haq, M.; Naciri, Y.; Djellabi, R.; Hassan, N.; Zamanh, S.; Murtaza, A.; Kumarj, A.; Al-Sehemi, A. G.; Algarni, H.; Al-Hartomy, O. A.; Dong, R.; Hayat, A.; Qadeer, A., Recent advancement in conjugated polymers based photocatalytic technology for air pollutants abatement: Cases of CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, and VOCs. *Chemosphere* **2022**, *308*, 136358.
75. Secretaria de medio ambiente, S., Monitoreo de calidad del aire. Normatividad, Ed. Diario Oficial de la Federación, DOF.: Ciudad de México, 2023.
76. Santiago, J. L.; Rivas, E.; Gamarra, A. R.; Vivanco, M. G.; Buccolieri, R.; Martilli, A.; Lechon, Y.; Martin, F., Estimates of population exposure to atmospheric pollution and health-related externalities in a real city: The impact of spatial resolution on the accuracy of results. *Science of the Total Environment* **2022**, *819*, 152062.
77. Sosa, G., *Transversalidad de la política de la calidad del aire en México*. Instituto Mora: 2019.
78. Vargas, R.; Yopez, E. A.; Andrade, J. L.; Angeles, G.; Arredondo, T.; Castellanos, A. E.; Delgado-Balbuena, J.; Garatuza-Payan, J.; Del Castillo, E. G.; Oechel, W.; Rodriguez, J. C.; Sanchez-Azofeifa, A.; Velasco, E.; Vivoni, E. R.; Watts, C., Progress and opportunities for monitoring greenhouse gases fluxes in Mexican ecosystems: the MexFlux network. *Atmosfera* **2013**, *26* (3), 325-336.
79. Zhang, H.; Xue, K. L.; Cheng, C.; Gao, D.; Chen, H. P., Study on the performance of CO<sub>2</sub> capture from flue gas with ceramic membrane contactor. *Separation and Purification Technology* **2021**, *265*, 118521.
80. Reznikova, A.; Kosareva, E.; Ulyanova, T.; Dyshekova, O.; Gaylomazova, E. In *Quizlet Time: Interactive Didactic Platforms as a Part of Digital Educational Space*, XV International Scientific Conference "Interagromash 2022" Global Precision Ag Innovation 2022, Volume 2, Springer: 2023; pp 1118-1128.

81. Destek, M. A.; Sarkodie, S. A., Investigation of environmental Kuznets curve for ecological footprint: The role of energy and financial development. *Science of the Total Environment* **2019**, *650*, 2483-2489.
82. Du, Q. Q.; Zhang, M. J.; Wang, S. J.; Che, C. W.; Ma, R.; Ma, Z. Z., Changes in air temperature over China in response to the recent global warming hiatus. *Journal of Geographical Sciences* **2019**, *29* (4), 496-516.
83. Labriet, M.; Joshi, S. R.; Babonneau, F.; Edwards, N. R.; Holden, P. B.; Kanudia, A.; Loulou, R.; Vielle, M., Worldwide impacts of climate change on energy for heating and cooling. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change* **2015**, *20* (7), 1111-1136.
84. Gou, R. J.; Liu, Y. H.; Wang, C. C., The Controlling Mechanisms of the Recent Global Warming Hiatus: A Focus on the Internal Variabilities. *Tellus Series a-Dynamic Meteorology and Oceanography* **2022**, *74*, 172-186.
85. Williams, E.; Guha, A.; Boldi, R.; Christian, H.; Buechler, D., Global lightning activity and the hiatus in global warming. *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics* **2019**, *189*, 27-34.
86. Rahmstorf, S.; Cazenave, A.; Church, J. A.; Hansen, J. E.; Keeling, R. F.; Parker, D. E.; Somerville, R. C. J., Recent climate observations compared to projections. *Science* **2007**, *316* (5825), 709-709.
87. Hansen, J.; Sato, M.; Ruedy, R.; Schmidt, G.; Lo, K.; Persin, A., Global temperature in 2021. *Diponível em <http://www.columbia.edu/~jeh1/mailings/Temperature>. 13January. pdf. Acesso em* **2022**, *1* (02).
88. Pang, X.; Shaw, M. D.; Gillot, S.; Lewis, A. C., The impacts of water vapour and co-pollutants on the performance of electrochemical gas sensors used for air quality monitoring. *Sensors Actuators B: Chemical* **2018**, *266*, 674-684.
89. Solomon, S.; Rosenlof, K. H.; Portmann, R. W.; Daniel, J. S.; Davis, S. M.; Sanford, T. J.; Plattner, G. K., Contributions of Stratospheric Water Vapor to Decadal Changes in the Rate of Global Warming. *Science* **2010**, *327* (5970), 1219-1223.
90. Solomon, S.; Rosenlof, K. H.; Portmann, R. W.; Daniel, J. S.; Davis, S. M.; Sanford, T. J.; Plattner, G.-K. J. S., Contributions of stratospheric water vapor to decadal changes in the rate of global warming. **2010**, *327* (5970), 1219-1223.
91. Cai, Y. F.; Sam, C. Y.; Chang, T. Y., Nexus between clean energy consumption, economic growth and CO<sub>2</sub> emissions. *Journal of Cleaner Production* **2018**, *182*, 1001-1011.
92. gil, a., [elordenmundial.com/mapas-y-graficos/los-paises-que-mas-co2-generan-del-mundo/](http://elordenmundial.com/mapas-y-graficos/los-paises-que-mas-co2-generan-del-mundo/). **2021**.

93. Olguin, M.; Wayson, C.; Fellows, M.; Birdsey, R.; Smyth, C. E.; Magnan, M.; Dugan, A. J.; Mascorro, V. S.; Alanis, A.; Serrano, E.; Kurz, A. A., Applying a systems approach to assess carbon emission reductions from climate change mitigation in Mexico's forest sector. *Environmental Research Letters* **2018**, *13* (3), 035003.
94. Lamb, W. F.; Wiedmann, T.; Pongratz, J.; Andrew, R.; Crippa, M.; Olivier, J. G. J.; Wiedenhofer, D.; Mattioli, G.; Al Khourdajie, A.; House, J.; Pachauri, S.; Figueroa, M.; Saheb, Y.; Slade, R.; Hubacek, K.; Sun, L. X.; Ribeiro, S. K.; Khennas, S.; du Can, S. D.; Chapungu, L.; Davis, S. J.; Bashmakov, I.; Dai, H. C.; Dhakal, S.; Tan, X. C.; Geng, Y.; Gu, B. H.; Minx, J., A review of trends and drivers of greenhouse gas emissions by sector from 1990 to 2018. *Environmental Research Letters* **2021**, *16* (7), 073005.
95. Wakerley, D.; Lamaison, S.; Wicks, J.; Clemens, A.; Feaster, J.; Corral, D.; Jaffer, S. A.; Sarkar, A.; Fontecave, M.; Duoss, E. B.; Baker, S.; Sargent, E. H.; Jaramillo, T. F.; Hahn, C., Gas diffusion electrodes, reactor designs and key metrics of low-temperature CO<sub>2</sub> electrolyzers. *Nature Energy* **2022**, *7* (2), 130-143.
96. Wang, D. C.; Xiao, J. Z.; Duan, Z. H., Strategies to accelerate CO<sub>2</sub> sequestration of cement-based materials and their application prospects. *Construction and Building Materials* **2022**, *314*, 125646.
97. Espoir, D. K.; Mudiangombe, B. M.; Bannor, F.; Sunge, R.; Tshitaka, J. L. M., CO<sub>2</sub> emissions and economic growth: Assessing the heterogeneous effects across climate regimes in Africa. *Science of the Total Environment* **2022**, *804*, 150089.
98. Nadeau, K. C.; Agache, I.; Jutel, M.; Maesano, I. A.; Akdis, M.; Sampath, V.; D'Amato, G.; Cecchi, L.; Traidl-Hoffmann, C.; Akdis, C. A., Climate change: A call to action for the united nations. *Allergy* **2022**, *77* (4), 1087-1090.
99. Brown, C.; Alexander, P.; Arneth, A.; Holman, I.; Rounsevell, M., Achievement of Paris climate goals unlikely due to time lags in the land system. *Nature Climate Change* **2019**, *9* (3), 203-208.
100. Pao, Y. C.; Chen, T. W.; Moualeu-Ngangue, D. P.; Stutzel, H., Environmental triggers for photosynthetic protein turnover determine the optimal nitrogen distribution and partitioning in the canopy. *Journal of Experimental Botany* **2019**, *70* (9), 2419-2434.
101. Vicedo-Cabrera, A. M.; Guo, Y. M.; Sera, F.; Huber, V.; Schleussner, C. F.; Mitchell, D.; Tong, S. L.; Coelho, M.; Saldiva, P. H. N.; Lavigne, E.; Correa, P. M.; Ortega, N. V.; Kan, H. D.; Osorio, S.; Kysely, J.; Urban, A.; Jaakkola, J. J. K.; Rytty, N. R. I.; Pascal, M.; Goodman, P. G.; Zeka, A.; Michelozzi, P.; Scortichini, M.; Hashizume, M.; Honda, Y.; Hurtado-Diaz, M.; Cruz, J.; Seposo, X.; Kim, H.; Tobias, A.; Iniguez, C.; Forsberg, B.; Astrom, D. O.; Ragettli, M. S.;

Roosli, M.; Guo, Y. L.; Wu, C. F.; Zanobetti, A.; Schwartz, J.; Bell, M. L.; Dang, T. N.; Van, D. D.; Heaviside, C.; Vardoulakis, S.; Hajat, S.; Haines, A.; Armstrong, B.; Ebi, K. L.; Gasparrini, A., Temperature-related mortality impacts under and beyond Paris Agreement climate change scenarios. *Climatic Change* **2018**, *150* (3-4), 391-402.

102. Meinshausen, M.; Lewis, J.; McGlade, C.; Gutschow, J.; Nicholls, Z.; Burdon, R.; Cozzi, L.; Hackmann, B., Realization of Paris Agreement pledges may limit warming just below 2 degrees C. *Nature* **2022**, *604* (7905), 304-309.

103. Lu, X. P.; Bruggeman, P. J.; Reuter, S.; Naidis, G.; Bogaerts, A.; Laroussi, M.; Keidar, M.; Robert, E.; Pouvesle, J. M.; Liu, D. W.; Ostrikov, K., Grand challenges in low temperature plasmas. *Frontiers in Physics* **2022**, 1036.

104. Laarhoven, M. Investigation of the optical emission in gas discharges *Final bachelor project* [Online], 2019.

105. Baena-Moreno, F. M.; le Sache, E.; Pastor-Perez, L.; Reina, T. R., Membrane-based technologies for biogas upgrading: a review. *Environmental Chemistry Letters* **2020**, *18* (5), 1649-1658.

106. Song, C. F.; Liu, Q. L.; Ji, N.; Deng, S.; Zhao, J.; Li, Y.; Song, Y. J.; Li, H. L., Alternative pathways for efficient CO<sub>2</sub> capture by hybrid processes-A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2018**, *82*, 215-231.

107. Woodford, C. J. O. d. h. w. e. c. d.-e. h., Explain that stuff. **2020**.

108. de Meyer, F.; Bignaud, C., The use of catalysis for faster CO<sub>2</sub> absorption and energy-efficient solvent regeneration: An industry-focused critical review. *Chemical Engineering Journal* **2022**, *428*, 131264.

109. Khalifa, O.; Alkhatib, III; Bahamon, D.; Alhajaj, A.; Abu-Zahra, M. R. M.; Vega, L. F., Modifying absorption process configurations to improve their performance for Post-Combustion CO<sub>2</sub> capture - What have we learned and what is still Missing? *Chemical Engineering Journal* **2022**, *430*, 133096.

110. Yu, Y. N.; Shen, Y.; Zhou, X. W.; Liu, F.; Zhang, S. H.; Lu, S. J.; Ye, J. X.; Li, S. J.; Chen, J. M.; Li, W., Relationship between tertiary amine's physical property and biphasic solvent's CO<sub>2</sub> absorption performance: Quantum calculation and experimental demonstration. *Chemical Engineering Journal* **2022**, *428*, 131241.

111. Adeyemi, I.; Abu-Zahra, M. R. M.; Alnashef, I. In *Experimental Study of the Solubility of CO<sub>2</sub> in Novel Amine Based Deep Eutectic Solvents*, 8th International Conference on Applied Energy (ICAE), Beijing Inst Technol, Beijing, Peoples r China, Oct 08-11; Beijing Inst Technol, Beijing, Peoples r China, 2016; pp 1394-1400.

112. Gordesli Duatepe, F. P.; Orhan, O. Y.; Alper, E. In *Kinetics of carbon dioxide absorption by nonaqueous solutions of promoted sterically hindered amines*, 13th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT), Lausanne, SWITZERLAND, Nov 14-18; Lausanne, SWITZERLAND, 2016; pp 57-65.
113. Ma, C. D.; Bai, J. L.; Demir, M.; Hu, X.; Liu, S. F.; Wang, L. L., Water chestnut shell-derived N/S-doped porous carbons and their applications in CO<sub>2</sub> adsorption and supercapacitor. *Fuel* **2022**, *326*, 125119.
114. He, C. Z.; Wang, H. T.; Fu, L.; Huo, J. R.; Zheng, Z. H.; Zhao, C. X.; An, M., Principles for designing CO<sub>2</sub> adsorption catalyst: Serving thermal conductivity as the determinant for reactivity. *Chinese Chemical Letters* **2022**, *33* (2), 990-994.
115. Muthiya, S. J.; Natrayan, L.; Yuvaraj, L.; Subramaniam, M.; Dhanraj, J. A.; Mammo, W. D., Development of Active CO<sub>2</sub> Emission Control for Diesel Engine Exhaust Using Amine-Based Adsorption and Absorption Technique. *Adsorption Science & Technology* **2022**, *2022*, 1-8.
116. Chikizurita, Adsorción. 2015.[online], <https://fisicoquimica1.wordpress.com/author>.
117. Ji, Y. F.; Zhang, M. C.; Guan, K. C.; Liu, G. P.; Jin, W. Q.; Zhao, J., High-Performance CO<sub>2</sub> Capture through Polymer-Based Ultrathin Membranes. *Advanced Functional Materials* **2019**, *29* (33), 1900735.
118. Mutch, G. A.; Shulda, S.; McCue, A. J.; Menart, M. J.; Ciobanu, C. V.; Ngo, C.; Anderson, J. A.; Richards, R. M.; Vega-Maza, D., Carbon Capture by Metal Oxides: Unleashing the Potential of the (111) Facet. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140* (13), 4736-4742.
119. Goepfert, A.; Zhang, H.; Sen, R.; Dang, H.; Prakash, G. K. S., Oxidation-Resistant, Cost-Effective Epoxide-Modified Polyamine Adsorbents for CO<sub>2</sub> Capture from Various Sources Including Air. *Chemsuschem* **2019**, *12* (8), 1712-1723.
120. Cloete, S.; Giuffrida, A.; Romano, M. C.; Zaabout, A., Economic assessment of the swing adsorption reactor cluster for CO<sub>2</sub> capture from cement production. *Journal of Cleaner Production* **2020**, *275*, 123024.
121. Giordano, L.; Roizard, D.; Favre, E., Life cycle assessment of post-combustion CO<sub>2</sub> capture: A comparison between membrane separation and chemical absorption processes. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2018**, *68*, 146-163.
122. Song, C.; Liu, Q.; Ji, N.; Deng, S.; Zhao, J.; Li, Y.; Song, Y.; Li, H. J. R.; Reviews, S. E., Alternative pathways for efficient CO<sub>2</sub> capture by hybrid processes—a review. **2018**, *82*, 215-231.

123. Li, M.; Jiang, X. B.; He, G. H., Application of membrane separation technology in post-combustion carbon dioxide capture process. *Frontiers of Chemical Science and Engineering* **2014**, *8* (2), 233-239.
124. Liang, J.; Xie, Y. Q.; Wu, Q.; Wang, X. Y.; Liu, T. T.; Li, H. F.; Huang, Y. B.; Cao, R., Zinc Porphyrin/Imidazolium Integrated Multivariate Zirconium Metal-Organic Frameworks for Transformation of CO<sub>2</sub> into Cyclic Carbonates. *Inorganic Chemistry* **2018**, *57* (5), 2584-2593.
125. Olivares-Marin, M.; Drage, T. C.; Maroto-Valer, M. M., Novel lithium-based sorbents from fly ashes for CO<sub>2</sub> capture at high temperatures. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2010**, *4* (4), 623-629.
126. Ugale, B.; Dhankhar, S. S.; Nagaraja, C. M., Interpenetrated Metal-Organic Frameworks of Cobalt(II): Structural Diversity, Selective Capture, and Conversion of CO<sub>2</sub>. *Crystal Growth & Design* **2017**, *17* (6), 3295-3305.
127. Vieillard, J.; Bouazizi, N.; Fioresi, F.; Bargougui, R.; Brun, N.; Fotsing, P. N.; Woumfo, E. D.; Thoumire, O.; Atmani, H.; Mofaddel, N.; Le Derf, F., Cobalt nanoparticles embedded into polydimethylsiloxane-grafted cocoa shell: functional agrowaste for CO<sub>2</sub> capture. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics* **2019**, *30* (4), 3942-3951.
128. Yao, C.; Zhou, S. L.; Kang, X. J.; Zhao, Y.; Yan, R.; Zhang, Y.; Wen, L. L., A Cationic Zinc-Organic Framework with Lewis Acidic and Basic Bifunctional Sites as an Efficient Solvent-Free Catalyst: CO<sub>2</sub> Fixation and Knoevenagel Condensation Reaction. *Inorganic Chemistry* **2018**, *57* (17), 11157-11164.
129. Zhao, Q. H.; Wu, F.; Xie, K.; Singh, R.; Zhao, J. H.; Xiao, P.; Webley, P. A., Synthesis of a novel hybrid adsorbent which combines activated carbon and zeolite NaUSY for CO<sub>2</sub> capture by electric swing adsorption (ESA). *Chemical Engineering Journal* **2018**, *336*, 659-668.
130. Claudio-Rizo, J. A.; Cano Salazar, L. F.; Flores-Guia, T. E.; Cabrera-Munguia, D. A., Nanostructured metal-organic frameworks (MOFs) applied to controlled drug delivery. *Mundo nano* **2021**, *14* (26).
131. Sun, Z.; Liao, Y.; Zhao, S.; Zhang, X.; Liu, Q.; Shi, X., Research progress in metal-organic frameworks (MOFs) in CO<sub>2</sub> capture from post-combustion coal-fired flue gas: characteristics, preparation, modification and applications. *Journal of Materials Chemistry A* **2022**, *10* (10), 5174-5211.
132. Dhinasekaran, D.; Soundharraj, P.; Jagannathan, M.; Rajendran, S.; Rajendran, A. R., Hybrid ZnO nanostructures modified graphite electrode as an efficient urea sensor for environmental pollution monitoring. *Chemosphere* **2022**, *296*, 133918.

133. Ochoa-Fernandez, E.; Ronning, M.; Yu, X. F.; Grande, T.; Chen, D., Compositional effects of nanocrystalline lithium zirconate on its CO<sub>2</sub> capture properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, *47* (2), 434-442.
134. Todan, L.; Culita, D. C.; Crisan, D.; Dragan, N.; Pandele-Cusu, J.; Papa, F., oxide powders from tartaric acid Mg/Zr coordination compounds with CO<sub>2</sub> adsorption properties. *Revista Romana De Materiale-Romanian Journal of Materials* **2018**, *48* (3), 301-307.
135. Kavitha, S.; Kurian, M., Effect of zirconium doping in the microstructure, magnetic and dielectric properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, *799*, 147-159.
136. Li, W. H.; Liu, Y.; Mu, M. C.; Ding, F. S.; Liu, Z. M.; Guo, X. W.; Song, C. S., Organic acid-assisted preparation of highly dispersed Co/ZrO<sub>2</sub> catalysts with superior activity for CO<sub>2</sub> methanation. *Applied Catalysis B-Environmental* **2019**, *254*, 531-540.
137. Mohammed, M. A.; Salman, S. R.; Wasna'a, M. A., Structural, optical, electrical and gas sensor properties of ZrO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel technique. *NeuroQuantology* **2020**, *18* (3), 22.
138. Structure, C. C., Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition-2012" in SpringerMaterials. Springer, Berlin: 2016.
139. Baig, N.; Kammakam, I.; Falath, W., Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials Advances* **2021**, *2* (6), 1821-1871.
140. Okey-Onyesolu, C. F.; Hassanisaadi, M.; Bilal, M.; Barani, M.; Rahdar, A.; Iqbal, J.; Kyzas, G. Z., Nanomaterials as Nanofertilizers and Nanopesticides: An Overview. *Chemistryselect* **2021**, *6* (33), 8645-8663.
141. Mujica, V., Quantum Confinement Effects in Nano-materials. *Bulletin of the American Physical Society* **2017**, *62*.
142. Neikov, O. D.; Naboychenko, S. S.; Murashova, I. V.; Gopienko, V. G.; Frishberg, I. V.; Lotsko, D. V., *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders: Technologies and Applications, 1st Edition*. 2009; p 1-621.
143. Li, J. H.; Zhang, J. Z., Optical properties and applications of hybrid semiconductor nanomaterials. *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253* (23-24), 3015-3041.
144. Saleh, T. A., Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities. *Environmental Technology & Innovation* **2020**, *20*, 101067.
145. Lu, J. G.; Fujita, S.; Kawaharamura, T.; Nishinaka, H.; Kamada, Y.; Ohshima, T.; Ye, Z. Z.; Zeng, Y. J.; Zhang, Y. Z.; Zhu, L. P.; He, H. P.; Zhao, B. H., Carrier concentration



dependence of band gap shift in n-type ZnO : Al films. *Journal of Applied Physics* **2007**, *101* (8), 083705.

146. Singh, V.; Yadav, P.; Mishra, V., Recent advances on classification, properties, synthesis, and characterization of nanomaterials. *Green synthesis of nanomaterials for bioenergy applications* **2020**, 83-97.

147. Abid, N.; Khan, M.; Shujait, S.; Chaudhary, K.; Ikram, M.; Imran, M.; Haider, J.; Khan, M.; Khan, Q.; Maqbool, M., Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* **2022**, *300*, 102597.

148. Liu, J.; Zhang, H.; Qiu, M.; Peng, Z. H.; Leung, M. K. H.; Lin, W. F.; Xuan, J., A review of non-precious metal single atom confined nanomaterials in different structural dimensions (1D-3D) as highly active oxygen redox reaction electrocatalysts. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, *8* (5), 2222-2245.

149. Kolahalam, L. A.; Viswanath, I. V. K.; Diwakar, B. S.; Govindh, B.; Reddy, V.; Murthy, Y. L. N. In *Review on nanomaterials: Synthesis and applications*, 2nd International Conference on Applied Sciences and Technology (ICAST) - Material Science, Bali, INDONESIA, Oct 24-25; Bali, INDONESIA, 2019; pp 2182-2190.

150. Livage, J.; Beteille, F.; Roux, C.; Chatry, M.; Davidson, P., Sol-gel synthesis of oxide materials. *Acta Materialia* **1998**, *46* (3), 743-750.

151. Comite, A., Preparation of silica membranes by sol-gel method. In *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*, Elsevier: 2017; pp 3-23.

152. Barhoum, A.; Makhlof, A. S. H., *Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures*. Elsevier: 2018.

153. Hench, L. L.; West, J. K., the sol-gel process. *Chemical Reviews* **1990**, *90* (1), 33-72.

154. Bhowmick, T.; Ghosh, A.; Nag, S.; Majumder, S. B., Sensitive and selective CO<sub>2</sub> gas sensor based on CuO/ZnO bilayer thin-film architecture. *Journal of Alloys and Compounds* **2022**, *903*, 163871.

155. Zito, C. A.; Perfecto, T. M.; Dippel, A. C.; Volanti, D. P.; Koziej, D., Low-temperature carbon dioxide gas sensor based on yolk-shell ceria nanospheres. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2020**, *12* (15), 17757-17763.

156. Ramgir, N. S. S., KR; Bhangare, B.; Debnath, A., Electronic Nose based on chemiresistive sensors for toxic gas detection. *Journal of Materials NanoScience* **2022**, *9* (2), 79-90.

157. Willa, C.; Schmid, A.; Briand, D.; Yuan, J.; Koziej, D., Lightweight, room-temperature CO<sub>2</sub> gas sensor based on rare-earth metal-free composites- An impedance study. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9* (30), 25553-25558.
158. Seesaard, T.; Goel, N.; Kumar, M.; Wongchoosuk, C., Advances in gas sensors and electronic nose technologies for agricultural cycle applications. *Computers and Electronics in Agriculture* **2022**, *193*, 106673.
159. Halley, S.; Ramaiyan, K. P.; Tsui, L. K.; Garzon, F., A review of zirconia oxygen, NO<sub>x</sub>, and mixed potential gas sensors - History and current trends. *Sensors and Actuators B-Chemical* **2022**, *370*, 132363.
160. Berhanu, A. L.; Gaurav; Mohiuddin, I.; Malik, A. K.; Aulakh, J. S.; Kumar, V.; Kim, K. H., A review of the applications of Schiff bases as optical chemical sensors. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* **2019**, *116*, 74-91.
161. Hwang, D. W.; Lee, S.; Seo, M.; Chung, T. D., Recent advances in electrochemical non-enzymatic glucose sensors - A review. *Analytica Chimica Acta* **2018**, *1033*, 1-34.
162. Hu, F. X.; Hu, T.; Chen, S. H.; Wang, D. P.; Rao, Q. H.; Liu, Y. H.; Dai, F. Y.; Guo, C. X.; Yang, H. B.; Li, C. M., Single-Atom Cobalt-Based Electrochemical Biomimetic Uric Acid Sensor with Wide Linear Range and Ultralow Detection Limit. *Nano-Micro Letters* **2021**, *13* (1), 1.3.
163. Upadhyay, D.; Roondhe, B.; Pratap, A.; Jha, P. K., Two-dimensional delafossite cobalt oxyhydroxide as a toxic gas sensor. *Applied Surface Science* **2019**, *476*, 198-204.
164. Guillen-Bonilla, A.; Blanco-Alonso, O.; Guillen-Bonilla, J.; Olvera-Amador, M. D.; Rodriguez-Betancourt, V. M.; Sanchez-Martinez, A.; Moran-Lazaro, J. P.; Martinez-Garcia, M.; Guillen-Bonilla, H., Synthesis and characterization of cobalt antimonate nanostructures and their study as potential CO and CO<sub>2</sub> sensor at low temperatures. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics* **2018**, *29* (18), 15632-15642.
165. Duerschlag, J.; Mohr, W.; Ferdelman, T. G.; LaRoche, J.; Desai, D.; Croot, P. L.; Voss, D.; Zielinski, O.; Lavik, G.; Littmann, S.; Martinez-Perez, C.; Tschitschko, B.; Bartlau, N.; Osterholz, H.; Dittmar, T.; Kuypers, M. M. M., Niche partitioning by photosynthetic plankton as a driver of CO<sub>2</sub>-fixation across the oligotrophic South Pacific Subtropical Ocean. *Isme Journal* **2022**, *16* (2), 465-476.
166. Valluri, S.; Claremboux, V.; Kawatra, S., Opportunities and challenges in CO<sub>2</sub> utilization. *Journal of Environmental Sciences* **2022**, *113*, 322-344.
167. Maksymov, I. S.; Kostylev, M., Magneto-electronic hydrogen gas sensors: A critical review. *Chemosensors* **2022**, *10* (2), 49.

168. Zoller, S.; Koepf, E.; Nizamian, D.; Stephan, M.; Patane, A.; Haueter, P.; Romero, M.; Gonzalez-Aguilar, J.; Lieftink, D.; De, W. E.; Brendelberger, S.; Sizmann, A.; Steinfeld, A., A solar tower fuel plant for the thermochemical production of kerosene from H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>. *Joule* **2022**, 6 (7), 1606-1616.
169. Lim, Y. F.; Chua, C. S.; Lee, C. J. J.; Chi, D. Z., Sol-gel deposited Cu<sub>2</sub>O and CuO thin films for photocatalytic water splitting. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, 16 (47), 25928-25934.
170. Rojas, L. M. G.; Huerta-Aguilar, C. A.; Tecuapa-Flores, E. D.; Huerta-José, D. S.; Thangarasu, P.; Sidhu, J. S.; Singh, N.; Téllez, M. d. I. L. C. J. J. o. M. L., Why ionic liquids coated ZnO nanocomposites emerging as environmental remediates: Enhanced photo-oxidation of 4-nitroaniline and encouraged antibacterial behavior. **2020**, 319, 114107.
171. Casares, S. R. Synthesis and Gas Sensing Properties of Single Crystalline Metal-Oxide Nanostructures Universitat Rovira I Virgili, Tarragona, España, 2017.
172. Mohamedali, M.; Henni, A.; Ibrahim, H., Markedly improved CO<sub>2</sub> uptake using imidazolium-based ionic liquids confined into HKUST-1 frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials* **2019**, 284, 98-110.
173. Mohamedali, M.; Ibrahim, H.; Henni, A., Incorporation of acetate-based ionic liquids into a zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) as efficient sorbents for carbon dioxide capture. *Chemical Engineering Journal* **2018**, 334, 817-828.
174. Yusuf, N. Y. M.; Masdar, M. S.; Isahak, W.; Nordin, D.; Husaini, T.; Majlan, E. H.; Wu, S. Y.; Rejab, S. A. M.; Lye, C. C., Impregnated carbon-ionic liquid as innovative adsorbent for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation from biohydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, 44 (6), 3414-3424.
175. Feider, N. O.; Mahurin, S. M.; Do-Thanh, C. L.; Dai, S.; Jiang, D. E., Molecular dynamics simulations of a dicationic ionic liquid for CO<sub>2</sub> capture. *Journal of Molecular Liquids* **2021**, 335, 116163.
176. Vafaezadeh, M.; Aboudi, J.; Hashemi, M. M., A novel phenolic ionic liquid for 1.5 molar CO<sub>2</sub> capture: combined experimental and DFT studies. *Rsc Advances* **2015**, 5 (71), 58005-58009.
177. Sistla, Y. S.; Khanna, A., CO<sub>2</sub> absorption studies in amino acid-anion based ionic liquids. *Chemical Engineering Journal* **2015**, 273, 268-276.
178. Gurkan, B. E.; de la Fuente, J. C.; Mindrup, E. M.; Ficke, L. E.; Goodrich, B. F.; Price, E. A.; Schneider, W. F.; Brennecke, J. F., Equimolar CO<sub>2</sub> absorption by anion-functionalized ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132 (7), 2116-2117.

179. Zhang, X. W.; Zhang, R.; Liu, H. L.; Gao, H. X.; Liang, Z. W., Evaluating CO<sub>2</sub> desorption performance in CO<sub>2</sub>-loaded aqueous tri-solvent blend amines with and without solid acid catalysts. *Applied Energy* **2018**, *218*, 417-429.
180. Harun, K.; Salleh, N. A.; Deghfel, B.; Yaakob, M. K.; Mohamad, A. A., DFT + U calculations for electronic, structural, and optical properties of ZnO wurtzite structure: A review. *Results in Physics* **2020**, *16*, 102829.
181. Pandey, D. K.; Kagdada, H. L.; Materny, A.; Singh, D. K., Hybrid structure of ionic liquid and ZnO nano clusters for potential application in dye-sensitized solar cells. *Journal of Molecular Liquids* **2021**, *322*, 114538.
182. Sidhu, G. K.; Tripathi, S. K.; Kumar, R. In *Structural and Dielectric Properties of CTAB Modified ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles*, International Conference on Condensed Matter and Applied Physics (ICC), Bikaner, India, Oct 30-31; Bikaner, India, 2015.
183. Qin, J.; Cui, Z. D.; Yang, X. J.; Zhu, S. L.; Li, Z. Y.; Liang, Y. Q., Three-dimensionally ordered macroporous La<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> as high performance gas sensor to methanol. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, *635*, 194-202.
184. Kalam, K.; Seemen, H.; Mikkor, M.; Jogiaas, T.; Ritslaid, P.; Tamm, A.; Kukli, K.; Kasikov, A.; Link, J.; Stern, R.; Duenas, S.; Castan, H., Electrical and magnetic properties of atomic layer deposited cobalt oxide and zirconium oxide nanolaminates. *Thin Solid Films* **2019**, *669*, 294-300.
185. Stegmayer, M. A.; Milt, V. G.; Navascues, N.; Gamez, E.; Irusta, S.; Miro, E. E., Cobalt deposited on micro and nanometric structures of ceria and zirconia applied in diesel soot combustion. *Molecular Catalysis* **2020**, *481*, 1006336.
186. Gomez, L. E.; Boix, A. V.; Miro, E. E., Co/ZrO<sub>2</sub>, Co/CeO<sub>2</sub> and MnCoCe structured catalysts for COPrOx. *Catalysis Today* **2013**, *216*, 246-253.
187. Kumar, A.; Biswas, B.; Bhaskar, T., Effect of cobalt on titania, ceria and zirconia oxide supported catalysts on the oxidative depolymerization of prot and alkali lignin. *Bioresource Technology* **2020**, *299*, 122589.
188. Zu, D.; Wang, H. Y.; Yang, T. Z.; Wei, H. H.; Sun, S. Q.; Wu, H., Black ZrO<sub>2</sub> synthesized by molten lithium reduction strategy for photocatalytic hydrogen generation. *Journal of the American Ceramic Society* **2020**, *103* (8), 4035-4042.
189. Liu, F. Q.; Li, G. H.; Luo, S. W.; Li, W. H.; Huang, Z. G.; Li, W.; Su, F.; Li, C. Q.; Ding, Z. B.; Jiang, Q. L., Ultrafast Carbon Dioxide Sorption Kinetics Using Morphology-Controllable Lithium Zirconate. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11* (1), 691-698.

190. Zhan, X. W.; Cheng, Y. T.; Shirpour, M., Nonstoichiometry and Li-ion transport in lithium zirconate: The role of oxygen vacancies. *Journal of the American Ceramic Society* **2018**, *101* (9), 4053-4065.
191. Bhanu, J. U.; Babu, G. R.; Thangadurai, P., Influence of Mg ion concentration in ZrO<sub>2</sub> gate dielectric layered silicon based MOS capacitors for memory applications: Thorough understanding of conduction processes. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2019**, *89*, 85-96.
192. Rahmani, K.; Majzoobi, G. H.; Sadooghi, A.; Kashfi, M., Mechanical and physical characterization of Mg-TiO<sub>2</sub> and Mg-ZrO<sub>2</sub> nanocomposites produced by hot-pressing. *Materials Chemistry and Physics* **2020**, *246*, 122844.
193. Sniezek, E.; Szczerba, J.; Stoch, P.; Prorok, R.; Jastrzebska, I.; Bodnar, W.; Burkel, E., Structural properties of MgO-ZrO<sub>2</sub> ceramics obtained by conventional sintering, arc melting and field assisted sintering technique. *Materials & Design* **2016**, *99*, 412-420.
194. Colthup, N., *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. Elsevier: 2012.
195. Shannon, R. D., Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A* **1976**, *32* (SEP1), 751-767.
196. Kim, D. J., Lattice-parameters, ionic conductivities, and solubility limits in fluorite-structure Hf<sup>4+</sup>O<sub>2</sub>, Zr<sup>4+</sup>O<sub>2</sub>, Ce<sup>4+</sup>O<sub>2</sub>, Th<sup>4+</sup>O<sub>2</sub>, V<sup>4+</sup>O<sub>2</sub> oxide solid-solutions. *Journal of the American Ceramic Society* **1989**, *72* (8), 1415-1421.
197. Yao, Y.; Ren, L.; Gao, S.; Li, S., Histogram method for reliable thickness measurements of graphene films using atomic force microscopy (AFM). *Journal of Materials Science & Technology* **2017**, *33* (8), 815-820.
198. Dagdeviren, O. E.; Miyahara, Y.; Mascaro, A.; Enright, T.; Grütter, P., Amplitude Dependence of Resonance Frequency and its Consequences for Scanning Probe Microscopy. *Sensors* **2019**, *19* (20), 4510.
199. Tsunekawa, S.; Asami, K.; Ito, S.; Yashima, M.; Sugimoto, T., XPS study of the phase transition in pure zirconium oxide nanocrystallites. *Applied Surface Science* **2005**, *252* (5), 1651-1656.
200. Wong, P. C.; Li, Y. S.; Zhou, M. Y.; Mitchell, K. A. R., XPS investigations of the interactions of hydrogen with thin-films of zirconium-oxide .1. hydrogen treatments on a 10-angstrom thick-film. *Applied Surface Science* **1995**, *89* (3), 255-261.

201. Pietrogiacomini, D.; Tuti, S.; Campa, M. C.; Indovina, V., Cobalt supported on ZrO<sub>2</sub>: catalysts characterization and their activity for the reduction of NO with C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> in the presence of excess O<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B-Environmental* **2000**, *28* (1), 43-54.
202. Liotta, L. F.; Di Carlo, G.; Pantaleo, G.; Venezia, A. M.; Deganello, G., Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> composite oxides for methane emissions abatement: Relationship between Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> interaction and catalytic activity. *Applied Catalysis B-Environmental* **2006**, *66* (3-4), 217-227.
203. Kadari, A. S.; Ech-Chergui, A. N.; Mukherjee, S. K.; Velasco, L.; Singh, R. K.; Mohamedi, M. W.; Akyildiz, E.; Zoukel, A.; Driss-Khodja, K.; Amrani, B.; Chellali, M. R., Atomic mapping of Li:ZnO thin films and its spectroscopic analysis. *Inorganic Chemistry Communications* **2021**, *132*, 108852.
204. Kaur, A.; Ali, A., Lithium zirconate as a selective and cost-effective mixed metal oxide catalyst for glycerol carbonate production. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2020**, *59* (7), 2667-2679.
205. Tannhauser, D. S., Conductivity in iron oxides. *J. Phys. Chem. Solids* **1962**, *23* (1), 25-34.
206. Stone, H. E. N., Electrical conductivity and sintering in iron oxides at high temperatures. *J Mater Sci* **1968**, *3* (3), 321-325.
207. Słoczyński, J.; Grabowski, R.; Kozłowska, A.; Olszewski, P.; Lachowska, M.; Skrzypek, J.; Stoch, J., Effect of Mg and Mn oxide additions on structural and adsorptive properties of Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts for the methanol synthesis from CO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General* **2003**, *249* (1), 129-138.
208. Li, K.; Chen, J. G., CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol over ZrO<sub>2</sub>-Containing Catalysts: Insights into ZrO<sub>2</sub> Induced Synergy. *ACS Catalysis* **2019**, *9* (9), 7840-7861.
209. Khangale, P. R., Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Hydrocarbons over Zirconia-Supported Cobalt Catalyst Promoted with Potassium. *Catalysis Letters* **2022**, *152* (9), 2745-2755.
210. Dumrongbunditkul, P.; Witoon, T.; Chareonpanich, M.; Mungcharoen, T., Preparation and characterization of Co-Cu-ZrO<sub>2</sub> nanomaterials and their catalytic activity in CO<sub>2</sub> methanation. *Ceramics International* **2016**, *42* (8), 10444-10451.
211. Jincy, C. S.; Meena, P., Synthesis, characterization, and NH<sub>3</sub> gas sensing application of Zn doped cobalt oxide nanoparticles. *Inorganic Chemistry Communications* **2020**, *120*.
212. Hwang, J.; Rao, R. R.; Katayama, Y.; Lee, D.; Wang, X. R.; Crumlin, E.; Venkatesan, T.; Lee, H. N.; Shao-Horn, Y., CO<sub>2</sub> Reactivity on Cobalt-Based Perovskites. *Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122* (35), 20391-20401.

213. Chen, E. X.; Fu, H. R.; Lin, R.; Tan, Y. X.; Zhang, J., Highly selective and sensitive trimethylamine gas sensor based on cobalt imidazolate framework material. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2014**, 6 (24), 22871-22875.
214. Moran-Lazaro, J. P.; Blanco, O.; Rodriguez-Betancourt, V. M.; Reyes-Gomez, J.; Michel, C. R., Enhanced CO<sub>2</sub>-sensing response of nanostructured cobalt aluminate synthesized using a microwave-assisted colloidal method. *Sensors and Actuators B-Chemical* **2016**, 226, 518-524.
215. Momenzadeh, L.; Belova, I. V.; Murch, G. E., Prediction of the lattice thermal conductivity of zircon and the cubic and monoclinic phases of zirconia by molecular dynamics simulation. *Computational Materials Science* **2020**, 176, 109522.

# Publicaciones

---

- **García Rojas, L. M.**, Huerta-Aguilar, C. A., Navarrete, E., Llobet, E., & Thangarasu, P. (2023). Enhancement of the CO<sub>2</sub> Sensing/Capture through High Cationic Charge in M-ZrO<sub>2</sub> (Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, or Co<sup>3+</sup>): Experimental and Theoretical Studies. *ACS Applied Materials & Interfaces*.
- **Rojas, L. M. G.**, Huerta-Aguilar, C. A., Orta-Ledesma, M. T., Sosa-Echeverria, R., & Thangarasu, P. (2022). Zinc oxide nanoparticles coated with benzimidazole based ionic liquid performing as an efficient CO<sub>2</sub> capture: Experimental and Theoretical studies. *Journal of Molecular Structure*, 1265, 133466.
- **Rojas, L. M. G.**, Huerta-Aguilar, C. A., Tecuapa-Flores, E. D., Huerta-José, D. S., Thangarasu, P., Sidhu, J. S., & Téllez, M. D. L. L. C. (2020). Why ionic liquids coated ZnO nanocomposites emerging as environmental remediates: Enhanced photo-oxidation of 4-nitroaniline and encouraged antibacterial behavior. *Journal of Molecular Liquids*, 319, 114107.



# Apéndices

# Apéndice A

---

## A1. Técnicas de Caracterización Utilizadas

### A.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

Las muestras obtenidas se analizaron por el método de difracción de rayos X en polvos, con la finalidad de identificar las la estructuras cristalinas, fases presentes y tamaño de grano de las NPs antes y después del dopaje. El equipo empleado fue un difractómetro de rayos x Bruker D8 usando la radiación del ánodo de cobre ( $\text{Cu}^0$ ) con una  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ .

En efecto los rayos X se producen cuando un haz de electrones, acelerado por un alto voltaje incide sobre un blanco metálico lo que provoca una colisión entre los electrones y los átomos del metal lo que genera la emisión de rayos X. Aunque este proceso es muy complejo se puede explicar mediante dos mecanismos primordiales que explican el espectro de rayos X emitidos por un ánodo metálico.

- Por un lado, debido a su alta velocidad, los electrones incidentes pueden desplazar electrones cercanos al núcleo lo que provoca la ionización de los átomos del metal lo que incita al electrón de una capa exterior a ocupar el sitio vacante emitiendo radiación X característica del átomo.
- Por otro lado, a este perfil, se superpone el que generan los electrones rápidos que pierden velocidad debido a la presencia del fuerte campo eléctrico existente en la vecindad de los núcleos. La radiación producida por dicha desaceleración se manifiesta como radiación blanca, es decir que la longitud de onda de la radiación emitida varía.

El espectro característico se da cuando la energía de los electrones que inciden sobre la placa de metal rebasa cierto valor, entonces la intensidad de los rayos X producidos en función de su longitud de onda es discontinua y de líneas muy agudas sin embargo sus picos se encuentran en longitudes de onda definidas que dependen del material que constituye el blanco, por lo tanto, es un espectro característico del ánodo.

Cuando un haz de rayos X incide sobre un material cristalino, los electrones de los átomos que constituyen el sólido, oscilan con la misma frecuencia que la radiación incidente. Estos electrones son considerados como oscilador independientes, a pesar de que su amplitud es muy débil, estas interfieren entre sí para dar una onda resultante correspondiente al átomo, o sea el haz difractado en una dirección proveniente de cada uno de los átomos del cristal.

En ese sentido, si las ondas elementales están en fase sobre un plano perpendicular a la dirección considerada, sus amplitudes se suman y la intensidad resultante aumenta. Pero si hay una diferencia de fase entre las ondas dispersadas por dos átomos vecinos, las ondas elementales se anulan por interferencia. Así es como un cristal da origen a haces difractados en ciertas direcciones.

La medición de las diferentes intensidades de los rayos X difractados por un material cristalino, señala que hay ciertas direcciones en las que la intensidad es muy alta. W. L. Bragg propuso un modelo para deducir la posición de estos máximos de intensidad. Él supuso que los planos de átomos presentes en el cristal actúan como espejos o sea que se refleja una parte de la intensidad incidente. En otras palabras, la difracción se produce cuando las reflexiones debidas a planos paralelos interfieren constructivamente.

Los planos paralelos son equidistantes e infinitos y la distancia interplanar es  $d$  o, si se desea especificar que se trata de la distancia interplanar correspondiente a cierta familia de planos,  $d(hkl)$ . De manera puntual la onda que se difracta en el primer plano cristalino recorre una distancia menor que la que se difracta en el segundo plano, y esa diferencia de trayectoria es igual a  $FG + GH$  como lo ilustra la figura A.1.1. La diferencia de recorrido, para que la interferencia sea constructiva debe ser igual a un número entero de veces la longitud de onda de la radiación o sea, igual a  $n\lambda$ .

En la difracción de polvos la muestra está formada por un número infinito de cristalitos orientados al azar por lo que la incidencia del haz es la misma para todos de esta manera la muestra se coloca frente al haz de rayos X y se mueve un ángulo  $\theta$  mientras el contador se desplaza un ángulo  $2\theta$  respecto al haz incidente. Así, se cumple siempre en condición de Bragg. La gráfica de las intensidades en función

del ángulo  $2\theta$  se conoce como difractograma o patrón de difracción y se debe no sólo a la identidad de los átomos presentes en la muestra sino a los planos cristalinos que difractan los rayos X, es decir a la disposición de dichos átomos en el espacio<sup>1</sup>.

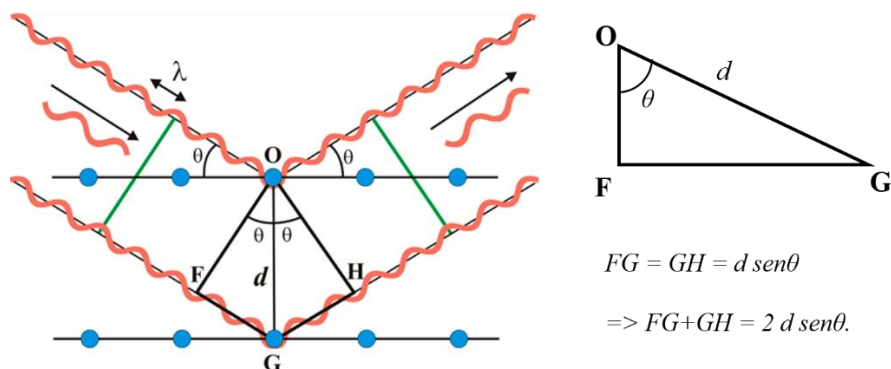


Figura A.1.1 Geometría necesaria para derivar la Ley de Bragg<sup>1</sup>.

#### A.1.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias tanto inorgánicas como orgánicas, por lo cual es posible realizar una identificación de los materiales, se puede analizar la absorción o emisión por lo que genera un espectro particular característico de cada muestra lo cual permite el análisis de adsorción de  $\text{CO}_2$ . Los modos de vibración, de los grupos funcionales de los sistemas obtenidos se analizaron antes y después del proceso de adsorción de  $\text{CO}_2$  en un equipo Perkin-Elmer FIR Spectrum 400 de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria, USAII-UNAM.

Cuando la radiación de infrarrojos alcanza una muestra, parte de la radiación es absorbida por la muestra y otra parte la atraviesa es decir, se transmite. El detector muestra la señal resultante como un espectro que representa la «huella» molecular de la muestra en cuestión. La espectroscopia infrarroja se basa en la medición de los compuestos de vibración de enlace molecular, excitados por la radiación de una frecuencia adecuada, cuando se dan las condiciones para la absorción de energía por las moléculas.

Básicamente consistente en un par de espejos, uno fijo y otro móvil, además de un divisor de haz que envía la mitad del haz que distribuye el haz entre el espejo fijo y el retráctil; éste último se encuentra en movimiento continuo de adelante hacia atrás sobre el eje central lo que contribuye a eliminar el ruido de fondo al reflejarse ambos haces en los espejos, lo hace que se interfieran entre sí la figura A.1.2, ilustra el principio de esta técnica. Con ello se consigue generar una radiación cuya intensidad es función del tiempo a través de cierta expresión matemática. Posterior a que el haz pasa a través de la muestra, el detector genera una señal (interferograma) la cual mediante la transformación de Fourier obtiene una representación de la absorbancia frente al número de ondas, es decir, lo que entendemos por un espectro IR<sup>2</sup>.

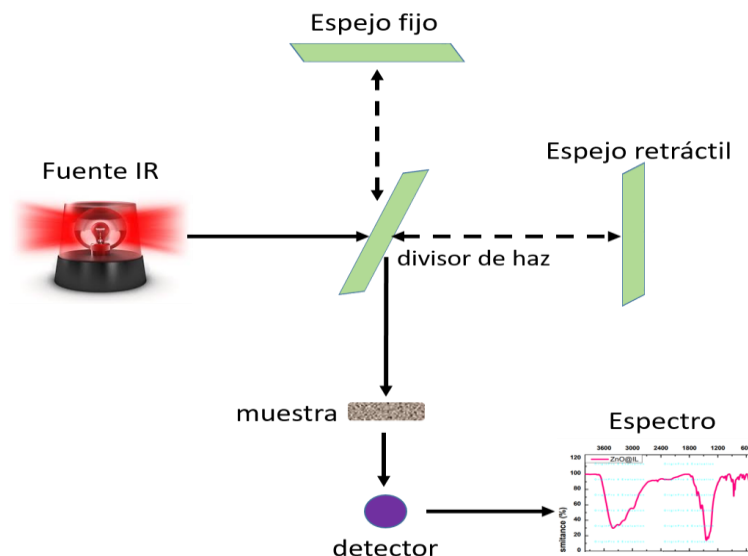


Figura A.1.2. Funcionamiento Espectroscopio de infrarrojo de transformada de Fourier<sup>2</sup>

### A.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La morfología y composición química del material en polvos se obtuvo mediante microscopía electrónica de barrido, la cual permite realizar examen y análisis de características microestructurales el equipo utilizado fue un JEOL JSM-5900-LV ESEM con microanálisis (EDS) Oxford ISIS. Las muestras fueron analizadas en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria USAII-UNAM.

El microscopio electrónico de barrido es uno de los instrumentos más versátiles para el análisis de objetos sólidos, proporciona características de la superficie como forma y tamaño de grano, cantidades relativas de granos, inclusive el ordenamiento de los átomos. Cuenta con alta resolución de aproximadamente 20 a 50 Å, además proporciona imágenes tridimensionales de alta calidad, en comparación con un microscopio óptico convencional posee una gran profundidad de foco, aproximadamente entre 100 y 1000 veces mayor. Además tiene capacidad analítica ya que cuenta de un detector de rayos X dispersivo en energías (EDS, Energy Dispersive Spectrometer) que permite obtener información composicional de manera rápida y eficiente. Los microscopios electrónicos de barrido (MEB), trabajan a un vacío aproximado de  $10^{-6}$  torr. En estos microscopios las muestras no conductoras necesitan una cubierta conductora metálica, para evitar carga eléctrica y daño por radiación. En estos casos se utiliza generalmente una cubierta de oro por ser buen conductor del calor y la electricidad, en el caso del análisis elemental se recubren con carbono. Por otro lado, las muestras conductoras pueden ser examinadas sin ningún tipo de cubierta.

La técnica consiste en colocar la muestra en la cámara de vacío del MEB y retirar todo el aire que se encuentra dentro de ella. De manera inmediata se enciende el emisor de electrones para bombardear la muestra. Los electrones viajan a través del arreglo de lentes diseñados para obtener un haz convergente de electrones (figura A.1.3) Las bobinas ubicadas bajo el arreglo de lentes se dirigen al haz de electrones, de izquierda a derecha y de arriba abajo, de tal forma que se realiza un barrido en toda la superficie de la muestra que se encuentra en la base de la cámara de vacío. Los electrones que golpean la muestra salen difractados hacia el detector. Este último capta esa señal y la manda a un procesador donde se convierte en imagen<sup>3,4</sup>.

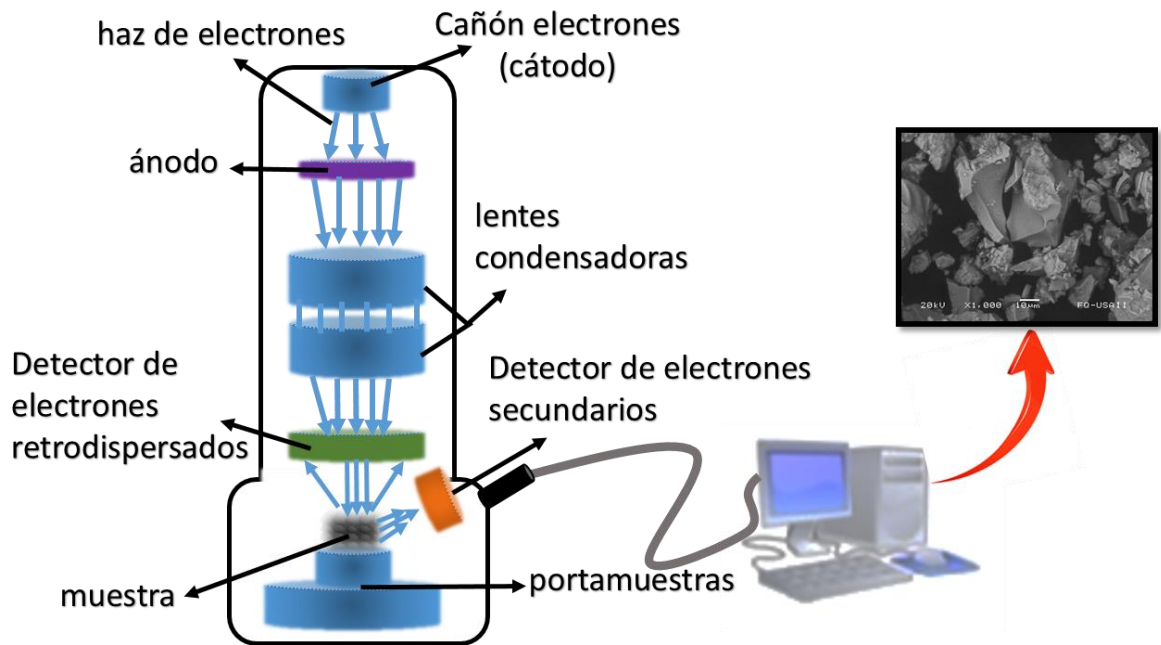


Figura A.1.3. Partes de un microscopio electrónico de barrido<sup>4</sup>.

#### A.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido Ambiental (ESEM)

Esta técnica permite analizar la morfología de los sistemas de dimensiones nanométricas sin necesidad de recubrir la superficie con metales (Au) e inducir su conductividad eléctrica. El equipo utilizado fue un FEI ESEM Quanta 200 de la Universidad Rovira y Virgili, España.

Los nuevos microscopios electrónicos de barrido (ESEM, Environmental Scanning Electron Microscope) tienen la capacidad de trabajar con bajo vacío (hasta 20 torr), aumentando notablemente el campo de aplicación, llegando a extremos de poder estudiar en esas condiciones muestras con un 100% de humedad relativa. Similar al microscopio electrónico de barrido, el ESEM consta de un cañón de electrones, una columna óptica y una cámara para posicionar la muestra aparte de los detectores y el sistema de video, se caracteriza por su diseño exclusivo de columna electrónica y un detector gaseoso de electrones secundarios, además presenta un sistema de aperturas múltiples que permite trabajar con cuatro o cinco niveles de presión.

Las imágenes obtenidas con los electrones secundarios permiten identificar las fases cristalinas presentes, estos electrones son emitidos por la muestra al interactuar con el haz primario y son acelerados por el voltaje aplicado al detector lo que ocasiona la ionización de moléculas y la liberación de electrones lo que provee de iones positivos que son depositados sobre la muestra e interactúan con cargas negativas en la superficie lo que permite la obtención de imágenes nítidas. Las energías de los electrones secundarios son menores a 50eV. Por otra parte gracias a los electrones retrodispersados que se asocian particularmente a los rayos x característicos y por ende al número atómico lo que permite realizar un análisis de los elementos químicos presentes en la muestra. De esta manera es posible obtener imágenes topográficas y así, realizar un estudio de homogeneidad de los polvos. Obteniendo así, una caracterización física de las partículas, en función de su tamaño aerodinámico<sup>4,5</sup>.

#### *A.1.5 Espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS)*

Esta técnica que se realiza en el microscopio electrónico de barrido (MEB) permite analizar la composición elemental de una muestra deseada por lo que normalmente el haz de electrones va a transformar toda su energía en el interior de la muestra en un volumen de interacción que va a depender del tamaño y aceleración del haz electrónico. Por otra parte, al ser menos agresivo con la muestra, permite analizar materiales sensibles que serían rápidamente degradados por otras técnicas. El principio de funcionamiento que permite a EDS funcionar es la capacidad de la radiación electromagnética de alta energía (rayos X) lo que conlleva a expulsar electrones de la capa interna de un átomo. Este principio se conoce como la Ley de Moseley, que en términos generales, establece una relación sistemática entre la frecuencia de la luz liberada o bien longitud de onda de los rayos X emitidos por distintos átomos con su número atómico.

Los electrones de alta velocidad logran ionizar los átomos del blanco sacando un electrón de una de las capas interiores (véase figura A.1.5). Cuando eso sucede, otro electrón, de un nivel de energía mayor, se puede mover para llenar el hueco vacante y, como el nuevo nivel tiene una energía menor, la diferencia de energía se



emite como fotón X característico cuya longitud de onda depende de la diferencia de energía entre los dos niveles mencionados. La energía liberada durante este proceso de relajación es única para cada elemento en la tabla periódica, y como tal bombardear una muestra con rayos X se puede utilizar para identificar qué elementos están presentes, así como en qué proporción están presentes. Las líneas características de este tipo de espectro se llaman K, L o M y corresponden a las transiciones de orbitales de mayor energía hacia los orbitales K, L o M, o sea a los orbitales de números cuánticos principales  $n = 1, 2$  o  $3$ . Cuando los dos orbitales de la transición son adyacentes, la línea se conoce como  $\alpha$ , pero si están separados por otra capa la línea se llama  $\beta$ . La relajación de M a L o L a K se describe como  $L\alpha$  o  $K\alpha$ , mientras que ir de M a K sería una transición de  $K\beta$ . Los medios que se utilizan para describir estos procesos en su conjunto se conocen como notación de Siegbahn<sup>6</sup>.

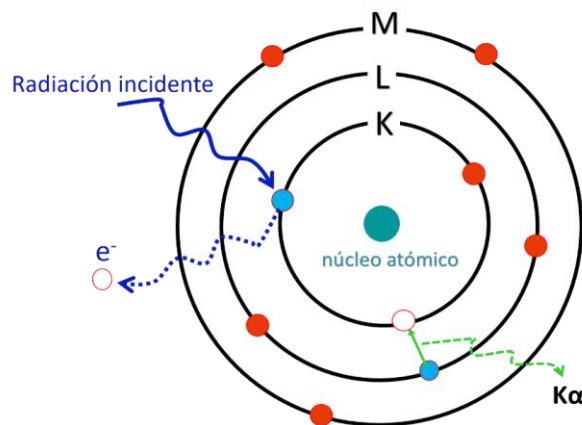


Figura A.1.5 Emisión de electrones a partir de la incidencia de un haz de electrones

#### A.1.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

En comparación con el microscopio electrónico de barrido, esta técnica permite analizar monocristales debido a que su haz de electrones de alta energía es superior en ese sentido tiene una mayor penetración en la muestra lo cual permite observar características como la estructura cristalina y morfología. Este estudio se realizó en un equipo JEOL JEM 1011.

La microscopía electrónica de transmisión se utiliza principalmente en materiales de tamaño nanométrico. Las imágenes que se obtienen mediante esta técnica

corresponden al registro de las intensidades (cantidad de electrones) transmitidas a través de la muestra; los mismo serán absorbidos de acuerdo a las características de la muestra que atraviesan. El contraste electrónico se debe a la difusión o difracción de los electrones por los átomos que componen la muestra. Si la muestra es amorfa sólo existirá una difusión, si es cristalina; la absorción de los electrones dependerá de los dos fenómenos; por medio de ésta técnica es posible medir regiones a muy baja escala, inclusive se posibilita la selección de un solo cristal para su análisis.

También puede ser utilizada para obtener imágenes que muestran la intensidad de los electrones difractados, mediante la variación en la intensidad de la difracción electrónica, lo cual es conocido como “contraste de difracción”; esto permite observar defectos como dislocaciones, interfaces o identificación de diferentes fases contenidas en la muestra analizada. Las imágenes se obtienen mediante transmisión (campo claro) de una zona de la muestra con la amplificación necesaria. Las imágenes de campo claro se toman interceptando el haz difractado por la muestra del sistema de detección y amplificación, permitiendo que sólo el haz transmitido forme la imagen. Además posibilita obtener el patrón de difracción de electrones por efecto de la interacción del haz electrónico con la estructura cristalina del material obtenida por difracción de rayos X. Por otra parte, es posible obtener las dimensiones de los cristales tomando imágenes de campo oscuro. Para lograrlo se toma uno de los haces difractados para formar la imagen electrónica. Esta imagen revela aquellas partes de la muestra que contribuyen a formar el haz difractado elegido, ya que cambia el contraste en la imagen obtenida en función de que cada cristal corresponda a la misma estructura cristalina o que cambie la orientación cristalina del mismo.

Debido a que la imagen de campo oscuro está controlada por un único haz difractado, su contraste es mayor que la imagen de campo claro, ésta depende de los distintos haces que pueden estar presentes. En un microscopio electrónico de transmisión los electrones de una fuente, como la de un cañón de electrones, una parte de éstos, rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra, los rayos o electrones dispersados

son enfocados con un lente de objetivo y se amplifican con un proyector para finalmente producir la imagen. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces<sup>3</sup>.

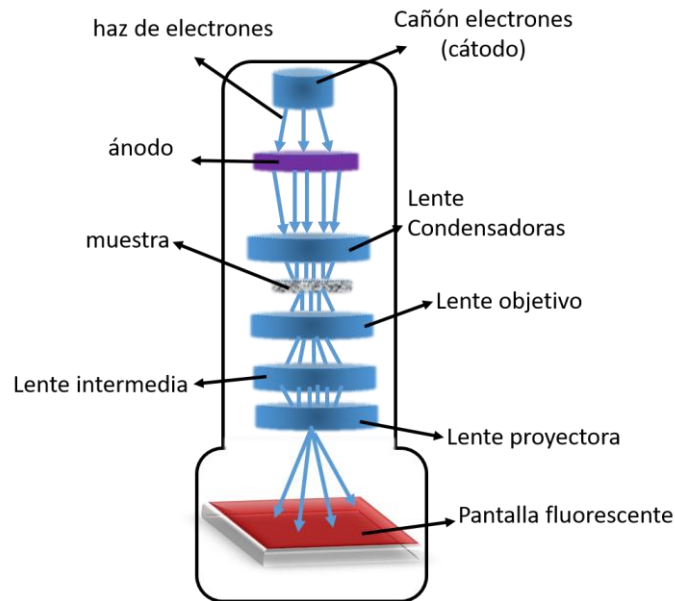


Figura A.1.6. Partes de un microscopio electrónico de transmisión MET<sup>3</sup>

#### A.1.7 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

Esta técnica permite obtener información valiosa sobre la estructura a escala atómica. Los microscopios electrónicos de alta resolución (HRTEM por sus siglas en inglés) utilizan electrones de alta energía acelerados a través de diferencias de potencial de 300 a 1000 keV y cuentan con resolución de hasta 0.1 nm. En apariencia son similares a los microscopios electrónicos de transmisión convencionales sin embargo la instrumentación interna es lo que los diferencia y les permite alcanzar altas resoluciones. Por ejemplo, las fuentes de electrones en los HRTEMs tienden a estar equipados con fuente de emisión de campo (FEGs) o filamentos de hexaboruro de lantano (LaB<sub>6</sub>); esto les permite ofrecer un alto brillo y una baja dispersión de energía, de esta manera se pueden emplear aumentos directos. Ambas fuentes de electrones requieren un alto vacío, del orden de 11, 011 torr y 1 107 torr, respectivamente. Por otra parte se pueden minimizar las

aberraciones de la lente debido a que la distancia focal entre la lente y el objetivo se mantiene lo más corta posible aproximadamente 2 mm.

La obtención de las imágenes se puede explicar mediante dos etapas. La primera se describe mediante la teoría dinámica de difracción de electrones en la que la función de onda de un electrón se divide en una suma lineal de ondas de Bloch. En este enfoque, el espécimen se divide en un gran número de áreas delgadas, cada uno de los cuales modifica la función de onda del electrón actuando como un objeto de fase. La onda de electrones se propaga de un área a otra por difracción de Fresnel. De esta manera la distribución de amplitud que está dada por  $F(u)=F(p, q)$  en el patrón de difracción de la muestra es entonces la transformada de Fourier de la distribución de amplitud de la función de onda de los electrones después de haber sido transmitidos a través de la muestra.

La segunda etapa representa la transferencia de información de la imagen desde el plano focal posterior de la lente del objetivo, en el que se encuentra el patrón de difracción de la muestra, hasta la imagen final. De manera específica la función  $F(u)$  se multiplica por una función  $H(u)$ , de modo que la distribución de amplitud en el plano focal posterior del objetivo no es  $F(u)$ , sino  $H(u)F(u)$ .  $H(u)$  así, modula las amplitudes y fases dentro del patrón de difracción de electrones, teniendo en cuenta los cambios de fase causados por la aberración esférica de la lente del objetivo, el desenfoque  $\Delta F$  de la lente del objetivo y la atenuación de las altas frecuencias espaciales en la distribución de amplitud causada por la divergencia de haz finito, por aberraciones cromáticas en la lente del objetivo y por inestabilidades en el alto voltaje y en las corrientes de la lente.

En general, la iluminación axial es utilizada en todos los experimentos de HRTEM. El procedimiento es el siguiente: la muestra se inclina de tal manera que el área bajo investigación se oriente a el haz de electrones incidente el cual deberá estar alineado con precisión a lo largo de una dirección cristalográfica. La inclinación del haz se ajusta para hacer que el haz de electrones incidente viaje por el eje óptico del microscopio (figura A.1.7).

Una de las características físicas principales de las muestras a analizar es que su espesor deberá ser menor de 50 nm, principalmente para tener resultados confiables del análisis. Respecto a la preparación de las muestras, existen procedimientos como el adelgazamiento por haz de iones, el electropulido y la dispersión de partículas en redes de soporte de carbono holey.

Es por lo anterior que HRTEM es una técnica excelente para discriminar entre fases micro o nanocrystalinas además de la presencia o no de fases cristalinas únicas. La combinación de imágenes de campo brillante/campo oscuro es particularmente útil para determinar las distribuciones de tamaño<sup>7,8</sup>.

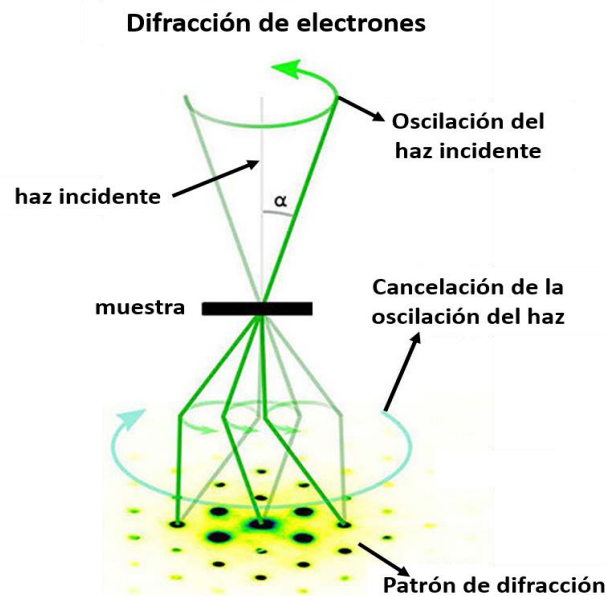


Figura A.1.7. Generación de un patrón de difracción de electrones en MET<sup>8</sup>

#### A.1.8 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es un método de espectrometría fotoelectrónica que implica la medición de los espectros de los fotoelectrones inducidos por fotones de rayos X. Es una técnica cuantitativa que brinda información acerca de la estequiometría, los estados de oxidación de los elementos presentes, además de su estructura electrónica.

El desarrollo de esta técnica tuvo sus orígenes en 1887 a partir del descubrimiento del efecto fotoeléctrico por los físicos Wilhelm Hallwachs y Heinrich Hertz quienes realizaron los primeros experimentos que revelaron la interacción de la luz con los sólidos en donde demostraron que la carga negativa puede ser removida de un sólido cuando su superficie es irradiada por luz ultravioleta, mientras que no se observó pérdida de carga positiva. El fundamento del efecto fotoeléctrico puede ser explicado mediante el modelo de Einstein, en donde describe como la energía luminosa se concentra en una serie de cuantos de luz, en otras palabras fotones, y emite energía luminosa. En efecto, los cuantos transfieren su energía inmediatamente a los fotoelectrones, que escapan de la superficie casi inmediatamente. De esta manera introdujo el concepto del fotón y dedujo la relación entre la energía del fotón  $h\nu$  y la energía cinética máxima de los electrones emitidos,  $E_{kin}^{max}$  lo que se explica mediante la ecuación fotoeléctrica fundamental.

$$E_{kin}^{max} = h\nu - \phi_0$$

*En donde  $\phi_0$  es una constante característica de la superficie de la muestra y se conoce hoy como la función de trabajo.*

Los experimentos de fotoemisión con fines espectroscópicos no han cambiado mucho en los últimos 100 años. Los fotones de una fuente de luz monocromada, se dirigen a una muestra y los fotoelectrones, liberados por el efecto fotoeléctrico, son captados con respecto al ángulo de emisión y la energía cinética mediante un analizador electrostático la figura A.1.8 ilustra lo anterior.

En la espectroscopia de fotoemisión de rayos X los materiales de ánodo más utilizados son aluminio (Al con una  $K\alpha= 1486.6$  eV) y magnesio (Mg con una  $K\alpha=1253.6$  eV). Debido a que el ancho de la línea suele ser de unos pocos meV para la lámpara de descarga y ligeramente por debajo de 1 eV para ánodos de rayos X, se emplea un monocromador el cual disminuye de manera significativa el error de fondo. De este modo es como esta técnica brinda información fundamental como energías de enlace mediante la banda de valencia cerca del nivel de Fermi y los niveles de núcleo<sup>9</sup>.

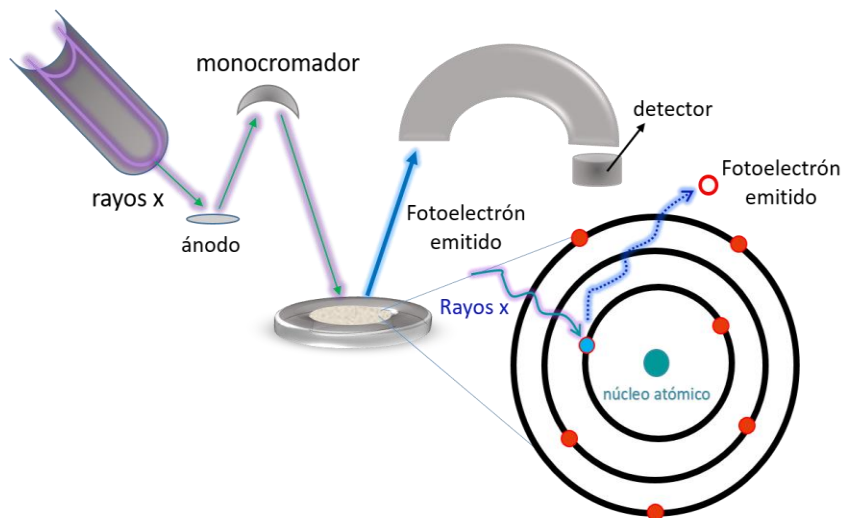


Figura A.1.8. Representación gráfica del principio de XPS<sup>9</sup>

#### A.1.9 *Análisis Termogravimétrico (ATG)*

En un análisis termogravimétrico, se registra de manera continua, la masa de una muestra colocada en atmósfera controlada, el experimento se realiza en función de la temperatura o el tiempo y se lleva a cabo en un intervalo de temperatura de 25 a 1200 °C. Esta medición proporciona información sobre cambios físicos, tales como descomposición térmica, transición de fase, absorción, adsorción y desorción.

Cuando el experimento se realiza en función de la temperatura, se denomina “dinámico”, debido a que la temperatura de la muestra va aumentando de manera lineal. Caso contrario del experimento “isotermo” en donde la temperatura mantiene constante durante todo el experimento. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura, se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Existen otros tipos de análisis denominados, termogravimetría diferencial, en donde se registra o representa la variación de masa o, derivada, con respecto a la temperatura o respecto al tiempo dependiendo de que el experimento sea dinámico o isotermo respectivamente<sup>10</sup>.

Los cambios físicos se producen cuando se eleva la temperatura de un cuerpo de manera controlada, pero sobre todo en atmósfera inerte para evitar reacciones no deseadas con su entorno. Con la atmósfera inerte y el incremento de la temperatura es posible analizar el aumento en el movimiento molecular atómico o iónico lo que

induce a cambios en la estructura, sinterización, fusión o sublimación. La figura A.1.9 muestra los componentes de un equipo de análisis térmico. Es importante mencionar que si las fuerzas intermoleculares son menores que las intermoleculares, la sustancia se descompone lo cual queda registrado en un gráfico llamado termograma<sup>11</sup>.

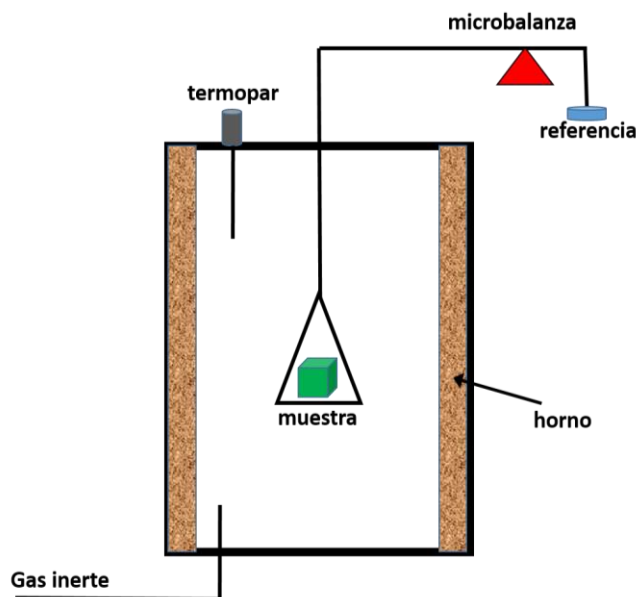


Figura A.1.9. Esquema conceptual de un analizador termogravimétrico<sup>11</sup>

#### A.1.10 Espectroscopía UV- Vis

La espectroscopía UV-Vis estudia las interacciones (absorción) entre la radiación electromagnética en la región ultravioleta-visible y la materia. La región ultravioleta (UV) comprende aproximadamente el intervalo de 10-380 nm del espectro electromagnético. El fenómeno de absorción de esta radiación se explica mediante la excitación de los electrones más externos de los átomos. Al absorber radiación estos electrones emiten señales que se pueden relacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto por lo que la espectroscopía UV-Vis se utiliza para la identificación de los grupos funcionales presentes en una muestra.

Cuando la radiación ultravioleta y visible golpea una superficie puede interactuar con la materia de diferentes maneras: puede ser transmitida, transmitida de manera difusa, reflejada (de manera especular y difusa, como se explica más adelante), absorbida, absorbida y emitida como fotoluminiscencia (fluorescencia y



fosforescencia), o difundida lateralmente en longitudes de onda diferentes de las de la radiación monocroma incidente.

Si la frecuencia de la radiación incidente corresponde a la diferencia de energía de una transición entre dos niveles de energía, esa frecuencia específica es absorbida por el material causando una excitación de resonancia que genera una variación en la distribución de la densidad electrónica. Este efecto puede ser representado por el modelo de Bohr:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \rightarrow hc\bar{\nu} = hc/\lambda$$

*En donde  $E_1$  y  $E_2$  son las energías inicial y final, respectivamente;  $h$  = constante de Planck ( $6,62 \cdot 10^{-34}$  Js);  $c$  = velocidad de la luz en el vacío ( $2,99 \cdot 10^8$  m/s);  $\nu$  = frecuencia;  $\lambda$  = longitud de onda;  $\bar{\nu}$  = número de onda.*

Por otro lado la absorción de un material se describe mediante la ley de Beer-Lambert que enuncia "La intensidad de un haz de luz monocromática, que incide perpendicular sobre una muestra, decrece exponencialmente con la concentración de la muestra" y se calcula mediante la siguiente ecuación.

$$A = \epsilon bc = -\log T = \log(1/T)$$

*En donde  $A$  = absorbancia;  $\epsilon$  = absorción molar o coeficiente de absorción molar;  $b$  = espesor de la muestra;  $c$  = concentración;  $T$  = transmitancia.*

La cinética de la absorción de radiación de los electrones se entiende a través de la teoría del orbital molecular deslocalizado (MO) ya que explica la transición electrónica de las moléculas. Los orbitales electrónicos en enlaces covalentes o iónicos débiles son capaces de superponerse entre sí y formar orbitales moleculares llamados enlaces de orbitales moleculares  $\sigma$  o  $\pi$  y enlaces moleculares antienlazantes  $\sigma^*$  o  $\pi^*$ . En esta representación, los orbitales de enlace representan la superposición positiva máxima entre las funciones de onda simétrica y son más estables que los orbitales atómicos individuales del átomo único. Los

correspondientes orbitales moleculares antienlazantes, por otro lado, son menos estables que los orbitales atómicos individuales del único átomo. La absorción de radiación de energía apropiada puede promover uno de los electrones  $\sigma$  o  $\pi$  a un orbital anti-enlace  $\sigma^*$  o  $\pi^*$  (transición  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  o  $\pi \rightarrow \pi^*$ ), respectivamente<sup>12</sup>.

## Referencias

- 1 Grial, P. B. Difracción y fluorescencia de rayos X. 56 (2014).
- 2 Dutta, A. Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Vol. 2 (2017).
- 3 Fultz, B. & Howe, J. M. Transmission electron microscopy and diffractometry of materials. (Springer Science & Business Media, 2012).
- 4 Kang, K.-W., Echarri, J. M. & Llorente, C. L. in II Jornadas de Investigación y Transferencia de la Facultad de Ingeniería.
- 5 Alejandro, G., Reynoso, A., Ayllon, E., Topolevsky, R. & Aguera, F. J. A. A. D. M. Fundamentos y aplicaciones de la microscopia electronica de barrido ambiental, 80
- 6 Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization. Vol. 1 (2017).
- 7 Lucovsky, G., Misra, V. J. E. o. M. S. & Technology. Gate Oxides: Properties and Characterization(2001), 3478-3486
- 8 Knowles, K. J. P. M. A. A high-resolution electron microscope study of nickel-titanium martensite(1982) 45, 357-370
- 9 Reinert, F. & Hüfner, S. J. N. J. o. P. Photoemission spectroscopy—from early days to recent applications(2005) 7, 97
- 10 Ferrero, J. A. C. Curso basico de analisis termico. (Editorial Club Universitario, 2014).
- 11 Goya, A. The principle of thermogravimetric analysis and its applications
- 12 Picollo, M., Aceto, M. & Vitorino, T. J. P. s. r. UV-Vis spectroscopy(2018) 4, 20180008

## Apéndice B

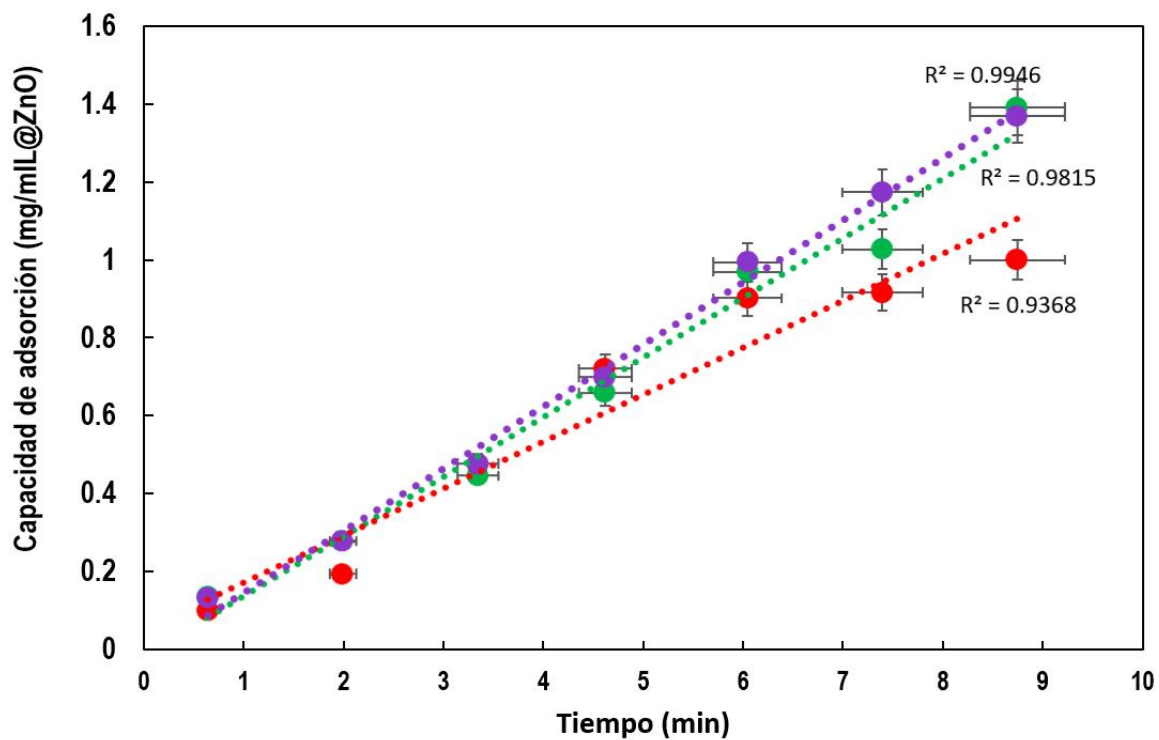
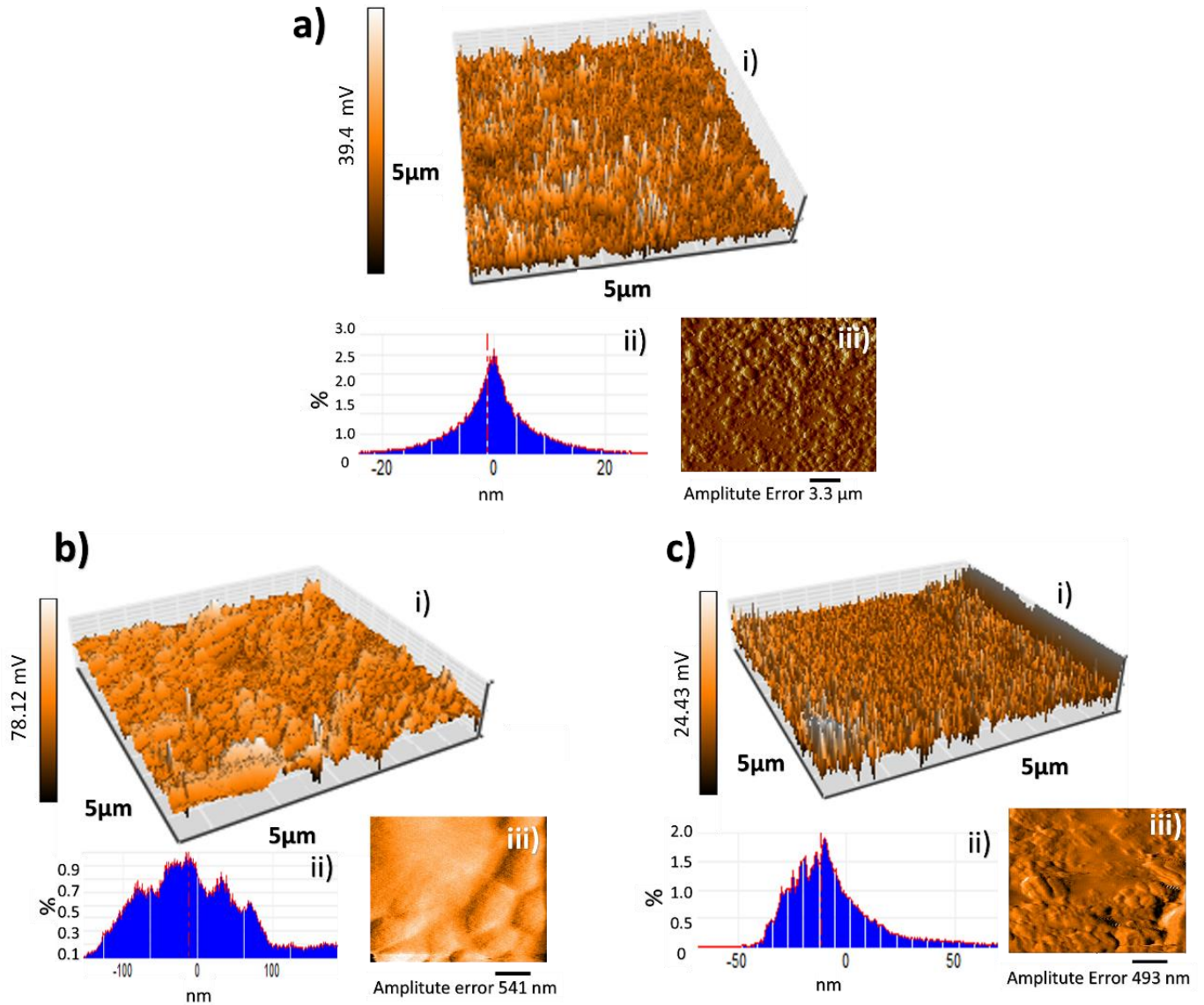


Figura B.1. Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> del sistema IL@ZnO, realizadas en tres pruebas a temperatura ambiente.

# Apéndice C



**Figura C.1. Imágenes AFM: a)  $ZrO_2$ , b)  $LiZrO_2$ , c)  $MgZrO_2$ ; i) asignación de altura del modo de golpeteo; ii) gráfico de distribución de tamaño; iii) superficie de error de amplitud**

# Enhancement of the CO<sub>2</sub> Sensing/Capture through High Cationic Charge in M-ZrO<sub>2</sub> (Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, or Co<sup>3+</sup>): Experimental and Theoretical Studies

Liliana Margarita García Rojas, Carlos Alberto Huerta-Aguilar, Eric Navarrete, Eduard Llobet, and Pandiyam Thangarasu\*



Cite This: <https://doi.org/10.1021/acsami.3c02997>



Read Online

ACCESS |



Metrics & More



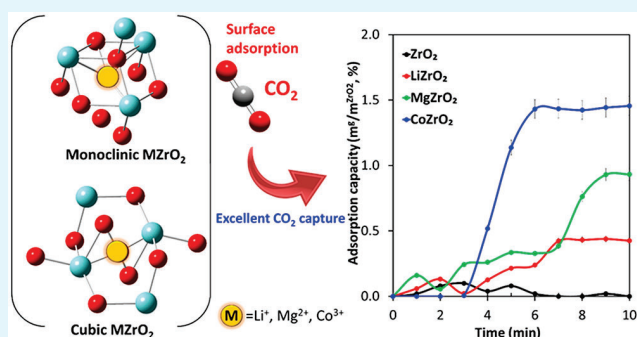
Article Recommendations



Supporting Information

**ABSTRACT:** The capture and storage of CO<sub>2</sub> are of growing interest in atmospheric science since greenhouse gas emission has to be reduced considerably in the near future. The present paper deals with the doping of cations on ZrO<sub>2</sub>, i.e., M-ZrO<sub>2</sub> (M = Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, or Co<sup>3+</sup>), defecting the crystalline planes for the adsorption of carbon dioxide. The samples were prepared by the sol-gel method and characterized completely by different analytical methods. The deposition of metal ions on ZrO<sub>2</sub> (whose crystalline phases: monoclinic and tetragonal) are transformed into a single-phase such as tetragonal for LiZrO<sub>2</sub> and cubic for MgZrO<sub>2</sub> or CoZrO<sub>2</sub>) shows a complete disappearance of the XRD monoclinic signal, and it is consistent with HRTEM lattice fringes: 2.957 nm for ZrO<sub>2</sub> (101, tetragonal/monoclinic), 3.018 nm for tetragonal LiZrO<sub>2</sub>, 2.940 nm for cubic MgZrO<sub>2</sub>, and 1.526 nm for cubic CoZrO<sub>2</sub>. The samples are thermally stable, resulting an average size of ~5.0–15 nm. The surface of LiZrO<sub>2</sub> creates the oxygen deficiency, while for Mg<sup>2+</sup> (0.089 nm), since the size of the atom is relatively greater than that of Zr<sup>4+</sup> (0.084 nm), the replacement of Zr<sup>4+</sup> by Mg<sup>2+</sup> in sublattice is difficult; thus, a decrease of the lattice constant was noticed. Since the high band gap energy ( $\Delta E > 5.0$  eV) is suitable for CO<sub>2</sub> adsorption, the samples were employed for the selective detection/capture of CO<sub>2</sub> by using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and direct current resistance (DCR), showing that CoZrO<sub>2</sub> is capable of CO<sub>2</sub> capture about 75%. If M<sup>+</sup> ions are deposited within the ZrO<sub>2</sub> matrix, then the charge imbalance allows CO<sub>2</sub> to interact with the oxygen species to form CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> which produces a high resistance ( $21.04 \times 10^6$  Ω, Ohm). The adsorption of CO<sub>2</sub> with the samples was also theoretically studied showing that the interaction of CO<sub>2</sub> with MgZrO<sub>2</sub> and CoZrO<sub>2</sub> is more feasible than with LiZrO<sub>2</sub>, subscribing to the experimental data. The temperature effect (273 to 573 K) for the interaction of CO<sub>2</sub> with CoZrO<sub>2</sub> was also studied by the docking method and observed the cubic structure is more stable at high temperatures as compared to the monoclinic geometry. Thus, CO<sub>2</sub> would preferably interact with ZrO<sub>2</sub><sup>c</sup> ( $E_{RS} = -19.29$  kJ/mol) than for ZrO<sub>2</sub><sup>m</sup> (22.4 J/mmol (ZrO<sub>2</sub><sup>c</sup> = cubic; ZrO<sub>2</sub><sup>m</sup> = monoclinic)).

**KEYWORDS:** capture/sensing of CO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, crystal phase change, metal doping, DFT studies



## 1. INTRODUCTION

Global warming is continuously increasing because of greenhouse emissions (carbon dioxide, methane, nitrous oxide, hexafluoride of carbon, perfluorocarbons, and hydrofluorocarbons), and it is a cause of concern.<sup>1</sup> For example, the concentration of CO<sub>2</sub> in the atmosphere has considerably increased to 410 ppm from 250 ppm over 150 years<sup>2–4</sup> as the energy requirement is constantly increased due to industrial developments. The researchers are involved to reduce the CO<sub>2</sub> emissions by 30–50% before 2050<sup>5</sup> by inventing alternative sources of renewable energies (wind, solar energy, and water splitting to H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>).<sup>6</sup> Thus, the sensing and storage of CO<sub>2</sub> are turned to great attention,<sup>7,8</sup> and also, the conversion of CO<sub>2</sub> to methane, methanol, ethanol, and higher hydrocarbons

is growing.<sup>9–12</sup> CO<sub>2</sub> is a relatively inert molecule having zero dipole moment, reacts poorly with other molecules, and its triple point in the phase diagram is about 5.0 times greater than the atmospheric pressure. Thus, it undergoes a sublimation, presenting in the liquid state only under supercritical conditions (250 bar, 303 K); so, the monitoring of CO<sub>2</sub> through the redox reactions (gas–solid interactions)

**Received:** March 2, 2023

**Accepted:** May 3, 2023

turned out to be difficult, unlike other gases such as O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, CO, or NO<sub>x</sub>.<sup>13,14</sup> Different techniques (nondispersive infrared (NDIR), electrochemical, or thermal conductivity techniques) are being adopted to detect CO<sub>2</sub>, of which, the NDIR is considerably effective as CO<sub>2</sub> adsorbs strongly at 2349 cm<sup>-1</sup>.<sup>15</sup> Yet, these techniques have some limitations (high costs, miniaturization issues, complexity of its functional, and short lifetimes); hence, the alternative approaches such as capacitance-based method,<sup>16</sup> or solid electrolyte type (potentiometric),<sup>17,18</sup> or field-effect-transistor<sup>19</sup> are being explored. The adsorption tendency of CO<sub>2</sub> on the surface of metal oxides depends on different factors: (1) basicity of the metal surface and (2) change of electron affinity between the metal surface and CO<sub>2</sub>. Hence, the development of a new technique for sensing CO<sub>2</sub> through semiconductors is being explored.

In literature, it has been reported that the change of electrical resistance is key to quantifying CO<sub>2</sub>; so, the metal oxides such as SnO<sub>2</sub>,<sup>20</sup> La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>21</sup> rare-earth metal oxides,<sup>22</sup> BaCeO<sub>3</sub>,<sup>23</sup> and porous hydroxyapatite<sup>24</sup> are used. Similarly, reliable responses are observed for metallic alloys such as In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub><sup>25</sup> and polyethylene glycol/inorganic ceramics.<sup>26</sup> However, the influence of gases like H<sub>2</sub>O, CO, and NO<sub>2</sub> affects the efficiency of CO<sub>2</sub> detection since the sensing properties of metal oxides are associated with oxygen adsorption,<sup>27</sup> especially from the metal surface that would capture electrons to decrease the resistance.<sup>28</sup> The h<sup>+</sup> carriers are developed by the excitation/ionization of metallic ions (M<sup>+</sup>) creating the crystal vacancy defects in the oxide structure.<sup>27</sup> To keep the charge neutrality of oxides, the substitution of cations has been proposed: For example, for LaFeO<sub>3</sub>, the replacement of La<sup>3+</sup> or Fe<sup>3+</sup> by divalent cations (Pb<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, and Ca<sup>2+</sup>) can increase the h<sup>+</sup> concentration in the valence band (VB); as a result, it decreases the direct current resistance (DCR) as compared to parent LaFeO<sub>3</sub>.<sup>29,30</sup> It shows that the oxygen vacancies created by modified metal oxides are playing a crucial role in CO<sub>2</sub> detection, enhancing the degree of adsorption of CO<sub>2</sub>. This detection process is associated with the reversible reaction of oxygen vacancies within the lattice of metal oxide since it possesses oxygen species (O<sup>-</sup> or O<sup>2-</sup>) withdrawing electrons from the conduction band (CB), involving the reduction of CO<sub>2</sub>. As a result, the conductivity of metal oxide is expected to be increased in the presence of CO<sub>2</sub>; nevertheless, the reactivity of oxygen species is highly dependent on several parameters such as elemental composition, electronic configuration, morphology, and the type of metal ions deposition at the metal oxide surface.

Zirconia is readily available and can be obtained without using sophisticated synthesis methods.<sup>31</sup> ZrO<sub>2</sub>, which exists in three stable polymorphs<sup>32</sup> such as monoclinic phase (<1200 °C), tetragonal phase (1200–2370 °C), and cubic phase >2370 °C,<sup>33</sup> is being considered for oxygen sensing, catalysis,<sup>34</sup> development of capacitors,<sup>34</sup> and fuel cells<sup>35</sup> because of its high thermal stability, high density of oxygen vacancies and large surface area.<sup>36</sup> The addition of rare earth metals<sup>37</sup> or alkaline metals<sup>38,39</sup> into ZrO<sub>2</sub> could improve the surface alkalinity, encouraging the adsorption of CO<sub>2</sub>. Furthermore, the presence of crystal defects in ZrO<sub>2</sub> alters the electrical properties, influencing the CO<sub>2</sub> adsorption at vacancies generated by doping/deposition of metal ions, intersited oxygens, and e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> pairs. It has been shown that with the doping of Y<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, and Ce<sup>3+</sup> to zirconia, the crystalline nature of the samples has been improved as the size of the cations is larger than Zr<sup>4+</sup> stabilizing ZrO<sub>2</sub> in the tetragonal phase, as a

consequence, it enhances the dielectric constant, diminishing the band gap energy.<sup>40</sup> Similarly, the rare earth metal oxides of Y and Gd can partially substitute Zr<sup>4+</sup> ions in the lattice to stabilize cubic and tetragonal structures. The change of the lattice structure influences the electronic and geometrical properties, impacting directly the overall functions of bulk samples.<sup>41,42</sup> For instance, the different ratio of the Ni loadings on ZrO<sub>2</sub> is yielded to Ni/ZrO<sub>2</sub> which is used for the methanation of CO<sub>2</sub>, showing that the dispersion of Ni NPs over ZrO<sub>2</sub> matrix has increased active surface area. The monoclinic-ZrO<sub>2</sub> has performed greater in the CO<sub>2</sub> methanation than that of tetragonal-ZrO<sub>2</sub> due to the richer oxygen vacancies.

As mentioned before, in the crystal structure, the replacement of Zr<sup>4+</sup> ions by divalent or trivalent metal ions acts as stabilizers and it could generate crystal defects, distributing randomly the oxygen vacancies that are required for the detection of CO<sub>2</sub>.<sup>43</sup> So, the creation of abundant oxygen vacancies in ZrO<sub>2</sub> is challenging work and it could turn out to be a suitable technique for CO<sub>2</sub> detection. Thus, in the present work, Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, or Co<sup>3+</sup> ions are deposited on the surface of ZrO<sub>2</sub> to see the crystal defects imposing the cationic charge on the surface since it induces the electronic and geometrical properties that are required for the CO<sub>2</sub> adsorption. Moreover, it is expected to improve the sensitivity and selectivity of CO<sub>2</sub>. This means that if the flow of CO<sub>2</sub> occurs over M-ZrO<sub>2</sub> (M = Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>), it provides sufficient electrons to the ZrO<sub>2</sub> surface to reduce the electrical charge carriers (holes), as a result, it increases the electrical resistivity, thermal resistance, and ionic conductivity. The difference in resistivity measured for CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> could be observed by the increment of the conductivity.

## 2. RESULTS AND DISCUSSION

**2.1. Crystallographic Studies.** X-diffraction patterns of ZrO<sub>2</sub> NP samples were analyzed, and the results show the presence of two crystalline phases such as monoclinic and tetragonal structures (Figure 1). The monoclinic crystalline structure has been matched to Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) No. 230–0545 since the characteristic peaks observed at 2θ are as follows: 24.12, 28.21, 31.46, 34.20, 55.46, and 65.66, corresponding to crystal planes (001), (111̄), (111), (1̄13), (130), and (233) respectively, and the data coincided with a space group of P2<sub>1</sub>/c. For the tetragonal-ZrO<sub>2</sub> pattern, the diffractogram signals that appeared at 2θ are 30.22, 35.27, 50.27, and 60.17, assigning to the respective crystal planes of (101), (110), (112), and (211) with the space group of P4<sub>2</sub>/nmc, and it has an excellent agreement with JCPDS No. 152–5707. The proportion of the ZrO<sub>2</sub> phases was 61.1% and 38.9% for monoclinic and tetragonal geometry, respectively.

However, unlike the above, after analyzing the reflection data recorded for M-ZrO<sub>2</sub> (M = Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>) at 2θ, it reveals that the samples are presented in a single crystalline phase as LiZrO<sub>2</sub> in tetragonal geometry at 2θ resulting as 30.23° (101), 35.22° (110), 42.94° (012), 50.40° (112), 59.23° (013), 60.22° (211), and 60.87° (202), agreeing with JCPDS No. 152–5707. Similarly, MgZrO<sub>2</sub> has existed only in the cubic structure with the space group of Fm3̄m, and it is consistent with JCPDS 154–1556, giving 30.453° (111), 35.34° (200), 50.78° (202), 60.38° (311) and 63.35° (222). As observed above, the CoZrO<sub>2</sub> system also existed exclusively in the cubic structure having a space group of Fm3̄m as the

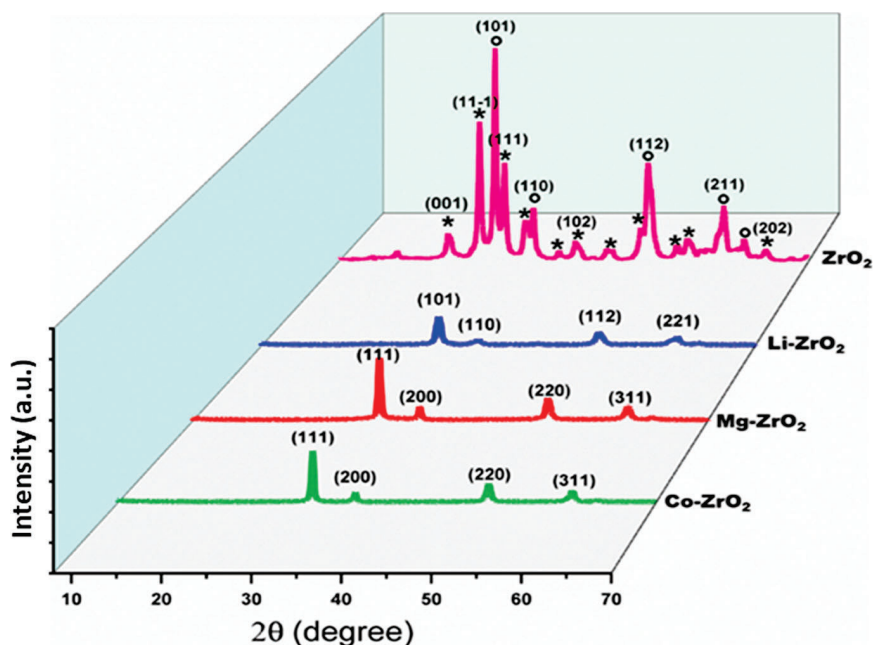


Figure 1. XRD pattern of  $MZrO_2$  ( $M = Li^+, Mg^{2+}, Co^{3+}$ ).

characteristic signals appeared at  $2\theta$  as  $30.39^\circ$  (111),  $35.32^\circ$  (200),  $50.69^\circ$  (202),  $60.40^\circ$  (311), and  $63.23^\circ$  (222), coinciding with JCPDS No. 152–1754. This means that there is an effect in the metal deposition in the crystalline phase of  $ZrO_2$  whose two phases (61.1% monoclinic and 38.9% tetragonal) are transformed into single-phase like tetragonal for  $LiZrO_2$  and cubic structure for  $MgZrO_2$  or  $CoZrO_2$  systems, observing a complete disappearance of monoclinic structure. For  $MgZrO_2$ , a broadening of signals was seen at greater diffraction angles; notably, for  $LiZrO_2$ , the peaks are broadened at  $50.7^\circ$  and  $60.20^\circ$  with the decrease of the peak intensity, attributing to the deposition of the cations ( $M = Li^+, Mg^{2+}, Co^{3+}$ ) as it depends on the ionic radii that reflect in the intensity. Indeed, the intensity of plane (311) corresponding to the crystalline nature of the sample was increased if  $Co^{3+}$  is deposited on  $ZrO_2$ , and it has been shifted the signal to a greater angle for  $CoZrO_2$ . Besides, the peak nature of (311) was changed because of the existence of new atom in the lattice. Interestingly, the mixture of monoclinic and tetragonal phases detected for  $ZrO_2$  was changed to cubic after the deposition of the cobalt ion, suggesting that the  $Co^{3+}$  ion would have influenced the crystal phase. Moreover, as compared to pure  $ZrO_2$ , a shift of peak to lower angle was seen for  $CoZrO_2$ , illustrating that the cobalt ion could have been inserted into host lattice due to its lower ionic radii (0.65 Å) as compared to that for Zr (0.72 Å). In addition, a smaller crystalline size (7.59 nm) has resulted in  $CoZrO_2$  than that observed for the  $ZrO_2$  sample (8.68 nm). By employing the Scherer formula after considering the full-width half-maximum (fwhm) of the peaks, the average crystalline size was determined and the results are 8.59 nm for  $LiZrO_2$ , and 8.65 nm for  $MgZrO_2$ . The crystalline data of the samples are compared with those collected from the literature to show the influence of the crystalline phase (Table S1).

**2.2. Scanning Electron Microscopy.** Morphology analysis of  $MZrO_2$  ( $M = Li^+, Mg^{2+}, Co^{3+}$ ) was studied at 20 kV (Figure 2), revealing that  $ZrO_2$  is presented in a nonhomogeneous fashion, manifesting the existence of two

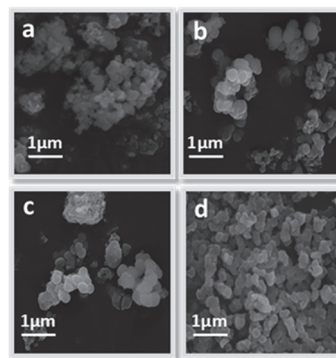
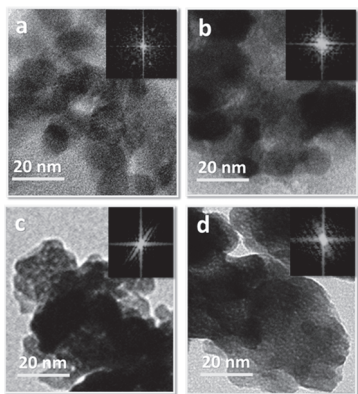


Figure 2. SEM images at 20 kV: (a)  $ZrO_2$ ; (b)  $LiZrO_2$ ; (c)  $MgZrO_2$ ; and (d)  $CoZrO_2$ .

crystalline phases (monoclinic and tetragonal), and it is consistent with the XRD analysis. In contrast, for  $CoZrO_2$  and  $LiZrO_2$ , the particles are presented homogeneously, suggesting that the presence of two crystalline phases of  $ZrO_2$  which were converted into a single crystalline phase for  $MgZrO_2$ ,  $LiZrO_2$ , or  $CoZrO_2$ .

**2.3. Transmission Electron Microscopy.** TEM images (Figure 3) show the existence of nanocrystals in the spherical form for  $ZrO_2$  with a size of  $\sim 20$  nm (Figure 3a). The crystal size was calculated using ImageJ 1.52v software and the results are compiled in Table 1. However, the aggregation of  $CoZrO_2$  particles was seen, and the same observation was noticed for both  $LiZrO_2$  and  $MgZrO_2$ , presenting a spherical morphology.

**2.4. HR-TEM.** The crystalline nature of the samples was analyzed by high-resolution micrographs (Figure 4), appearing the  $ZrO_2$  particles were homogeneously distributed (Figure 4a). A clear crystalline nature was seen for  $LiZrO_2$  (Figure 4b),  $MgZrO_2$  (Figure 4c), and  $CoZrO_2$  (Figure 4d), agreeing with the XRD pattern. The change in the crystalline structure of the system is caused by the type of cation ( $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$ , and  $Co^{3+}$ ) that is presented in the system. The surface of  $LiZrO_2$  was affected by the deposition of  $Li^+$ , evidencing that  $Li^+$  creates



**Figure 3.** TEM images: (a)  $\text{ZrO}_2$ ; (b)  $\text{LiZrO}_2$ ; (c)  $\text{MgZrO}_2$ ; and (d)  $\text{CoZrO}_2$ .

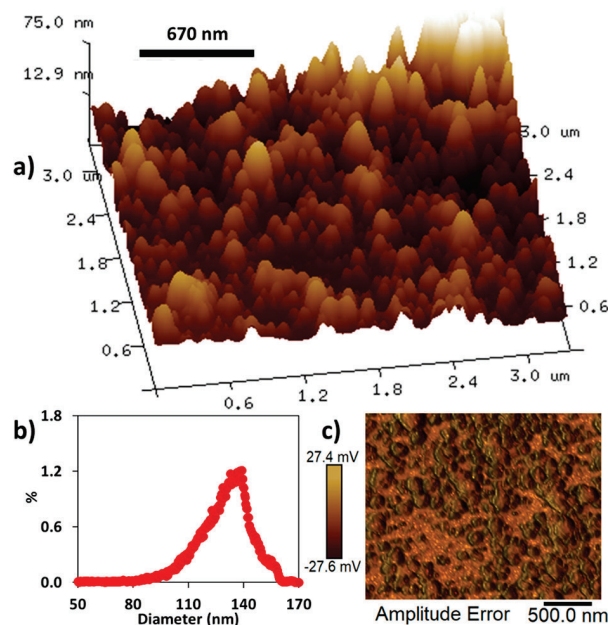
**Table 1.** Size Analysis of  $\text{LiZrO}_2$ ,  $\text{MgZrO}_2$ , and  $\text{CoZrO}_2$

system	average crystallite size (nm)	mean	standard deviation ( $\sigma$ )
$\text{ZrO}_2$	6.06	5.83	$\pm 0.265$
$\text{CoZrO}_2$	5.43	5.12	$\pm 0.268$
$\text{LiZrO}_2$	13.32	12.73	$\pm 0.697$
$\text{MgZrO}_2$	9.55	9.25	$\pm 0.375$

oxygen deficiency on the surface of  $\text{ZrO}_2$ . The radius of  $\text{Mg}^{2+}$  (0.089 nm) is comparatively greater than that of  $\text{Zr}^{4+}$  (0.084 nm),<sup>44</sup> as a consequence, the replacement of  $\text{Zr}^{4+}$  by  $\text{Mg}^{2+}$  in the sublattice level is somewhat tricky, for which, the loss of oxygen ions could be possible in anion sublattice seeing the decreasing of the lattice constant.<sup>45</sup>

Furthermore, a uniform spherical shape of the particles is observed in the materials, and the distance between two lattice fringes was calculated as 2.957 nm for  $\text{ZrO}_2$  corresponding to tetragonal/monoclinic  $\text{ZrO}_2$  (101) plane, 3.018 nm corresponding to tetragonal  $\text{LiZrO}_2$ , 2.940 nm for cubic  $\text{MgZrO}_2$ , and 1.526 nm for cubic  $\text{CoZrO}_2$ .

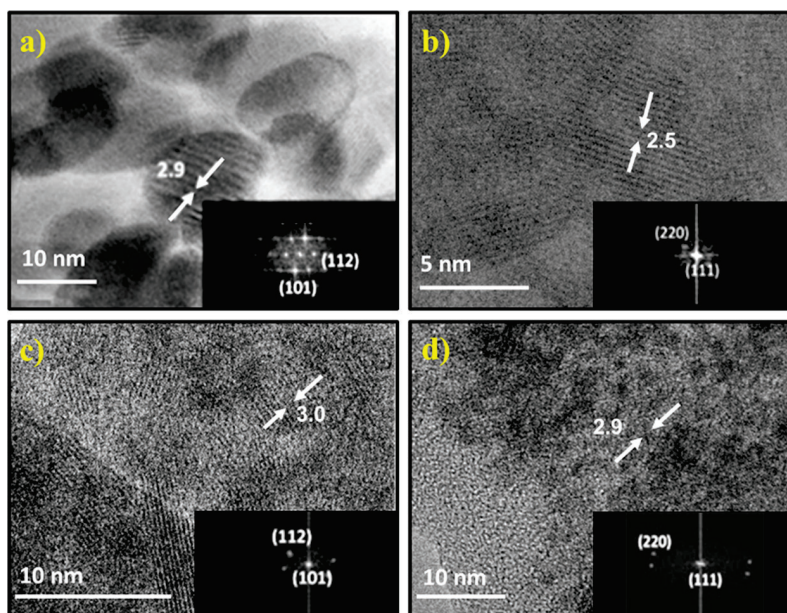
**2.5. Atomic Force Microscopy.** The uniform distribution of the homogeneous particles was registered for  $\text{CoZrO}_2$  (Figure 5a), and it is consistent with the histogram (Figure



**Figure 5.** AFM image of  $\text{CoZrO}_2$ : (a) tapping mode height mapping; (b) size distribution chart; (c) amplitude error surface.

5b) showing the distribution of size (around 80–160 nm) of zirconia particles. It means that a maximum size (135 nm) was registered and observing no amplitude error in the mapping (Figure 5c).<sup>46,47</sup> The same observations were noted for  $\text{LiZrO}_2$  and  $\text{MgZrO}_2$  (see Figure S1).

**2.6. X-ray Photoelectron Spectroscopy.** First, the samples were degassed before transferring into the chamber having a pressure of  $10^{-6}$  Torr, and then recorded the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) at  $10^{-9}$  Torr. A complete



**Figure 4.** HRTEM analysis of crystal planes: (a)  $\text{ZrO}_2$ ; (b)  $\text{LiZrO}_2$ ; (c)  $\text{MgZrO}_2$ ; and (d)  $\text{CoZrO}_2$ .



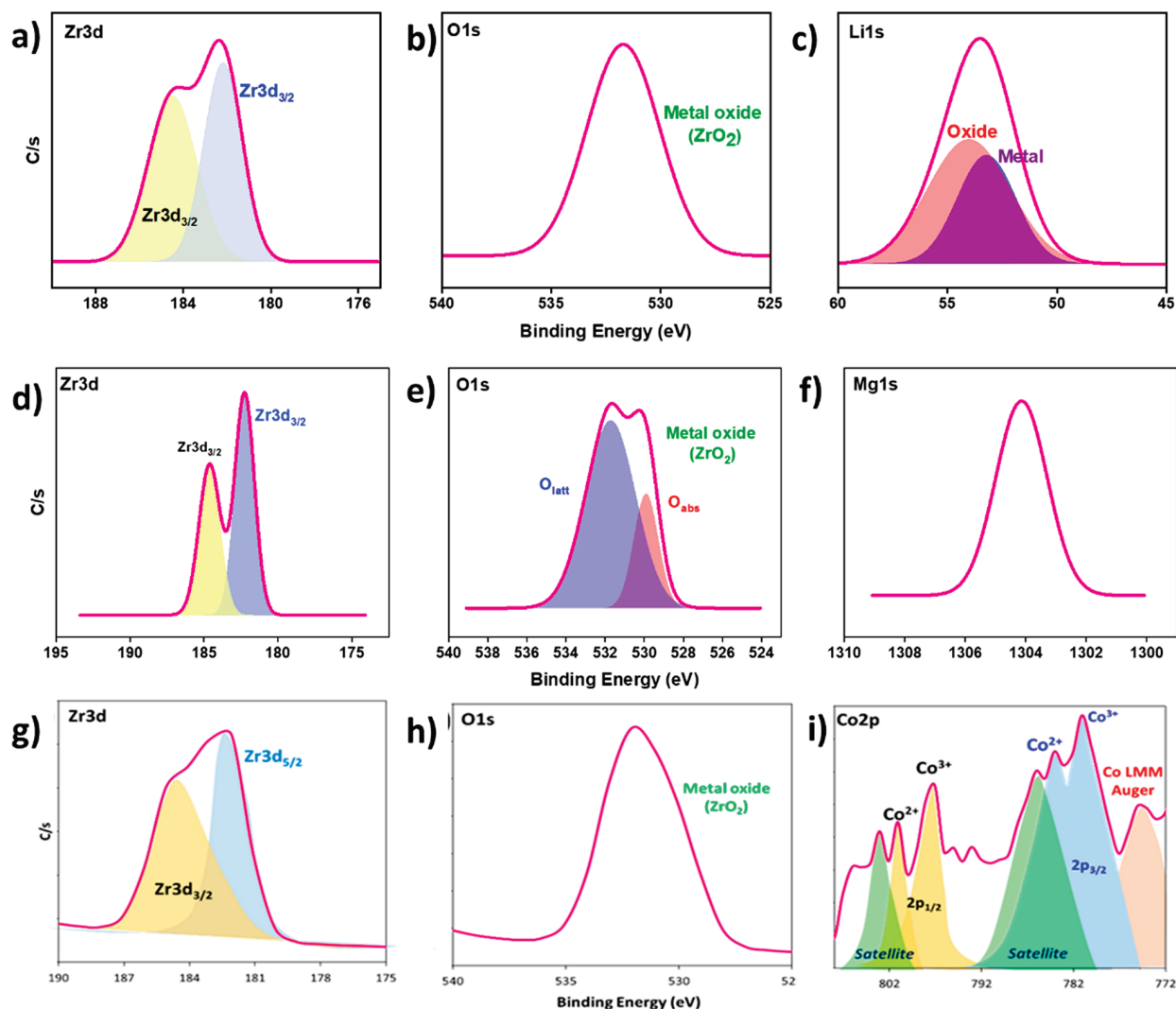


Figure 6. XPS spectra: (a–c) LiZrO<sub>2</sub>, (d–f) MgZrO<sub>2</sub>, (g–i) CoZrO<sub>2</sub>.

scan covering all binding energy ranges (0–1100 eV) was performed for the samples and analyzed the data (Figure S2). The binding energy peak for carbon 1s (284.5 eV) was detected and used as a standard signal for the charge shift corrections, and also for the peak deconvolution. In the spectra of CoZrO<sub>2</sub>, two signature peaks corresponding to Zr 3d<sub>3/2</sub> and 3d<sub>5/2</sub> originated from ZrO<sub>2</sub> were noticed at 184.0 and 181.6 eV, respectively;<sup>48</sup> in particular, in the doublets of Zr 3d, the energy difference between Zr 3d<sub>5/2</sub> and Zr 3d<sub>3/2</sub> was resulted about 2.5 eV,<sup>49</sup> showing that the zirconium is presented at Zr<sup>4+</sup>, meaning that the signals correspond to 3s, 3p, and 3d transitions that were detected at 425, 350, and 182 eV. The appearance of the last signal (182 eV) is presented in the splitting nature, which confirms Zr 3d is associated with the octahedral nature of Zr<sup>4+</sup>, confirming the presence of ZrO<sub>2</sub> (Figure 6). With observing the O 1s signal at 529.7 eV, it confirms the presence of metal oxide, attributed to O<sup>2-</sup> on the ZrO<sub>2</sub> surface, corroborating by seeing the specific signal at 531.4 eV which corresponds to O<sup>-</sup> and OH<sup>-</sup>. The stoichiometry area associated with the ratio between the Zr 3d and O 1s is also resulted in approximately (1:2), showing the existence of ZrO<sub>2</sub>. By the detecting of the peaks of Co 2p<sub>3/2</sub> and Co 2p<sub>1/2</sub>, it suggests that cobalt is presented in both Co<sup>3+</sup> and Co<sup>2+</sup> because the binding energy difference yielded

between Co<sup>3+</sup> and Co<sup>2+</sup> was 0.9 eV, and moreover, the peak of Co<sup>2+</sup> has appeared at the greater binding energy.<sup>50</sup> The 2p<sub>1/2</sub> signal is also divided because of both oxidation states like Co<sup>3+</sup> and Co<sup>2+</sup> at 798 and 800 eV, respectively. However, in XPS, clear shake up peaks have not been detected, indicating that cobalt is mostly present as Co<sup>3+</sup>, which is consistent with the existence of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in which Co (2/3) is presented in the 3+ state<sup>51</sup> (Table S2). For MgZrO<sub>2</sub>, the signal (1304.18 eV) corresponds to Mg ion was seen.<sup>52</sup> In the XPS of LiZrO<sub>2</sub>, the detection of a smaller peak at 53.14 eV has been assigned to metallic lithium (Li 1s), and the appearance of another peak with relatively high intensity at 54.01 eV is corresponded to the binding of Li with oxygen (from ZrO<sub>2</sub>).<sup>53</sup> The binding energy difference between the two signals is about 3.0 eV, agreeing with the published report.<sup>52</sup> Besides, some minor peaks were observed associated with C as impurities from precursors as well as from the XPS chamber contamination.

**2.7. Thermogravimetric Analyses (TGA).** The stability of the samples was analyzed using TGA which was connected to a computer, and the change of mass with respect to temperature was monitored. The mass change occurred around 100 °C, i.e., 80 (3.9% loss) for Li/ZrO<sub>2</sub>, ~85 for Mg/ZrO<sub>2</sub>, and 88–90 for Co/ZrO<sub>2</sub>, and it is mainly assigned to water desorption. Moreover, two peaks appeared around 100 and

300 °C representing the desorption and decomposition of water and nitrates, respectively. It means that the water desorption takes off rapidly once the temperature ramp was initiated and started to decrease above 200 °C. The decomposition of nitrates from the cobalt precursor was observed as its signal feature was seen at 475 °C, and no significant change was seen after 500 °C, showing that the samples Li/ZrO<sub>2</sub>, Mg/ZrO<sub>2</sub>, and Co/ZrO<sub>2</sub> are thermally stable (Figure 7) and that the compounds are stable, appearing as

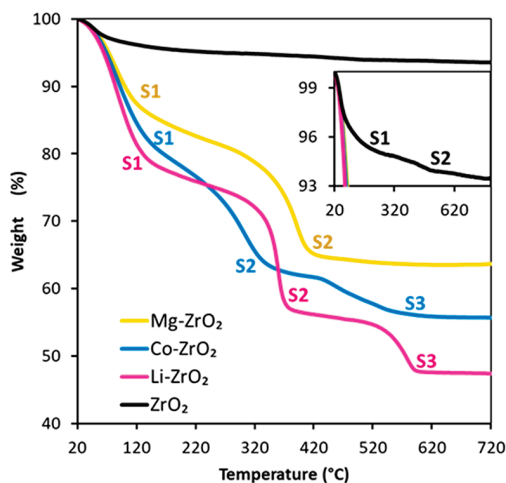


Figure 7. Thermogravimetric analysis of the samples.

shallow signals around 60 and 200 °C corresponding to physisorbed and chemisorbed water on the zirconia matrix. At 500 °C, the presence of a third signal assigned to more stable Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> was detected.

**2.8. Diffuse Reflectance Spectroscopy.** The DRS spectra (Figure S3 and Table S3) were recorded for the samples. The signal, which was not detected for bare ZrO<sub>2</sub>, was observed at 270 nm for CoZrO<sub>4</sub>, corresponding to its MLCT. This means that the incorporation of metal ions into the host ZrO<sub>2</sub> lattice has occurred<sup>54</sup> as the signal underwent a blue shift by seeing the shoulder band at  $\lambda \sim 225$  nm corresponding to zirconia, and it is consistent with the reported studies.

Zirconia, one of the photoresistant metal oxides, has the capability to trap the charge carriers because it contains a large number of lattice defects (principally, anion vacancies). Generally, zirconia has shown broad absorptions in the 250–900 nm range, assigning the generation of the electron in CB (Zr 3p) and the positive hole at VB<sup>55</sup> as zirconia can be excited by the UV light (290 nm); however, the emission broad band can be seen at  $\sim 450$ – $650$  nm.<sup>56</sup> Zirconia, which reveals a wide-band-gap energy ( $\Delta E > 5.0$  eV) determined by DRS, does not interfere with physical/chemical change when the exposure of light over ZrO<sub>2</sub>, and it can be suitable for CO<sub>2</sub> adsorption. ZrO<sub>2</sub> exhibited two direct band-to-band transitions at 5.4 and 5.83 eV which could give a wide band gap energy that influences the photophysical and photochemical properties.<sup>57</sup> The band gap energy can be calculated after considering the formula:  $R \times hv = \text{Const} (hv - E_g)^{1/2}$  where  $R$  = absorption coefficient;  $hv$  = photon energy in the band-edge spectral region; and  $E_g$  = band gap of the solid for a direct transition. The highest molecular orbitals (HOMOs) from the VB are formed through the mixing of the 2p states (oxygen ions) with some admixing of 4d states (Zr<sup>4+</sup>). On the other hand, the lowest-energy molecular orbitals (LUMOs) were

generated by overlapping the 2p states of oxygen from the CB with the 4d states of Zr<sup>4+</sup>. In particular, the UV–vis spectra of samples show strong absorption peak around 290 nm and it corresponds to direct band gap energy ( $\Delta E_d$ ) of 4.46 eV for CoZrO<sub>2</sub>, 4.46 eV for LiZrO<sub>2</sub>, and 4.46 eV for MgZrO<sub>2</sub>, and indirect band gap energy as 4.25 eV for LiZrO<sub>2</sub>, 4.26 eV for MgZrO<sub>2</sub>, 4.26 eV for CoZrO<sub>2</sub>, and 5.4 eV for bare ZrO<sub>2</sub>. It indicates that the observed absorption peaks are relatively lower energy as compared to the reported value of 5.00 eV for bulk ZrO<sub>2</sub>.<sup>55</sup> This suggests that extrinsic states significantly contribute to the absorption peak. In addition, in the spectra (after the peak of  $\sim 290$  nm), a small shoulder was seen around 375 nm (3.30 eV in photon energy) despite having a broad, weak band ( $\sim 500$  nm,  $\sim 2.50$  eV in photon energy). In the spectral feature, the weak absorption is normally originated if the transitions are involved in extrinsic states such as surface trap states or defect states, such as oxygen vacancies or interstitials, Zr vacancies or interstitials.<sup>58</sup> Mostly, a large amount of surface defects can obtain for the ZrO<sub>2</sub> nanostructures because of the high surface area. The monoclinic zirconia can exhibit absorption around 250–350 nm, and the optical band gap energy can be estimated at  $\sim 3.6$  eV,<sup>59</sup> agreeing closely with the present results (Figure 8).

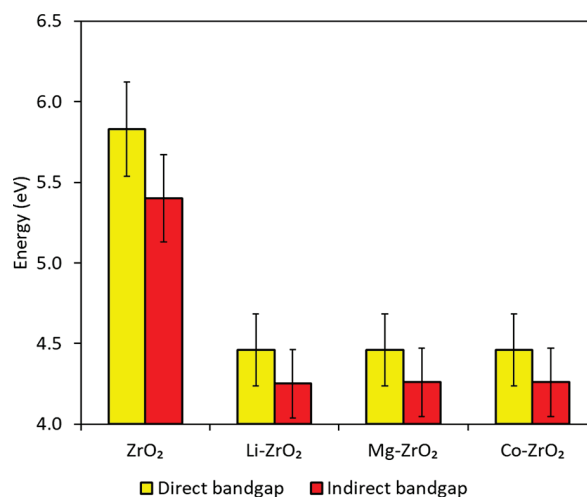
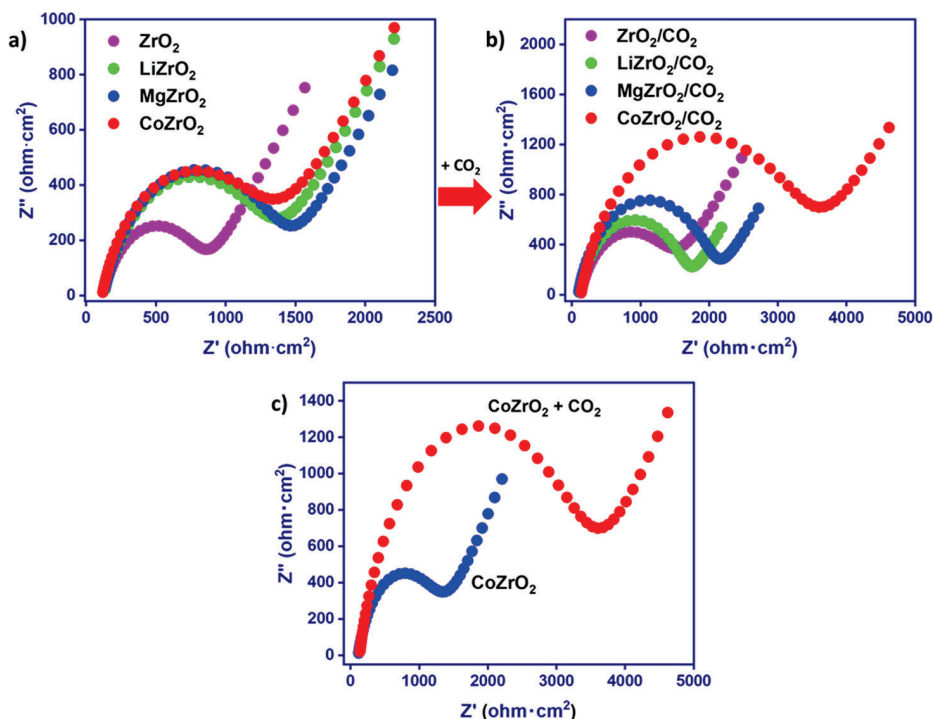


Figure 8. Determination of direct and indirect band gap for ZrO<sub>2</sub> through the Kubelka–Munk method.

**2.9. Braun–Emmett–Teller (BET).** By employing the BET studies, surface area, average pore volume, and pore width size of LiZrO<sub>2</sub>, MgZrO<sub>2</sub>, and CoZrO<sub>2</sub> were analyzed through the nitrogen adsorption/desorption isotherms, for which, Micromeritics ASAP 2020 automatic analyzer at liquid N<sub>2</sub> temperature ( $-196$  °C) was employed (Figure S4–S6). The samples were completely degassed ( $p < 10^{-1}$  Pa) at 200 °C for 6 h and then the experiments were carried out. Specific surface areas were calculated employing the BET ( $S_{\text{BET}}$ ), and the total pore volume ( $V_p$ ) was determined by nitrogen adsorption at a relative pressure of 0.98. The pore size distributions were obtained through the adsorption/desorption isotherms through the BJH method. The surface areas of Li/ZrO<sub>2</sub>, Mg/ZrO<sub>2</sub>, and Co/ZrO<sub>2</sub> were 6.2, 8.6, and 4.2 m<sup>2</sup>/g, respectively, and the respective average pore volumes were 0.03, 0.03, and 0.02 cm<sup>3</sup>/g. The pore width sizes were 22.5, 11.1, and 16.5 nm for Li/ZrO<sub>2</sub>, Mg/ZrO<sub>2</sub>, and Co/ZrO<sub>2</sub>, respectively.



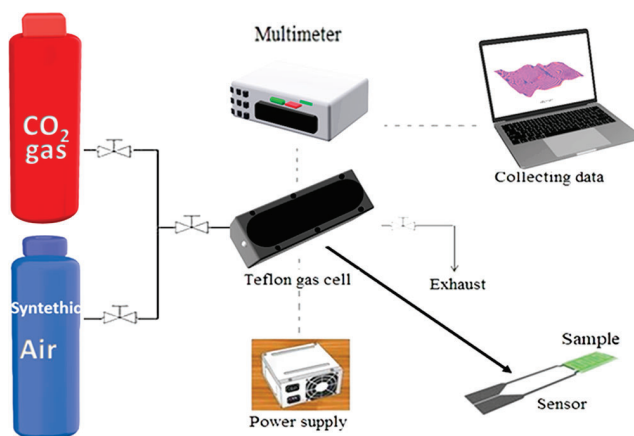
**Figure 9.** Nyquist plots resulted for the samples before and after CO<sub>2</sub> treatment: (a) Impedance of the samples; (b) Impedance of the samples after CO<sub>2</sub> treatment; (c) Comparative analysis of impedance before and after treatment of CoZrO<sub>2</sub> with CO<sub>2</sub>.

**2.10. Electrochemical Impedance Spectroscopy.** The impedance of the samples (Figure 9) was determined under open-circuit (10 kHz to 0.1 Hz, 10 mV for alternating current voltage amplitude) by using potentiostat/galvanostat (ACM Gill AC) which was managed through a computer having software provided by ACM. The phase angle of the current with respect to voltage was analyzed through Nyquist diagrams. In the plot, at low frequency, a linear response was obtained between  $Z''$  (ohm) and  $Z'$  (ohm), representing the mass transfer effect as the resistance data are reasonably obeyed with a simple Randles equivalence circuit. Nonetheless, for the samples, if the frequency was increased, then the diameter of the semicircle loop has been increased considerably because of greater charge transfer resistance ( $R_{CT}$ ) at the electrode boundaries (interface).

Interestingly, for ZrO<sub>2</sub>,  $R_{CT}$  was 713.2  $\Omega$  cm<sup>2</sup>; however, the respective value of  $R_{CT}$  was notably increased to 1293.0, 1288.0, and 1192.0  $\Omega$  cm<sup>2</sup> for LiZrO<sub>2</sub>, MgZrO<sub>2</sub>, and CoZrO<sub>2</sub>, indicating that the presence of the cations decreases the charge transfer resistance (Tables S4 and S5). The above experiments were also performed for the samples (LiZrO<sub>2</sub>, MgZrO<sub>2</sub>, and CoZrO<sub>2</sub>) after having been treated with CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub> interaction with the samples). The results show that the diameter of the impedance semicircle was enhanced remarkably, suggesting that the interaction of CO<sub>2</sub> with the surface of the samples has interfered with the current, as a result, the impedance resistance resulted was 1318  $\Omega$  cm<sup>2</sup> for ZrO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, 1564  $\Omega$  cm<sup>2</sup> for LiZrO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, 1967  $\Omega$  cm<sup>2</sup> MgZrO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, and 3286  $\Omega$  cm<sup>2</sup> for CoZrO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. It shows that the highest resistance was obtained for CoZrO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> with respect to the applied current, showing that the surface charge of CoZrO<sub>2</sub> was influenced greatly by the adsorption of CO<sub>2</sub>, as a result, the loop of the semicircle is enlarged significantly.

**2.11. Sensing of CO<sub>2</sub>.** The sensing of CO<sub>2</sub> was performed as described in Scheme 1, and measured the change of

**Scheme 1. Experimental Setup for Detection of CO<sub>2</sub> by the Samples**



electrical resistivity ( $\Omega$ ) in the presence of the samples such as LiZrO<sub>2</sub>, MgZrO<sub>2</sub>, or CoZrO<sub>2</sub> at different temperatures (200, 250, and 300 °C) for 19 h (Figure S7).

The results (Figure 10) show that the change in the resistance ( $d\Omega/dt$ ) is greater under the flow of CO<sub>2</sub> over the sample as compared to that for Air/O<sub>2</sub> as a reference. At high temperatures ( $T \geq 300$  °C), the resistivity is increased by the formation of oxides which are usually less conductive than the metallic counterparts.<sup>60,61</sup> LiZrO<sub>2</sub> exhibits a low selectivity for CO<sub>2</sub> since it gives comparatively a lower resistance than other samples because of the diffusion of CO<sub>2</sub> over the porous structure that has not occurred efficiently. For MgZrO<sub>2</sub>, the change of resistivity is relatively greater as CO<sub>2</sub> is being diffused over the sample, as a result, its resistance ( $\Omega$ ) is steadily increased with time. For CoZrO<sub>2</sub>, the highest decrease in  $\Omega$  was observed if the diffusion of CO<sub>2</sub> occurred over the

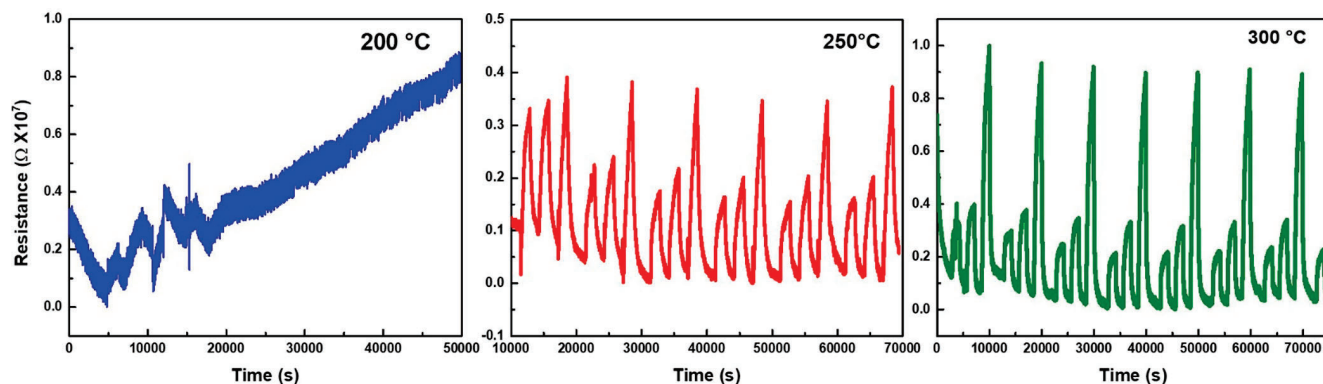
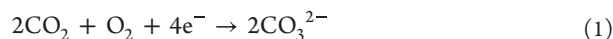


Figure 10. Resistivity of CoZrO<sub>2</sub> during the treatment of CO<sub>2</sub> at different temperatures.

Table 2. Change of Resistance and Weight during the CO<sub>2</sub> Treatment (760 ppm) with the Sample at 300 °C for 19 h

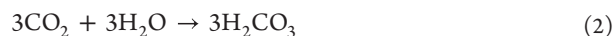
sample	temp (°C)	[CO <sub>2</sub> ] (ppm)	gas flow (mL/min)	W <sub>0</sub> (g)	W <sub>f</sub> (g)	CO <sub>2</sub> ads (g)	resistivity (Ω, Ohm × 10 <sup>6</sup> )	CO <sub>2</sub> ads (%)
ZrO <sub>2</sub>	300	760	500	50.00	50.06	0.06	1.38	5.0
LiZrO <sub>2</sub>	300	760	500	50.00	55.22	5.22	6.15	22.3
MgZrO <sub>2</sub>	300	760	500	50.00	56.01	6.01	13.7	49.7
CoZrO <sub>2</sub>	300	760	500	50.00	63.86	13.86	21.04	76.3

sample, and the resistivity decrease was stabilized after 3.0 h giving a pronounced signal. With the increase of temperature during the treatment of CO<sub>2</sub> with the sample, the conductivity was influenced by increasing the sensing of CO<sub>2</sub> as follows at 300 °C for 19 h: Ω = 21.04 × 10<sup>6</sup> Ohm for CoZrO<sub>2</sub>; Ω = 13.7 × 10<sup>6</sup> Ohm for MgZrO<sub>2</sub>; Ω = 6.15 × 10<sup>6</sup> Ohm for LiZrO<sub>2</sub>, and Ω = 1.38 × 10<sup>6</sup> Ohm for ZrO<sub>2</sub> (Table 2).

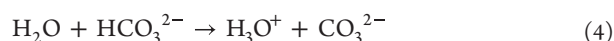
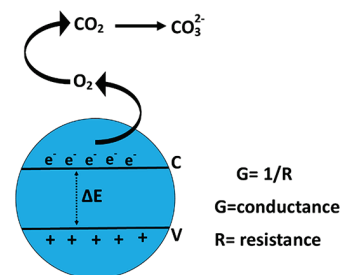


If CO<sub>2</sub> is passing over the pure ZrO<sub>2</sub> surface, then it reacts with multiple adsorbed oxygen species (O<sub>2</sub>, O<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>)<sup>62,63</sup> by taking e<sup>-</sup> from CB to form CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. If M<sup>+</sup> ions are deposited within the ZrO<sub>2</sub> matrix, then a charge imbalance is created as a consequence, and it greatly attracts the CO<sub>2</sub> interaction with the surface of MZrO<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub> reacts with the adsorbed oxygen species to form CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> which is strongly encouraged by the chemisorptions, and it produces poor conductivity. As a result, it yields an increase in the resistance (Ω). Also, the presence of oxygen species which has an e<sup>-</sup>-donating capability improves the electron density in the valence band (VB); moreover, the porous nature of M-ZrO<sub>2</sub> is also improved if metal ions are deposited and if it generates the crystal defects at the interface of M<sup>+</sup>-ZrO<sub>2</sub> increasing the oxygen vacancies which support the reaction of O<sub>2</sub>, O<sup>-</sup>, and O<sup>2-</sup> with CO<sub>2</sub> to form CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (Scheme 2). Thus, in the treatment of air/CO<sub>2</sub> with M-ZrO<sub>2</sub> samples, the resistivity of the sample is increased as it behaves typically like n-type conductors: If O<sub>2</sub>/air is adsorbed onto the surface of M-ZrO<sub>2</sub>, then the acceptance of electron density from O<sub>2</sub> into the CB has been increased. As a result, a depletion of the charge layer is formed at VB that also supports the electronic interaction with CO<sub>2</sub> forming CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (eq 1)

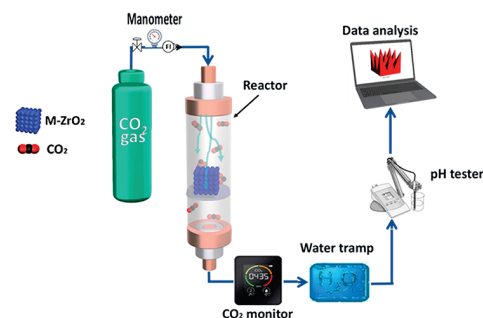
**2.12. CO<sub>2</sub> Adsorption by MZrO<sub>2</sub>.** The adsorption of CO<sub>2</sub> with ZrO<sub>2</sub> was performed as described in Scheme 3. The change of pH by the dilution of carbon dioxide in water was recorded as indicated in eq 2.<sup>64</sup>



Scheme 2. Proposed CO<sub>2</sub> Fixation Process upon Interaction with ZrO<sub>2</sub>-Based Catalyst



Scheme 3. CO<sub>2</sub> Adsorption by MZrO<sub>2</sub> (Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>)



The results show that CoZrO<sub>2</sub> enhances the adsorption of CO<sub>2</sub> by about 1.4% of its total weight (Figure 11). The adsorption experiments were performed using MZrO<sub>2</sub> over a period of 180 s for CoZrO<sub>2</sub>. In the first stage, CO<sub>2</sub> is diffused into a porous cavity associated with active sites. In the second stage, the trapping of CO<sub>2</sub> occurred in order to react with O<sub>2</sub>, O<sup>-</sup>, and O<sup>2-</sup> species. In the case of MgZrO<sub>2</sub>, the CO<sub>2</sub> incorporation is performed promptly within 7 min, while for

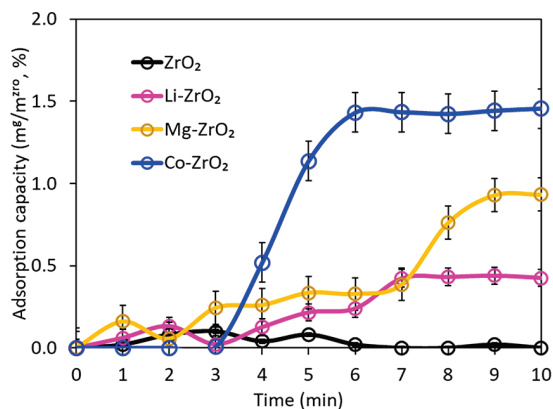


Figure 11. Adsorption profile of CO<sub>2</sub> with different modified ZrO<sub>2</sub>.

LiZrO<sub>2</sub>, the conversion of CO<sub>2</sub> to CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> was decreased. The total CO<sub>2</sub> incorporation for LiZrO<sub>2</sub> and MgZrO<sub>2</sub> was significantly low (0.43 and 0.95%, respectively). It means that CO<sub>2</sub> undergoes an interaction with O<sub>2</sub> converting into CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, showing that the formation of MgCO<sub>3</sub> is much easier than the Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as Li undergoes easy oxidation with air which hinders carbon dioxide assimilation.<sup>65,66</sup> The present results have been compared with the similar systems reported in the literature, showing that ZrO<sub>2</sub>-based materials are capable of sensing and storing CO<sub>2</sub> (Table 3).

Table 3. Adsorption of CO<sub>2</sub> with Different Compounds Reported in the Literature

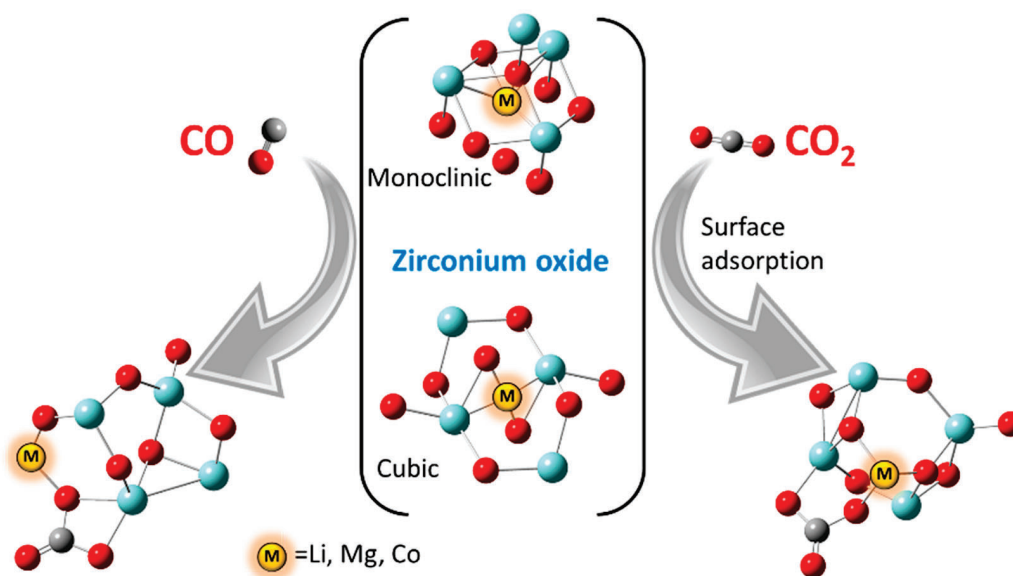
name	CO <sub>2</sub> adsorption (%)	time (min)	temperature (°C)	pressure (bar)	ref
CoZrO <sub>2</sub>	70	10	25	1.0	present work
KCo/ZrO <sub>2</sub>	41	60	372	20.0	67
CoZrO <sub>2</sub>	85		400	30.0	68
CoZrO <sub>2</sub>	49.6	240	300	30.0	69

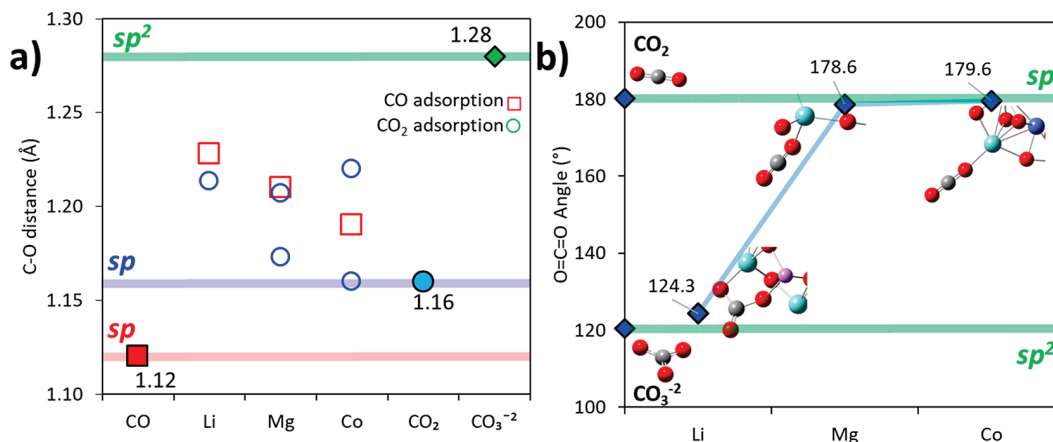
**2.13. Theoretical Studies on CO<sub>2</sub> Adsorption.** Density functional theory (DFT) was employed for the absorption of CO<sub>2</sub> or CO on MZrO<sub>2</sub> and analyzed the thermo-dynamical and geometrical properties (Scheme 4). In the first step, the geometry and energy of a primitive zirconia cell crystal under a cubic (ZrO<sub>2</sub><sup>c</sup>) or monoclinic (ZrO<sub>2</sub><sup>m</sup>) configuration were determined through optimization. In the next step, a metallic ion (Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, or Co<sup>3+</sup>) was incorporated within the crystal arrangement and this new configuration was further optimized (Figure S8). These results were utilized as input for understanding of the bonding nature of CO<sub>2</sub> with the cubic and monoclinic structure of ZrO<sub>2</sub>.

In the study, the energetic data for absorption of CO<sub>2</sub> with LiZrO<sub>2</sub>, MgZrO<sub>2</sub>, and CoZrO<sub>2</sub> (Figure S9) was modeled, showing that the interaction of CO<sub>2</sub> with cubic MgZrO<sub>2</sub> and CoZrO<sub>2</sub> is more feasible than that with LiZrO<sub>2</sub>, it is consistent with the experimental results. In particular, for CoZrO<sub>2</sub>, where cobalt is presented at the Co<sup>3+</sup> state, it facilitates a strong interaction for CO<sub>2</sub> and CO. Because, the high cationic charge of metal ion induces the dipole moments on CO<sub>2</sub>, as a result, the bonding of CO<sub>2</sub> with CoZrO<sub>2</sub> was encouraged. Similarly, the CO adsorption with all three systems is studied; however, the results suggest that M-ZrO<sub>2</sub> with highly reductant metals such as Li increases the efficiency of CO<sub>2</sub> scavenging but also enhances O<sub>2</sub> adsorption which compromises its long-term performance.

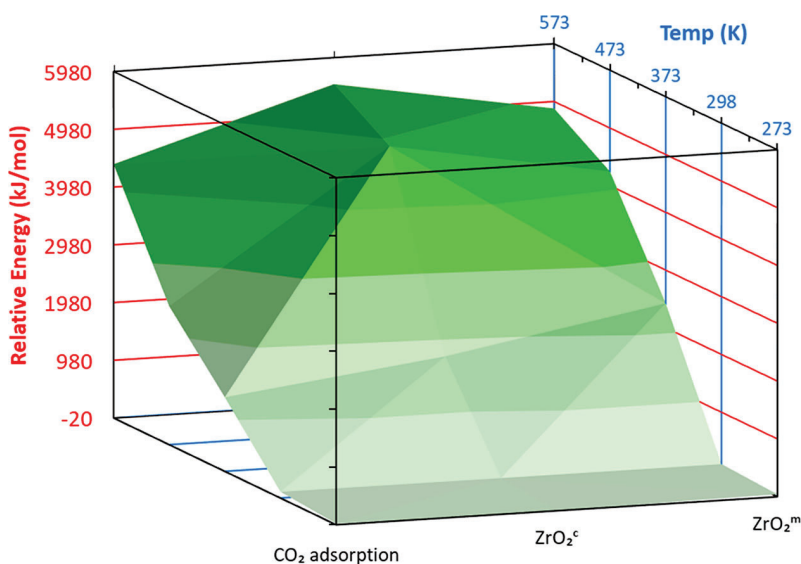
The geometrical features of the MZrO<sub>2</sub> for the interaction of CO and CO<sub>2</sub> were analyzed (Figure 12a), and it was observed that there is a considerable change in the structure of O=C=O (to geometrical bending for the attachment of (O=)<sub>2</sub>C to ZrO<sub>2</sub>) during the interaction between planar O=C=O and ZrO<sub>2</sub>. As a result, it increases the dipole moment on CO<sub>2</sub> promoting the formation of carbonate by the reaction with O<sub>2</sub>. Moreover, the bond distance of C–O undergoes a change significantly for the CO<sub>2</sub>/M-ZrO<sub>2</sub> interaction (Figure 12b). During the reaction of CO<sub>2</sub> with the samples, the C–O bond distance resulted was around 1.16–1.25 Å which lies in-between the calculated value for C–O (i.e., 1.16 Å for sp and 1.28 Å for sp<sup>2</sup> hybridization).

Scheme 4. Carbon Monoxide and Carbon Dioxide Adsorption by LiZrO<sub>2</sub>, MgZrO<sub>2</sub>, and CoZrO<sub>2</sub>





**Figure 12.** Angles of O–C–O determined for the adsorption of carbon oxides onto MZrO<sub>2</sub>: (a) Interaction of CO and CO<sub>2</sub> with MZrO<sub>2</sub>; (b) Geometrical change of CO<sub>2</sub> during the interaction with MZrO<sub>2</sub> (M = Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>).



**Figure 13.** Thermodynamic analysis of the CO<sub>2</sub> interaction with CoZrO<sub>2</sub> at different temperatures.

Furthermore, the effect of temperature on the adsorption of CO<sub>2</sub> on ZrO<sub>2</sub> was studied computationally. All theoretical models were employed with DFT using Gaussian 16 software. The geometries of ZrO<sub>2</sub><sup>c</sup> = cubic; ZrO<sub>2</sub><sup>m</sup> = monoclinic were optimized using PBE functional with having LANL2DZ basis set. In the calculation, for the adsorption of CO<sub>2</sub> on CoZrO<sub>2</sub>, the docking of O=C=O to ZrO<sub>2</sub> was performed from 273 to 573 K (Figure 13). The total energy ( $E_T$ ) was determined for CO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>–CO<sub>2</sub> at 0 °C (273 K) according to eq 5, after considering the relative energy of the system as  $E_{RS} \rightarrow -\infty$ :

$$E_{RS} = E_{TS_{nK}} - E_{TS_{273K}} \quad (5)$$

$E_{TS}$  = total energy determined for every system;  $nK$  = a specific temperature for the CO<sub>2</sub> adsorption ( $n = 273, 298, 373, 473,$  and 573 K).

The results show that there is an increment of the total energy for the systems if the temperature is increased; however, the energy difference between cubic and monoclinic structures resulting in CoZrO<sub>2</sub> upon the interaction of CO<sub>2</sub> is somewhat lower at the higher temperature. It means that the monoclinic structure is more stable at low temperatures as

compared to the cubic system,<sup>70</sup> showing that CO<sub>2</sub> would preferably interact with ZrO<sub>2</sub><sup>c</sup> ( $E_{RS} = -19.29$  kJ/mol), while for ZrO<sub>2</sub><sup>m</sup>, it yields 22.4 J/mmol (ZrO<sub>2</sub><sup>c</sup> = cubic; ZrO<sub>2</sub><sup>m</sup> = monoclinic). At room temperature (298 K), both systems interact favorably with CO<sub>2</sub> although ZrO<sub>2</sub><sup>c</sup> is slightly preferable ( $E_{RS} = -4.61$  kJ/mol) as compared to ZrO<sub>2</sub><sup>m</sup> ( $-3.88$  kJ/mol). At high temperatures, the adsorption of CO<sub>2</sub> by ZrO<sub>2</sub><sup>m</sup> is more feasible because of its instability at high temperatures than that for high stable cubic zirconia ZrO<sub>2</sub><sup>c</sup> which affects the CO<sub>2</sub> adsorption.

### 3. EXPERIMENTAL DETAILS

**3.1. Materials.** Chemicals and solvents purchased were used in the experiments as received from the chemical company. Zirconium propoxide, Li(CH<sub>3</sub>COO), Mg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, and Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> (Aldrich). All the experiments are performed in deionized water and the cylinders of CO<sub>2</sub> and pure air were obtained from a local company.

**3.2. ZrO<sub>2</sub>.** Zirconium oxide NPs were prepared by the sol–gel method. Typically, zirconium isopropoxide (3.9 mL) was dissolved in a solvent mixture (deionized water (20 mL)/absolute ethyl alcohol (130 mL)). The whole mixture was then stirred constantly at room temperature, adjusted its pH to 3.0 by HNO<sub>3</sub> (70%) and the stirring

was continued for 14 h. The product obtained was dried in an oven for 10 h at 70 °C, and it was further treated at 480 °C for 2.0 h to obtain the product.

**3.3. M-ZrO<sub>2</sub> (M = Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>).** Zirconium isopropoxide (3.9 mL) was dissolved in a solvent mixture (20 mL of deionized water +100 mL of absolute ethyl alcohol), to which Li(CH<sub>3</sub>COO) (0.056 g/mol) was added stirring for 9 h at 80 °C. The product obtained was further treated thermally for 5.0 h at 450 °C. The same procedure was adopted for MgZrO<sub>2</sub> using Mg (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (0.056 g/mol), and for CoZrO<sub>2</sub>, Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> (0.056 g/mol) was used. All the products (LiZrO<sub>2</sub>, MgZrO<sub>2</sub>, and CoZrO<sub>2</sub>) obtained were characterized by different analytical methods (Scheme S1).

**3.4. CO<sub>2</sub> Sensing Studies.** The sensing experiments were performed for each sample by placing it on a homemade Teflon chamber at 250, 300, and 350 °C. The samples (LiZrO<sub>2</sub>, MgZrO<sub>2</sub>, or CoZrO<sub>2</sub>) were mixed with 1,2-propanediol to obtain a paste-like material having a suitable viscosity. Thick films of the different samples were formed on the top of alumina substrates (sensors) by means of the screen-printing technique with a thickness of ~10 μm and dried at room temperature for 24 h before heating it in an oven at 70 °C for 4 h. Finally, the film was annealed in air at 400 °C in a belt oven (Centrotherm) with multiple heating zones. Alumina substrates comprised interdigitated platinum electrodes (on their front side) and a Pt heating resistor (on their backside). The prepared samples were placed in a Teflon gas cell and exposed to different concentrations of CO<sub>2</sub> whose content was measured as concentrations using a computer-controlled mass-flow gas mixing system (Bronkhorst hi-tech 7.03.241). The samples were connected to a multimeter, allowing the real-time reading of their resistance at different operating temperatures (200, 250, and 300 °C). The CO<sub>2</sub> was diluted with zero-grade dry air at different concentrations (25, 50, and 100 ppm). The total flow rate was 100 mL/min and was kept constant throughout the measurement. The CO<sub>2</sub> sensing properties were analyzed using the sensor signal *S*, which was determined by the resistance ratio ( $R_{\text{air}}/R_{\text{CO}_2}$ ).  $R_{\text{CO}_2}$  is the resistance of a given sample exposed to CO<sub>2</sub>, and  $R_{\text{air}}$  is the resistance of the sample when it was exposed to zero-grade dry air. So the sensor resistance was measured accordingly with a Keithley EMM 617 system.

**3.5. Characterization Details.** On a Bruker D8 Advance Davinvi, the XRD data were measured for all the powder samples, using Cu *Kα* radiation ( $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ ), and the equipment sweeping speed at  $2\theta$  was 0.001°/min with the angle range from 20° to 80° at a voltage of 40 kV, 30 mA. The crystalline data collected were compared with the data of JCPDS. The surface morphology of samples was analyzed on a scanning electron microscope (SEM, JEOL JSM-5910) at an acceleration voltage of 20 kV. The crystalline planes of samples were studied on a transmission electron microscope (TEM, JEOL JEM 1011), and the fingering nature was analyzed using HRTEM images obtained from JEOL JEM-2010 operated at 200 kV. The solid-state diffuse reflectance spectra were recorded on a PerkinElmer-spectrophotometer (Lambda 2), and the band gap energy was determined by using the Tauc plot. The elemental composition and oxidation state of samples MZrO<sub>2</sub> (M = Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>) NPs were determined by XPS (K Alpha Thermo-Fisher Scientific Instruments), and the measurements were performed in a chamber having the pressure of 10<sup>-9</sup> mbar, equipped with Al *Kα* X-ray source (1486.6 eV) to analyze the oxidation state of metal components. The survey scan spectra (160 eV) and high-resolution spectra (40 eV) were used to elucidate the presence of these components and their oxidation states. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was performed on potentiostat/galvanostat (ACM Gill AC) for the samples (LiZrO<sub>2</sub>, MgZrO<sub>2</sub>, or CoZrO<sub>2</sub>) which were loaded with Carbon Paste Electrode (CPE). The sample loaded with CPE was used as a working electrode in the three-electrode configuration; the remaining electrodes were Ag/AgCl (reference) and Pt (auxiliary). Britton-Robinson (BR) buffer (0.04 M, pH 7.0) was used as an electrolyte. The data were collected under open-circuit in the frequency range of 10 kHz to 0.01 Hz (with AC voltage amplitude of 10 mV) and were analyzed by ACM-v4 software. The plotted electrochemical data yield

the impedance loops from which we have calculated the charge transfer resistance for each sample.

**3.6. Computational Methods.** All theoretical modeling has been conducted using a density functional theory approach in Gaussian 16 with a PBE/PBE functional and LANL2DZ basis set and initial geometries given by the Chemtube3D platform. For each material, the geometrical optimization of a single cell of ZrO<sub>2</sub> under its cubic (ZrO<sub>2c</sub> = Zr<sub>4</sub>O<sub>8</sub>,  $a = b = c = 5.14 \text{ \AA}$ ) and monoclinic (ZrO<sub>2m</sub> = Zr<sub>4</sub>O<sub>8</sub>,  $a = 5.23 \text{ \AA}$ ;  $b = 5.26 \text{ \AA}$ ;  $c = 5.41 \text{ \AA}$ ) was carried out at 550 K. From this output, at the center of the structure was modified by the introduction of a metal ion (M = Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, and Co<sup>3+</sup>), and the results for interaction with CO and CO<sub>2</sub> are presented. In the case of CoZrO<sub>2</sub>, additional temperatures ( $n = 273, 298, 373, 473, \text{ and } 573 \text{ K}$ ) were simulated for CO<sub>x</sub> adsorption. Valence electronic states utilized in all geometries and temperatures were Li: 2s<sup>2</sup>2p; C: 2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>; O: 2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>; Mg: Co: 3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup> and Zr: 4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>.

## 4. CONCLUSION

The study shows that high cationic charge enhances the adsorption of CO<sub>2</sub> in M-ZrO<sub>2</sub> systems (M = Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, or Co<sup>3+</sup>) because of the inducing nature of the doped cations on ZrO<sub>2</sub> defecting the crystalline planes. This is consistent with the mixture of two crystalline phases, namely, monoclinic and tetragonal resulting in ZrO<sub>2</sub> whose phases are transformed into a single-phase-like tetragonal for LiZrO<sub>2</sub> and cubic structure for MgZrO<sub>2</sub> or CoZrO<sub>2</sub>, and observed notably a complete disappearance of monoclinic structure. The observation is consistent with XRD, SEM, and HRTEM analyses. In the interaction of CO<sub>2</sub> with the different systems, CoZrO<sub>2</sub> shows its capability of CO<sub>2</sub> sensing due to its greater cationic charge on the surface, enhancing the capture about 75%. It means if M<sup>+</sup> ions are deposited within the ZrO<sub>2</sub> matrix, the charge imbalance supports the reaction of CO<sub>2</sub> with the adsorbed oxygen species to form CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, as a result, it produces a poor conductive of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> yielding a high resistance ( $\Omega$ ); in addition, when O<sub>2</sub>/air is adsorbed onto the surface of M-ZrO<sub>2</sub>, the acceptance of electron density from the CB is increased, and the positive charge at VB favors the electronic interaction with CO<sub>2</sub>. The experimental results are in good agreement with theoretical data that the interaction of CO<sub>2</sub> with cubic MgZrO<sub>2</sub> and CoZrO<sub>2</sub> is more feasible than with LiZrO<sub>2</sub>. The temperature considerably influences the CO<sub>2</sub> capture; for example, the monoclinic structure is more stable at low temperatures as compared to the cubic system revealing that CO<sub>2</sub> would preferably interact with ZrO<sub>2</sub><sup>c</sup> ( $E_{\text{RS}} = -19.29 \text{ kJ/mol}$ ) than for ZrO<sub>2</sub><sup>m</sup> (22.4 J/mmol (ZrO<sub>2</sub><sup>c</sup> = cubic; ZrO<sub>2</sub><sup>m</sup> = monoclinic)). At room temperature (298 K), the CO<sub>2</sub> interaction is feasible for both systems although ZrO<sub>2</sub><sup>c</sup> is slightly preferable ( $E_{\text{RS}} = -4.61 \text{ kJ/mol}$ ) as compared to ZrO<sub>2</sub><sup>m</sup> (-3.88 kJ/mol). At high temperatures, cubic zirconia ZrO<sub>2</sub><sup>c</sup> is more stable for CO<sub>2</sub> adsorption.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.3c02997>.

Preparation and characterization details of samples, atomic force microscopy (AFM), X-ray photoelectron-spectroscopy (XPS), diffuse reflectance spectra of the samples, Braun–Emmett–Teller (BET) studies, resistivity of samples during the treatment of CO<sub>2</sub> at different temperatures, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and DFT studies over the binding of CO<sub>2</sub> with M-ZrO<sub>2</sub> (Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, or Co<sup>3+</sup>) samples (PDF)

## AUTHOR INFORMATION

## Corresponding Author

Pandiyang Thangarasu – Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Facultad de Química, Ciudad Universitaria, 04510 Mexico City, México; [orcid.org/0000-0001-7302-4044](https://orcid.org/0000-0001-7302-4044); Email: [pandiyang@unam.mx](mailto:pandiyang@unam.mx)

## Authors

Liliana Margarita García Rojas – Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Facultad de Química, Ciudad Universitaria, 04510 Mexico City, México

Carlos Alberto Huerta-Aguilar – Tecnológico de Monterrey, School of Engineering and Sciences, Atlixcáyotl 5718 Puebla, Mexico; [orcid.org/0000-0001-9274-5330](https://orcid.org/0000-0001-9274-5330)

Eric Navarrete – Universitat Rovira i Virgili, Escola Tecnica Superior d'Enginyeria, Tarragona 43007, Spain

Eduard Llobet – Universitat Rovira i Virgili, Escola Tecnica Superior d'Enginyeria, Tarragona 43007, Spain; [orcid.org/0000-0001-6164-4342](https://orcid.org/0000-0001-6164-4342)

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/10.1021/acsami.3c02997>

## Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge the DGSCA-UNAM for computational facilities and Dirección General de Asuntos de Personal Académico (Project PAPIIT No. IN202622) for the economic support. Research was also cofounded by CAPEX Project: Renewable Energies Lab and OPEX project EIC-PHFT070-22ZZ00003 at Tecnológico de Monterrey, Puebla. Liliana thanks CONACYT for her doctoral fellowship. E.L. thanks the Catalan Institution for Research and Advanced Studies via the ICREA Academia Award (2018 Edition). We acknowledge Dr. Edilso Francisco, CICATA-IPN for XPS, Q. Rafael Iván Puente Lee, USAIL, Facultad Química, UNAN for microscopies (SEM and TEM), and Alan Javier Santiago Cuevas and Palacio Cabrera Cristian Bravan, doctoral students, Facultad de Química, UNAM, for electrochemical technical support.

## REFERENCES

- Zhang, H.; Xue, K. L.; Cheng, C.; Gao, D.; Chen, H. P. Study on the Performance of CO<sub>2</sub> Capture from Flue Gas with Ceramic Membrane Contactor. *Sep. Purif. Technol.* **2021**, *265*, 118521.
- Haszeldine, R. S. Carbon Capture and Storage: How Green Can Black Be? *Science*. **2009**, *325*, 1647–1652.
- Monastersky, R. Global Carbon Dioxide Levels Near Worrysome Milestone. *Nature*. **2013**, *497*, 13–14.
- White, C. M.; Smith, D. H.; Jones, K. L.; Goodman, A. L.; Jikich, S. A.; LaCount, R. B.; DuBose, S. B.; Ozdemir, E.; Morsi, B. I.; Schroeder, K. T. Sequestration of Carbon Dioxide in Coal with Enhanced Coalbed Methane Recovery - A Review. *Energy Fuels*. **2005**, *19*, 659–724.
- Khan, S. M.; Kitayama, H.; Yamada, Y.; Gohda, S.; Ono, H.; Umeda, D.; Abe, K.; Hata, K.; Ohba, T. High CO<sub>2</sub> Sensitivity and Reversibility on Nitrogen-Containing Polymer by Remarkable CO<sub>2</sub> Adsorption on Nitrogen Sites. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 24143–24149.
- Duyar, M. S.; Ramachandran, A.; Wang, C.; Farrauto, R. J. Kinetics of CO<sub>2</sub> methanation over Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Implications for Renewable Energy Storage Applications. *J. CO<sub>2</sub> Util.* **2015**, *12*, 27–33.
- Ferey, G.; Serre, C.; Devic, T.; Maurin, G.; Jobic, H.; Llewellyn, P. L.; De Weireld, G.; Vimont, A.; Daturi, M.; Chang, J. S. Why Hybrid Porous Solids Capture Greenhouse Gases? *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 550–562.
- Heine, C.; Lechner, B. A. J.; Bluhm, H.; Salmeron, M. Recycling of CO<sub>2</sub>: Probing the Chemical State of the Ni(111) Surface During the Methanation Reaction with Ambient-Pressure X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13246–13252.
- Frontera, P.; Macario, A.; Ferraro, M.; Antonucci, P. Supported Catalysts for CO<sub>2</sub> Methanation: A Review. *Catalysts* **2017**, *7*, 59.
- Carenco, S.; Sasso, C.; Faustini, M.; Eloy, P.; Debecker, D. P.; Bluhm, H.; Salmeron, M. The Active State of Supported Ruthenium Oxide Nanoparticles during Carbon Dioxide Methanation. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 15354–15361.
- Kattel, S.; Ramirez, P. J.; Chen, J. G.; Rodriguez, J. A.; Liu, P. Active sites for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol on Cu/ZnO Catalysts. *Science* **2017**, *355*, 1296.
- Bai, S. X.; Shao, Q.; Wang, P. T.; Dai, Q. G.; Wang, X. Y.; Huang, X. Q. Highly Active and Selective Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Ethanol by Ordered Pd-Cu Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6827–6830.
- Eranna, G.; Joshi, B. C.; Runthala, D. P.; Gupta, R. P. Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors - A Comprehensive Review. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2004**, *29*, 111–188.
- Holzinger, M.; Maier, J.; Sitte, W. Potentiometric Detection of Complex Gases: Application to CO<sub>2</sub>. *Solid State Ionics*. **1997**, *94*, 217–225.
- Djerdj, I.; Haensch, A.; Koziej, D.; Pokhrel, S.; Barsan, N.; Weimar, U.; Niederberger, M. Neodymium Dioxide Carbonate as a Sensing Layer for Chemoresistive CO<sub>2</sub> Sensing. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5375–5381.
- Endres, H. E.; Hartinger, R.; Schwaiger, M.; Gmelch, G.; Roth, M. A Capacitive CO<sub>2</sub> Sensor System with Suppression of the Humidity Interference. *Sens. Actuator B* **1999**, *57*, 83–87.
- Obata, K.; Kumazawa, S.; Shimano, K.; Miura, N.; Yamazoe, N. Potentiometric Sensor Based on NASICON and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Detection of CO<sub>2</sub> at Room Temperature - Modification with Foreign Substances. *Sens. Actuator B* **2001**, *76*, 639–643.
- Bobacka, J.; Ivaska, A.; Lewenstam, A. Potentiometric Ion Sensors. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 329–351.
- Shimano, K.; Goto, K.; Obata, K.; Nakata, S.; Sakai, G.; Yamazoe, N. Development of FET-type CO<sub>2</sub> Sensor Operative at Room Temperature. *Sens. Actuator B* **2004**, *102*, 14–19.
- Hoefler, U.; Kuhner, G.; Schweizer, W.; Sulz, G.; Steiner, K. CO and CO<sub>2</sub> Thin-Film SnO<sub>2</sub> Gas Sensors on Si Substrates. *Sens. Actuator B* **1994**, *22*, 115–119.
- Yoshioka, T.; Mizuno, N.; Iwamoto, M. LA<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Loaded SnO<sub>2</sub> Element as a CO<sub>2</sub> Gas Sensor. *Chem. Lett.* **1991**, *20*, 1249–1252.
- Sugai, T.; Matsuzawa, T. Rare-Earth Metal-Oxide Based CO<sub>2</sub> Gas Sensor. *Sens. Actuator B* **1993**, *13*, 480–482.
- Shimizu, Y.; Komori, K.; Egashira, M. Carbon-Dioxide Sensor Consisting Of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>- Polyethylene Glycol Solution Supported on Porous Ceramics: I. Measurements Of Carbon-Dioxide Sensing Characteristics. *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 2256–2260.
- Nagai, M.; Nishino, T.; Saeki, T. A New Type of CO<sub>2</sub> Gas Sensor Comprising Porous Hydroxyapatite Ceramics. *Sens. Actuator*. **1988**, *15*, 145–151.
- Desai, R. R.; Lakshminarayana, D.; Patel, P. B.; Panchal, C. J. Indium Sesquioxide (In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) Thin Film Gas Sensor for Detection of Carbon Dioxide. *Sens. Actuator B* **2005**, *107*, 523–527.
- Hibino, T.; Iwahara, H. CO<sub>2</sub> Sensors Using BaCeO<sub>3</sub>-based Ceramics. *Sens. Actuator B* **1993**, *13*, 483–485.
- Cao, K.; Cao, E. S.; Zhang, Y. J.; Hao, W. T.; Sun, L.; Peng, H. The Influence of Nonstoichiometry on Electrical Transport and Ethanol Sensing Characteristics for Nanocrystalline LaFeO<sub>3</sub>- $\delta$  Sensors. *Sens. Actuator B* **2016**, *230*, 592–599.



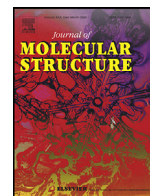
- (28) Liu, X.; Hu, J. F.; Cheng, B.; Qin, H. W.; Zhao, M.; Yang, C. L. First-principles Study of O-2 Adsorption on the LaFeO<sub>3</sub> (010) Surface. *Sens. Actuator B* **2009**, *139*, 520–526.
- (29) Fan, K.; Qin, H. W.; Wang, L.; Ju, L.; Hu, J. F. CO<sub>2</sub> Gas Sensors Based on La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> Nanocrystalline Powders. *Sens. Actuator B* **2013**, *177*, 265–269.
- (30) Shi, C. M.; Qin, H. W.; Zhao, M.; Wang, X. F.; Li, L.; Hu, J. F. Investigation on Electrical Transport, CO Sensing Characteristics and Mechanism for Nanocrystalline La<sub>1-x</sub>CaxFeO<sub>3</sub> sensors. *Sens. Actuator B* **2014**, *190*, 25–31.
- (31) Sigwadi, R.; Dhlamini, M.; Mokrani, T.; Nemavhola, F. Preparation of a High Surface Area Zirconium Oxide for Fuel Cell Application. *Int. J. Mech. Mater. Eng.* **2019**, *14*, 5.
- (32) Yang, Y. L.; Fan, X. L.; Liu, C.; Ran, R. X. First Principles Study of Structural and Electronic Properties of Cubic Phase of ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub>. *Physica B Condens. Matter* **2014**, *434*, 7–13.
- (33) Badwal, S. P. S. Zirconia-Based Solid Electrolytes - Microstructure, Stability and Ionic-Conductivity. *Solid State Ionics*. **1992**, *52*, 23–32.
- (34) TianKhoon, L.; Hassan, N. H.; Rahman, M. Y. A.; Vedarajan, R.; Matsumi, N.; Ahmad, A. One-pot Synthesis Nano-hybrid ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Fillers in 49% Poly(methyl methacrylate) Grafted Natural Rubber (MG49) Based Nano-Composite Polymer Electrolyte for Lithium Ion Battery Application. *Solid State Ionics*. **2015**, *276*, 72–79.
- (35) Ji, S.; Cho, G. Y.; Yu, W.; Su, P. C.; Lee, M. H.; Cha, S. W. Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of Nanoscale Ytria-Stabilized Zirconia Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells with Porous Substrate. *ACS Appl. Mater. Interface*. **2015**, *7*, 2998–3002.
- (36) Hartmann, P.; Brezesinski, T.; Sann, J.; Lotnyk, A.; Eufinger, J. P.; Kienle, L.; Janek, J. Defect Chemistry of Oxide Nanomaterials with High Surface Area: Ordered Mesoporous Thin Films of the Oxygen Storage Catalyst CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. *ACS Nano* **2013**, *7*, 2999–3013.
- (37) Xu, L. L.; Yang, H. M.; Chen, M. D.; Wang, F. G.; Nie, D. Y.; Qi, L.; Lian, X. B.; Chen, H. X.; Wu, M. CO<sub>2</sub> Methanation Over Ca Doped Ordered Mesoporous Ni-Al Composite Oxide Catalysts: The Promoting Effect of Basic Modifier. *J. CO<sub>2</sub> Util.* **2017**, *21*, 200–210.
- (38) Xu, L. L.; Wang, F. G.; Chen, M. D.; Yang, H. M.; Nie, D. Y.; Qi, L.; Lian, X. B. Alkaline-promoted Ni Based Ordered Mesoporous Catalysts with Enhanced Low-Temperature Catalytic Activity Toward CO<sub>2</sub> Methanation. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 18199–18210.
- (39) Bacariza, M. C.; Graca, I.; Bebiano, S. S.; Lopes, J. M.; Henriques, C. Magnesium as Promoter of CO<sub>2</sub> Methanation on Ni-Based USY Zeolites. *Energy Fuels* **2017**, *31*, 9776–9789.
- (40) Sayan, S.; Nguyen, N. V.; Ehrstein, J.; Emge, T.; Garfunkel, E.; Croft, M.; Zhao, X. Y.; Vanderbilt, D.; Levin, I.; Gusev, E. P.; et al. Structural, Electronic, and Dielectric Properties of Ultrathin Zirconia Films on Silicon. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 152902.
- (41) Rahman, M. A.; Rout, S.; Thomas, J. P.; McGillivray, D.; Leung, K. T. Defect-Rich Dopant-Free ZrO<sub>2</sub> Nanostructures with Superior Dilute Ferromagnetic Semiconductor Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11896–11906.
- (42) Wang, G. M.; Yang, Y.; Han, D. D.; Li, Y. Oxygen Defective Metal Oxides for Energy Conversion and Storage. *Nano Today* **2017**, *13*, 23–39.
- (43) Han, D.; Jiang, B. L.; Feng, J.; Yin, Y. D.; Wang, W. S. Photocatalytic Self-Doped SnO<sub>2-x</sub> Nanocrystals Drive Visible-Light-Responsive Color Switching. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 7792–7796.
- (44) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic-Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.
- (45) Kim, D. J. Lattice-Parameters, Ionic Conductivities, and Solubility Limits in Fluorite-Structure Hf<sup>4+</sup>O<sub>2</sub>, Zr<sup>4+</sup>O<sub>2</sub>, Ce<sup>4+</sup>O<sub>2</sub>, Th<sup>4+</sup>O<sub>2</sub>, V<sup>4+</sup>O<sub>2</sub> Oxide Solid-Solutions. *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, *72*, 1415–1421.
- (46) Yao, Y.; Ren, L.; Gao, S.; Li, S. Histogram Method for Reliable Thickness Measurements of Graphene Films Using Atomic Force Microscopy (AFM). *J. Mater. Sci. Technol.* **2017**, *33*, 815–820.
- (47) Dagdeviren, O. E.; Miyahara, Y.; Mascaro, A.; Enright, T.; Grütter, P. Amplitude Dependence of Resonance Frequency and its Consequences for Scanning Probe Microscopy. *Sensors* **2019**, *19*, 4510.
- (48) Tsunekawa, S.; Asami, K.; Ito, S.; Yashima, M.; Sugimoto, T. XPS Study of the Phase Transition in Pure Zirconium Oxide Nanocrystallites. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *252*, 1651–1656.
- (49) Wong, P. C.; Li, Y. S.; Zhou, M. Y.; Mitchell, K. A. R. XPS Investigations of The Interactions Of Hydrogen With Thin-Films of Zirconium-Oxide. I. Hydrogen Treatments on A 10-Angstrom Thick-Film. *Appl. Surf. Sci.* **1995**, *89*, 255–261.
- (50) Pietrogioconi, D.; Tuti, S.; Campa, M. C.; Indovina, V. Cobalt Supported on ZrO<sub>2</sub>: Catalysts Characterization and their Activity for the Reduction of NO with C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> in the presence of excess O<sup>-2</sup>. *Appl. Catal., B* **2000**, *28*, 43–54.
- (51) Liotta, L. F.; Di Carlo, G.; Pantaleo, G.; Venezia, A. M.; Deganello, G. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> Composite Oxides for Methane Emissions Abatement: Relationship Between Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> Interaction and Catalytic Activity. *Appl. Catal., B* **2006**, *66*, 217–227.
- (52) Kadari, A. S.; Ech-Chergui, A. N.; Mukherjee, S. K.; Velasco, L.; Singh, R. K.; Mohamedi, M. W.; Akyildiz, E.; Zoukel, A.; Driss-Khodja, K.; Amrani, B.; Reda Chellali, M. Atomic Mapping of Li:ZnO Thin Films and Its Spectroscopic Analysis. *Inorg. Chem. Commun.* **2021**, *132*, 108852.
- (53) Kaur, A.; Ali, A. Lithium Zirconate as a Selective and Cost-Effective Mixed Metal Oxide Catalyst for Glycerol Carbonate Production. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59*, 2667–2679.
- (54) Rajbongshi, B. M.; Samdarshi, S. K. Cobalt-Doped Zincblende-Wurtzite Mixed-Phase ZnO Photocatalyst Nanoparticles With High Activity in Visible Spectrum. *Appl. Catal., B* **2014**, *144*, 435–441.
- (55) Kumari, L.; Li, W. Z.; Xu, J. M.; Leblanc, R. M.; Wang, D. Z.; Li, Y.; Guo, H. Z.; Zhang, J. D. Controlled Hydrothermal Synthesis of Zirconium Oxide Nanostructures and Their Optical Properties. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 3874–3880.
- (56) Llopis, J. Luminescence of MgO and CaO Stabilized ZrO<sub>2</sub> Crystals. *Phys. Status Solidi A* **1990**, *119*, 661–667.
- (57) Emeline, A. V.; Serpone, N. Relaxation Dynamics of Processes in Colloidal Zirconia Nanosols. Dependence On Excitation Energy and Temperature. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *345*, 105–110.
- (58) Emeline, A.; Kataeva, G. V.; Litke, A. S.; Rudakova, A. V.; Ryabchuk, V. K.; Serpone, N. Spectroscopic and Photoluminescence Studies of a Wide Band Gap Insulating Material: Powdered and Colloidal ZrO<sub>2</sub> Sols. *Langmuir*. **1998**, *14*, 5011–5022.
- (59) Ciuparu, D.; Ensueque, A.; Shafeev, G.; Bozon-Verduraz, F. Synthesis and Apparent Bandgap of Nanophase Zirconia. *J. Mater. Sci. Lett.* **2000**, *19*, 931–933.
- (60) Tannhauser, D. S. Conductivity in Iron Oxides. *J. Phys. Chem. Solids*. **1962**, *23*, 25–34.
- (61) Stone, H. E. N. Electrical Conductivity and Sintering in Iron Oxides at High Temperatures. *J. Mater. Sci.* **1968**, *3*, 321–325.
- (62) Anpo, M.; Costentin, G.; Giamello, E.; Lauron-Pernot, H.; Sojka, Z. Characterisation and Reactivity of Oxygen Species at The Surface of Metal Oxides. *J. Catal.* **2021**, *393*, 259–280.
- (63) Li, Y.; Zhang, W.; Niu, J.; Chen, Y. Mechanism of Photogenerated Reactive Oxygen Species and Correlation with the Antibacterial Properties of Engineered Metal-Oxide Nanoparticles. *ACS Nano* **2012**, *6*, 5164–5173.
- (64) Perretti, A. R.; Albergaria-Barbosa, A. C. R. d.; Kerr, R.; Cunha, L. C. d. Ocean Acidification Studies and the Uncertainties Relevance on Measurements of Marine Carbonate System Properties. *Braz. J. Oceanogr.* **2018**, *66*, 234–242.
- (65) Słoczyński, J.; Grabowski, R.; Kozłowska, A.; Olszewski, P.; Lachowska, M.; Skrzypek, J.; Stoch, J. Effect of Mg and Mn Oxide Additions on Structural and Adsorptive Properties of Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> Catalysts for the Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub>. *Appl. Catal., A* **2003**, *249*, 129–138.
- (66) Li, K.; Chen, J. G. CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol over ZrO<sub>2</sub>-Containing Catalysts: Insights into ZrO<sub>2</sub> Induced Synergy. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 7840–7861.

(67) Khangale, P.R.J.C.L. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Hydrocarbons Over Zirconia-Supported Cobalt Catalyst Promoted with Potassium. *J. Catal.* **2022**, *152*, 2745–2755.

(68) Li, W.; Liu, Y.; Mu, M.; Ding, F.; Liu, Z.; Guo, X.; Song, C.J.A.C.B.E. Organic acid-assisted preparation of highly dispersed Co/ZrO<sub>2</sub> catalysts with superior activity for CO<sub>2</sub> methanation. *Appl. Catal., B* **2019**, *254*, 531–540.

(69) Dumrongbunditkul, P.; Witoon, T.; Chareonpanich, M.; Mungcharoen, T. J. C. I. Preparation and Characterization of Co-Cu-ZrO<sub>2</sub> Nanomaterials and their Catalytic Activity in CO<sub>2</sub> Methanation. *Ceram. Int.* **2016**, *42*, 10444–10451.

(70) Momenzadeh, L.; Belova, I. V.; Murch, G. E. Prediction of the Lattice Thermal Conductivity of Zircon and the Cubic and Monoclinic Phases of Zirconia by Molecular Dynamics Simulation. *Comput. Mater. Sci.* **2020**, *176*, 109522.



# Zinc oxide nanoparticles coated with benzimidazole based ionic liquid performing as an efficient CO<sub>2</sub> capture: Experimental and Theoretical studies



Liliana Margarita Garcíá Rojas<sup>a</sup>, Carlos Alberto Huerta-Aguilar<sup>b</sup>,  
 Maria Teresa Orta-Ledesma<sup>c</sup>, Rodolfo Sosa-Echeverría<sup>d</sup>, Pandiyan Thangarasu<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510 México D.F., Mexico

<sup>b</sup> Tecnológico de Monterrey, School of Engineering and Sciences, Atlxcáyotl 5718, Puebla, Mexico

<sup>c</sup> Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510 México D.F., Mexico

<sup>d</sup> Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510 México D.F., Mexico

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 27 April 2022

Revised 3 June 2022

Accepted 6 June 2022

Available online 9 June 2022

### Keywords:

CO<sub>2</sub> capture  
 benzimidazole-based ionic liquid  
 coating of ionic liquid with ZnO  
 DFT analysis

## ABSTRACT

The CO<sub>2</sub> content in the air has increased considerably in recent years, causing climate change by increasing the average global temperature. The present work deals with the capture of CO<sub>2</sub> by ZnO NPs coated with benzimidazole-based ionic liquid (IL@ZnO), showing that it is capable of CO<sub>2</sub> capturing efficiently (80%–90%) at room temperature. The performance of the sample in the CO<sub>2</sub> adsorption was analyzed analytically. Thermal gravimetric analysis indicates the interaction of IL@ZnO (surface layer, < 0.5 nm) with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. The amount of CO<sub>2</sub> adsorbed by IL@ZnO (d = 670 nm) was measured by weight loss experiments, and also by infrared spectra (IR 2000–1200 cm<sup>-1</sup>), where an increase of the peak intensity (1640 and 1430 cm<sup>-1</sup>) corresponding to CO<sub>2</sub> was observed. With Density Functional Theory (DFT), the interaction between CO<sub>2</sub> and IL, ZnO, or IL@ZnO was studied, showing that IL coating on ZnO plays a key factor in the adsorption to yield IL@ZnO/CO<sub>2</sub> as a more stable adduct than the others, performing as an excellent CO<sub>2</sub> capture.

© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Global warming is one of the main issues associated with the increasing concentration of greenhouse gases (GHGs) such as carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), methane (CH<sub>4</sub>), nitrous oxide (N<sub>2</sub>O), carbon hexafluoride (F<sub>6</sub>C), perfluorocarbons (PFCs), and hydrofluorocarbons [1,2]; of which, CO<sub>2</sub> is contributing significantly (~64%) for the increase of global temperature [3,4]. Currently, controlling the CO<sub>2</sub> emissions is so complicated because of urbanization and the rapidly growing industrial developments as it requires immensely the use of fossil fuels. The greenhouse effect has mostly accounted for the increase of in global warming (about 0.84°C) from pre-industrial times [5–8]; thus, the Montreal Protocol (2016) has been implemented to avoid the adverse environmental impacts [9]. Sev-

eral researchers are involved to capture and store of CO<sub>2</sub> after understanding its chemical behaviors. The global warming potential (GWP) is related to how much energy will be absorbed by 1 ton of a gas emitted over a given period compared to 1 ton of CO<sub>2</sub> at the same time; the higher GWP value has been resulted in a period of 100 years, contributing to the earth warming from the CO<sub>2</sub> emission [8,10]. It shows that the Carbon Capture (CC) is emerging as an attractive strategy to reduce the emission [11]. So, the development of new techniques that can capture CO<sub>2</sub> is turning out to be an interesting area of research. In this context, porous materials such as benzimidazolium based ionic liquids can be potentially used for the CO<sub>2</sub> capture since ionic liquids (ILs) possess attractive Physico-chemical properties such as (i) very low vapor pressure due to low volatility, (ii) high thermal stability (physical/ chemical inertness), (iii) non-flammability character, and (iv) high ionic conductivity [12–15]. Moreover, ILs are being considered effective green solvents, alternative to the traditional organic solvents [16–21]. In addition, IL can be used as electrolytes [22–24], catalysts [25,26], chemical adsorption [27], surfactant [28]; besides, it has also been employed in organic synthesis/polymerization [29], or epoxy-/oxidation reactions [30,31]. Namely, imidazolium, pyri-

**Abbreviations:** DFT, Density Functional Theory; EDS, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy; FTIR, Fourier Transform Infrared spectra; IL, Ionic Liquid; SEM, Scanning Electron Microscopy; TEM, Transmission Electron Microscopy; TGA, Thermogravimetric Analysis; XRD, X-Ray Diffraction.

\* Corresponding author: +52 55 56223499.

E-mail address: [pandiyan@unam.mx](mailto:pandiyan@unam.mx) (P. Thangarasu).

dinium, and pyrrolidinium-based ILs have been employed for the extraction of chemical compounds as non-conventional solvents, showing that the size of cation and anion plays a crucial role in the extraction efficiency [32–34]. With the use of IL as an electrolyte in electrochemical batteries at high temperature, it prevents significantly the crystallization of ions, widening the electrochemical potential range and it gives an advantage for industrial applications. For example, the use of hydrophobic hydrogel as an electrolyte in super-capacitors [35] has improved the capacitor efficiency. Thus, new electrodes based on nanocomposite/graphene quantum dots/ionic liquid/multiwall carbon nanotubes/polyaniline have increased the anodic current as compared to other systems [36–39]. It has been reported that the unique properties of ionic liquids are supportive for the CO<sub>2</sub> adsorption [40–42] as an adsorbent with high selectivity depending on the solubility as well as the viscosity of the gas. The introduction of functional groups in the adsorbent can improve the CO<sub>2</sub> capture capacity by altering its solubility due to the number of C≡N groups, which encourages the solubility of CO<sub>2</sub> [43–45]. The greater surface area of larger cations or anions could increase the adsorption properties of ILs through the van der Waals forces. In our previous study [46], it has been shown that the benzimidazole-based IL has been coated with ZnO nanoparticles and showed its efficient functionality in environmental remediation. In this work, we have studied the capturing of CO<sub>2</sub> by zinc oxide nanoparticles coated with benzimidazole-based IL (IL@ZnO) and analyzed its charge-inducing nature on the CO<sub>2</sub> molecule, altering its geometry to favor the CO<sub>2</sub> adsorption. Furthermore, the binding behavior of CO<sub>2</sub> with IL@ZnO was analyzed theoretically and corroborated with the experimental results.

## 2. Experimental details

### 2.1. Benzimidazolium diacid@ZnO (IL@ZnO)

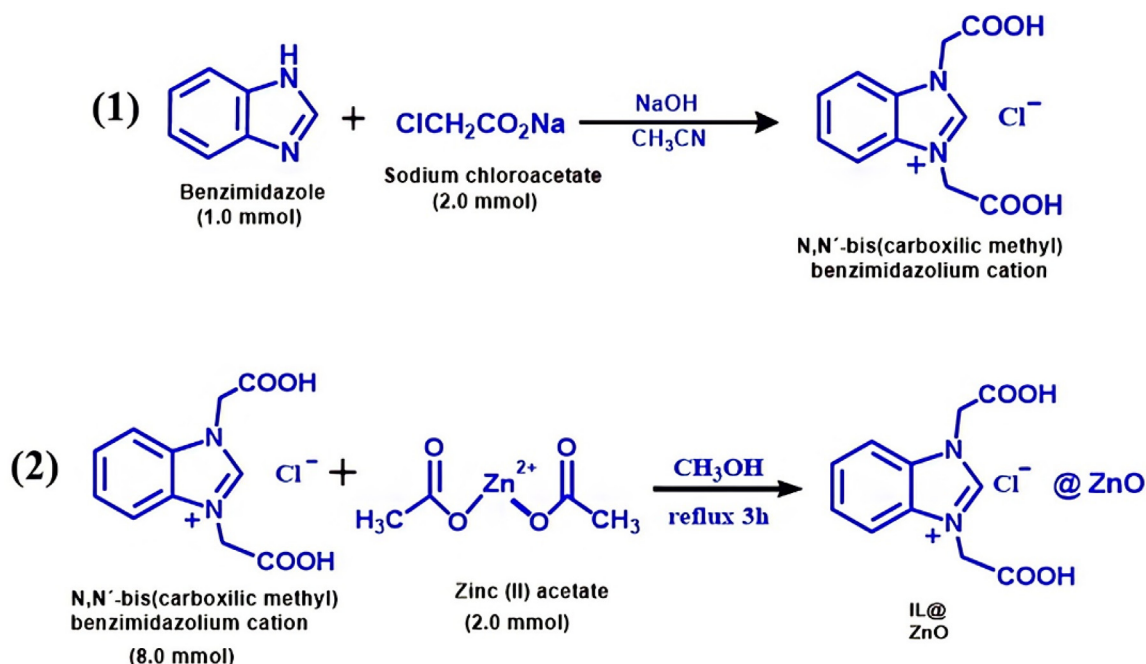
(i) Benzimidazole-based ionic liquid was prepared as reported previously (Scheme 1) [46]. Benzimidazolium di-acid (1.0 mmol)

and sodium chloroacetate (2.0 mmol) were dissolved in acetonitrile, and the pH of the solution was adjusted to 8 by using NaOH. The mixture was refluxed for an hour to obtain a white product.

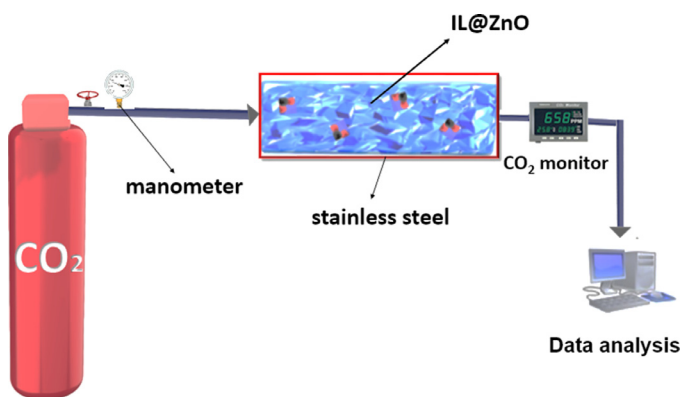
(ii) The above product (benzimidazolium di-acid) was used to coat ZnO through *in situ* method to produce IL@ZnO. Zinc acetate (2.0 mmol) and NaOH (3.0 mmol) were dissolved in methanol (30 mL), to which, benzimidazolium di-acid (7.0 mmol) was added. The resulting solution was refluxed for 3.0 h and it was cooled to room temperature. The pH of the solution was adjusted to ~3.0 by HCl. The white product obtained (IL@ZnO) was filtered and washed with methanol and water; yield: 81.66 %. IR spectra: ~1600 cm<sup>-1</sup> (carboxylic group), broad band 3500 cm<sup>-1</sup> (-OH stretching vibration from -COOH); 1690 cm<sup>-1</sup> (-C = O). <sup>1</sup>H NMR 400 MHz, (DMSO-*d*<sub>6</sub>/D<sub>2</sub>O): δ (ppm) 10.04 (s, 1H), 8.45–8.40 (m, 2H, Ar-H), 8.30–8.20 (m, 2H, Ar-H), 5.77 (s, 4H, CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C NMR 100 MHz (DMSO-*d*<sub>6</sub>/D<sub>2</sub>O): δ 48.8, 113.8, 127.4, 131.6, 143.7, 168.4. Mass spectra: *m/z* = 237.1 (benzimidazolium cations).

### 2.2. Adsorption experiments

The CO<sub>2</sub> adsorption was carried out under normal conditions (atmospheric pressure/room temperature). CO<sub>2</sub> (gas cylinder, industrial grade, purity 99.5%) was used for its capture by IL@ZnO. The stainless steel column (AISI 316) was first filled with IL@ZnO powder (8.0 g), through which, CO<sub>2</sub> was passed, and analyzed its adsorption/capture efficiency. The same experiment was performed for ZnO NPs and IL. The flow of CO<sub>2</sub> was monitored with a gas-regulator as 1 ± 2 mL/min for 1.0 h. The data were collected every 10 min. The samples were analyzed by X-ray diffraction before and after the CO<sub>2</sub> interaction with IL@ZnO. Similarly, Infrared spectra (IR) and thermogravimetric analysis (TGA) were performed to understand the nature of the CO<sub>2</sub> binding with the samples. The regeneration of the materials was studied by heating it to 100°C for 3 hours to liberate the adsorbed CO<sub>2</sub>, and the results were plotted against time (Scheme 2.).



Scheme 1. Synthesis of benzimidazole based ionic liquid coating on ZnO.



Scheme 2. Experimental set up for the capturing of CO<sub>2</sub> by IL@ZnO.

### 2.3. Characterization details

The XRD was recorded for all the samples on a Bruker D8 Advance Davinvi, using a Ni filter for Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.541\text{\AA}$ ). The diffraction angle range was 20° to 80° at  $2\theta$ , operating at a voltage of 40 kV with 30 mA. The sweeping speed of the equipment was 0.001°/min in continuous mode. The crystalline phases observed were compared with Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). The crystallite size of IL, ZnO, and IL@ZnO was calculated by using Scherer's formula before and after the treatment with CO<sub>2</sub>. The morphology of samples was also analyzed before and after CO<sub>2</sub> adsorption by a scanning electron microscope on a JEOL JSM-5910, equipment with a resolution of 3.0 nm HV mode, and the instrument was equipped with an EDS detector, fully automated on all 5 axes. IR spectra (Perkin-Elmer Spectrum 400 FTIR/FIR) were recorded (4000 cm<sup>-1</sup> to 600 cm<sup>-1</sup>) to observe

the specific signal of C=O corresponding to CO<sub>2</sub> and the monitoring analysis was performed before and after the CO<sub>2</sub> adsorption.

### 2.4. Computational details

The adsorption of CO<sub>2</sub> was simulated with bare IL, ZnO, and IL@ZnO. The ZnO matrix (Zn<sub>45</sub>O<sub>45</sub>H) was constructed computationally as reported previously [47]. The theoretical optimization of all systems was performed by Gaussian 16 program employing an HSEH1PB/LANL2DZ basis set in an unrestricted optimization [48]. The geometrical parameters were obtained and determined the charge and connectivity of atoms.

## 3. Results and discussion

### 3.1. X-ray diffraction

X-ray diffraction (Fig. 1a) of the samples was recorded, and the results show that ZnO is presented in the hexagonal crystalline phase of the wurtzite structure, corresponding to JCPDS 50664 with the *P63mc* space group. The characteristic crystalline peaks appeared at  $2\theta$  were: 31.86[100], 34.3 [002], 37.1[101], 47.3 [102] and 56.5 [110], and the crystalline parameters were:  $a = 3.25\text{ \AA}$ ,  $c = 5.21\text{ \AA}$ . The XRD data indicate the presence of cubic NaCl crystals in IL, representing with JCPDS (Index No 050628); the peaks appeared at  $2\theta$  were 27.3 [111], 31.69[200], 55.6 [222], 45.41 [220], 56.6[222], 66.3 [400], 75.18[420]. After the CO<sub>2</sub> adsorption on the sample, there is no significant change in the crystalline structure of IL@ZnO (Fig. 1b), indicating that the crystal planes have not been altered by occupying CO<sub>2</sub> in the pores of IL@ZnO.

After analyzing the published XRD data for selected systems with the present work (Table 1), it was observed that IL@ZnO preserved its active 100/200 crystal plane before and after the adsorption of CO<sub>2</sub>, retaining its crystalline structure. This shows that IL@ZnO possesses good thermodynamic stability.

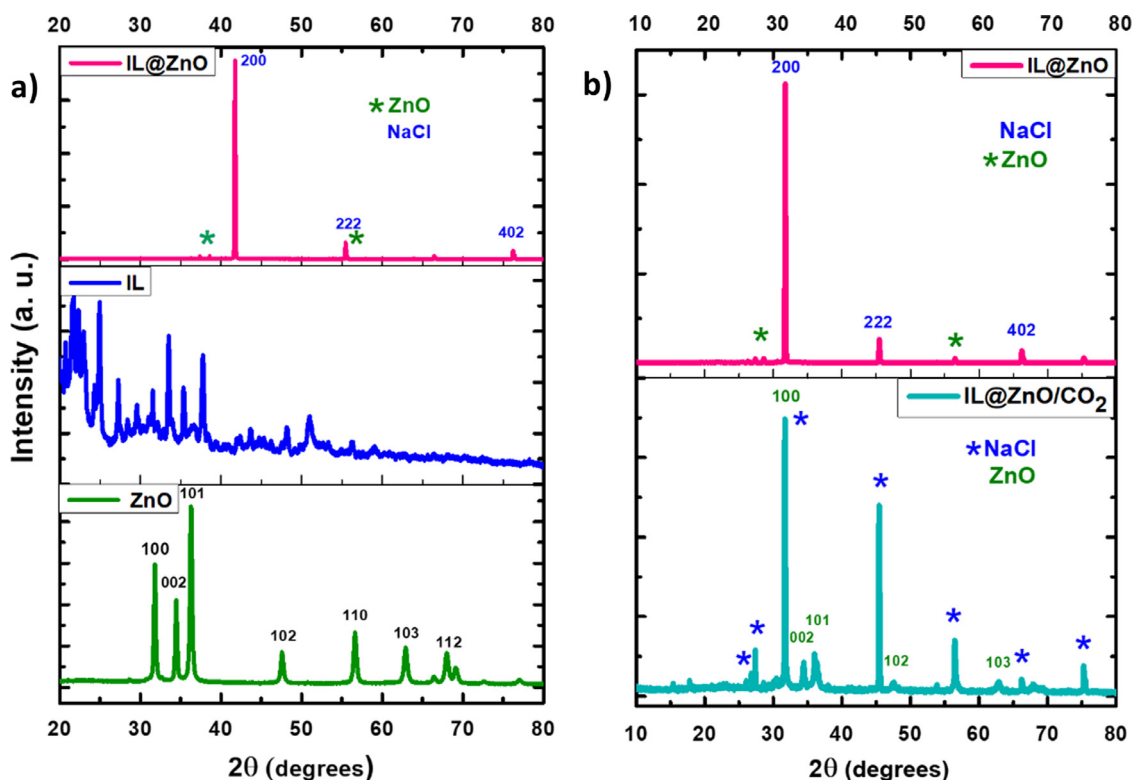


Fig. 1. XRD: a) IL@ZnO, IL, and ZnO; b) CO<sub>2</sub> adsorption with IL@ZnO to form IL@ZnO /CO<sub>2</sub> (before and after).

**Table 1**  
Crystalline stability of some ionic liquids.

Entry	Ionic liquid	Crystal phase	Plane	2 $\theta$	Ref.
1	IL@ZnO	Wurtzite/cubic	100/200	31.8	Present work
2	[bmim][Ac]	HKUST-1	222	11.5	[49]
3	[Bmim][Ac]@ZIF	ZIF-8	100	7.4	[50]
4	AC-IL1	Amorphous	-	-	[51]
5	Zeolite	[NH <sub>3</sub> e-mim][BF <sub>4</sub> ]	111	6.1	[52]

**Note:** [bmim][Ac]= 1-Butyl-3-methylimidazolium acetate; [Bmim][Ac]@ZIF = 1-n-butyl-3-methylimidazolium zeolite imidazolate framework; AC-IL1= activated carbón-ChCl<sub>2</sub>.mZnCl<sub>2</sub>; [NH<sub>3</sub>e-mim][BF<sub>4</sub>]= Aminoethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate.

### 3.2. IR spectra

Fourier transform infrared spectra (FTIR) was used to analyze the CO<sub>2</sub> adsorption with IL, ZnO, and IL@ZnO by recording them before and after the treatment with CO<sub>2</sub> (Fig. 2a). After analyzing the results, it was seen that when IL@ZnO NPs were treated with CO<sub>2</sub>, there is a considerable change in the peaks between 1700 and 600 cm<sup>-1</sup> although no such change was seen between ZnO and IL@ZnO except for the stabilization of ZnO NPs by benzimidazole ionic liquid. In the spectra, a vibration frequency at 1600 cm<sup>-1</sup> was detected for IL, matching the carboxylic group. The IR spectral data of the present work were compared with the published parameters of different ionic liquids (Table 2), indicating the formation of carbonates or carbamates from CO<sub>2</sub> species. The generation of charge on the CO<sub>2</sub> molecule changes its linear geometry to angular structure, and it facilitates its adsorption on IL@ZnO. Thus, there is a change in the stretching vibrations between 1700 cm<sup>-1</sup> and 600 cm<sup>-1</sup> because of the structural change by the CO<sub>2</sub> capture. The signals belonging to the bending vibrations were also observed at 680 and 607 cm<sup>-1</sup> for IL@ZnO /CO<sub>2</sub> (Fig. 2b), indicating the CO<sub>2</sub> capture by IL@ZnO because of the change its dipole moment. The

**Table 2**  
IR spectra reported species formed after CO<sub>2</sub> adsorption.

Entry	Ionic liquid	Species formed	Wavelength cm <sup>-1</sup>	Ref.
1	IL@ZnO	C-O stretching	600-1500	Present work
2	IL 3	carbonate	1722	[53]
3	[bmim][ARG]	Carbamate	3000-3500	[54]
4	EMIM NTf <sub>2</sub>	C-O stretching	2350	[55]
5	[DMEDAH] [Im]	Carbamate	1679	[37]

**Note:** IL 3 = 1-(2-hydroxyethyl)-2,3-dimethylimidazolium phenoxide; [bmim][ARG]= butylmethylimidazolium arginate; EMIM = 1-ethyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl) sulfonyl]amide; [DMEDAH] [Im]= N,N-dimethylethylenediamine imidazole.

formation of carbamates or carbonates is caused by the interaction of IL ions with CO<sub>2</sub> as it appears at 1290 cm<sup>-1</sup> or 1310 cm<sup>-1</sup>. The peak at 1390 cm<sup>-1</sup> is being assigned to C-OH stretching vibration, which originated from the carboxylic group. The adsorption signal at 575.9 cm<sup>-1</sup> corresponds to Zn-O stretching vibrations. The peaks around 2965 cm<sup>-1</sup> and 3445 cm<sup>-1</sup> for IL and IL@ZnO are ascribed to the stretching vibration of the OH group.

### 3.3. Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermal stability of all samples was studied by using thermogravimetric analysis (TGA) under an N<sub>2</sub> atmosphere (Fig. 3) and observed that IL@ZnO/CO<sub>2</sub> undergoes a loss of ~4% weight between 25°C and 100°C, attributing to the evaporation of water or residual solvents. However, a loss of weight (about 3%) was seen around 120-250°C, and it is associated with the desorption of some CO<sub>2</sub> molecules. While for IL@ZnO, the total weight loss was determined to be ~23%, maintaining thermal stability. The thermal decomposition of ionic liquid was observed at a higher temperature between 340 -370°C. The change in thermal stability was not detected significantly when IL was added to ZnO NPs, suggesting that the co-

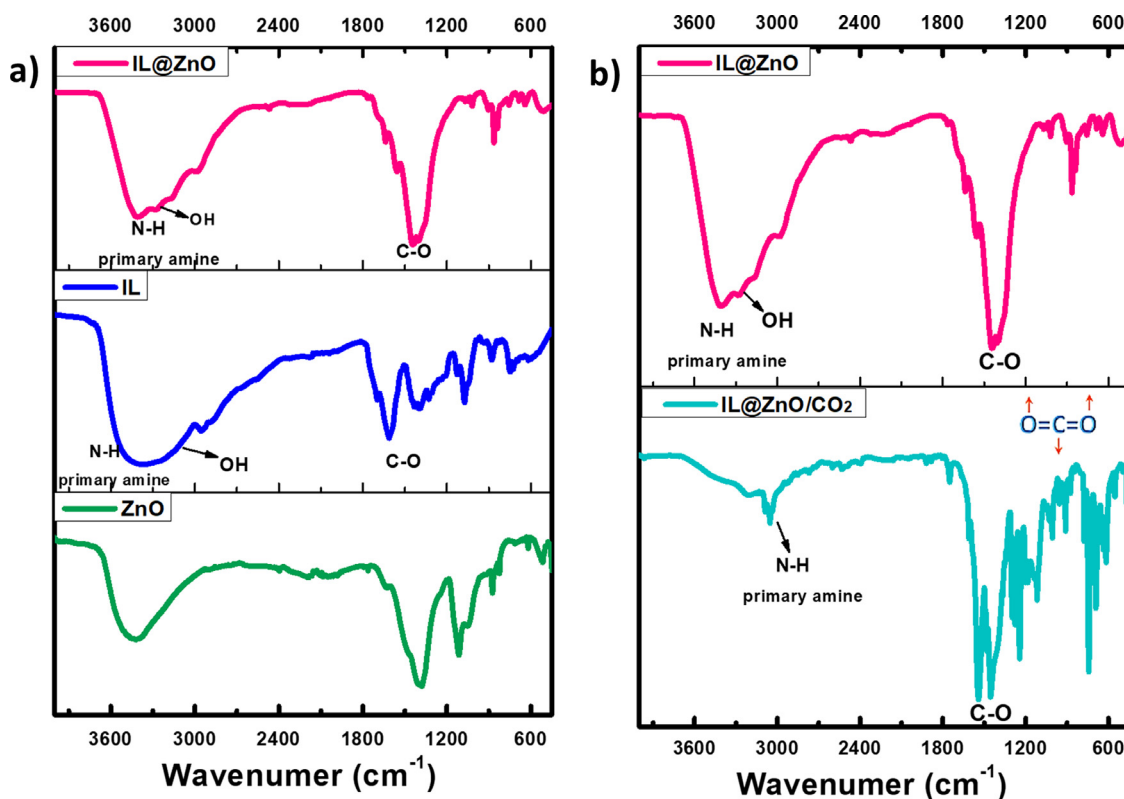


Fig. 2. FTIR spectra: a) IL, ZnO and IL@ZnO, b) IL@ZnO and IL@ZnO/CO<sub>2</sub>.

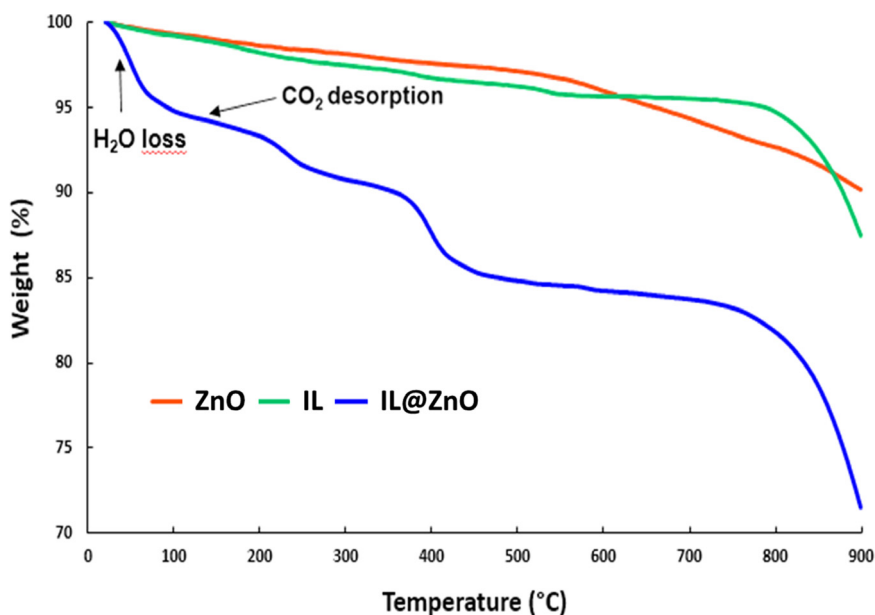


Fig. 3. TGA profiles of IL, ZnO, and IL@ZnO.

ordination of IL to ZnO was not affected at the higher temperature of  $\sim 450^\circ\text{C}$ ; after which, some ZnO NPs can be separated from the ionic liquid in the ion pair state, and it can facilitate the aggregation of ZnO particles. The weight loss above  $450^\circ\text{C}$  was due to the crystallization of ZnO NPs.

### 3.4. SEM studies

The morphological change of all the samples was studied after the  $\text{CO}_2$  treatment with them, and the results are presented in Fig. 4. Cubic morphology was obtained for IL, presenting uniformly with the smallest grain size of  $\sim 5.5$  nm (Fig. 4a). For ZnO, there is no well-defined morphology (Fig. 4b) in contrast to IL@ZnO (Fig. 4c), where it was composed of regular morphology, exhibiting the flower type shape like nano bar clumps. It appears that a clear whitish phase corresponds to ZnO, exhibiting a mesoporous structure, and it could favor the captivity of  $\text{CO}_2$  by the interaction through Van der Waals forces. The efficiency of the  $\text{CO}_2$  adsorption was increased significantly after increasing the porosity of ionic liquid when it was coated on ZnO NPs as it increases the number of active sites in IL@ZnO, supporting the  $\text{CO}_2$  capture.

After  $\text{CO}_2$  adsorption with the samples, there was no significant morphological change for IL, ZnO NPs, and IL@ZnO NPs (Fig. 5)

presenting almost the same morphology before and after the  $\text{CO}_2$  capture as it does not undergo any deformation in the structure (Fig. 5b). The above observation is consistent with the X-ray analysis; thus the SEM images (Fig. 5c, IL@ZnO NPs) do not undergo any significant alteration. It indicates that the samples are existed in an excellent chemical balance having a high purity.

### 3.5. EDS analysis

With Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS), the elemental mapping of the samples was recorded, and determined the elemental compositions (Table 3), coinciding with the XRD pattern. The elemental data of each sample are almost similar for IL and ZnO NPs before and after the  $\text{CO}_2$  adsorption. However, for IL@ZnO sample, a significant variation was observed in the elemental composition, especially, in the percentage of carbon (up to 75%), confirming the capture of carbon dioxide by IL@ZnO. It suggests that  $\text{CO}_2$  molecules diffused into the pores of IL@ZnO, capturing greatly the  $\text{CO}_2$  as compared to IL or ZnO NPs. This observation is consistent with the percentage of Zn, which underwent a considerable change after the exposure of  $\text{CO}_2$ , showing its capturing which is effective if ZnO NPs are coated with IL, altering consider-

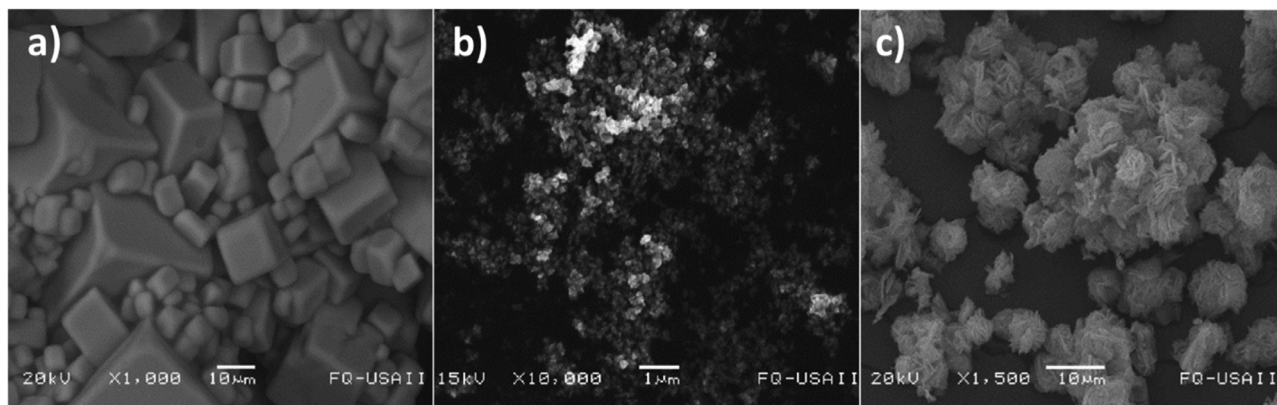


Fig. 4. SEM images before  $\text{CO}_2$  adsorption: a) IL.NaCl, b) ZnO, c) IL@ZnO.

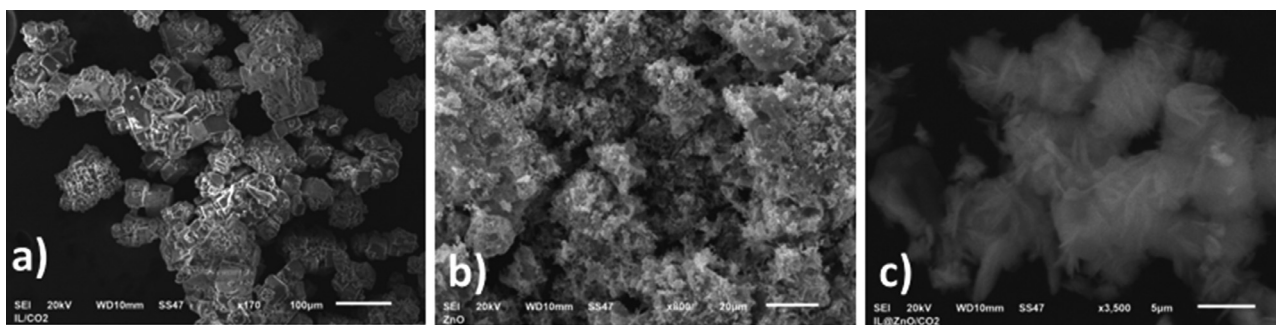


Fig. 5. SEM images after CO<sub>2</sub> adsorption: a) IL, b) ZnO, c) IL@ZnO.

**Table 3**  
EDS analysis.

Element	Before CO <sub>2</sub> test								
	IL			ZnO			IL@ZnO		
	Atomic%	Weight %	Σ	Atomic %	Weight %	σ	Atomic %	Weight %	Σ
C									
N							42.25	65.26	±2.6
O				70.5	37.05	±2.9	58.04	35.24	±2.6
Na	50.25	39.58	± 1.05						
Cl	49.7	60.42	±1.01				0.04	0.605	±2.6
Zn				29.48	62.95	±2.6	19.93	50.27	±6.7
Element	After CO <sub>2</sub> exposure								
	IL/CO <sub>2</sub>			ZnO/CO <sub>2</sub>			IL@ZnO/CO <sub>2</sub>		
	Atomic%	Weight %	σ	Atomic %	Weight %	σ	Atomic %	Weight %	σ
C				76.19	59.75	±0.14.0	75.18	60.62	±3.12
N									
O				19.03	19.93	±2.6	20.96	22.64	±4.85
Na	53.53	42.77	±2.1						
Cl	46.48	57.23	±2.1		61.3	±.9	0.055	0.13	±0.09
Zn				4.77	20.31	±2.7	3.8	16.6	±0.9

ably the elemental composition of the sample to form the adduct IL@ZnO/CO<sub>2</sub>.

### 3.6. TEM studies

Transmission Electron Microscopic images which were obtained on image-J V 1.8.0 indicate that the samples are presented in polycrystalline nature, and the size of the particles determined to be: 50 nm (IL), 20 nm (ZnO), and 30 nm (IL@ZnO). The homogeneous TEM images were obtained for IL (Fig. 6a), while for ZnO, the aggregation of particles was seen (Fig. 6b), but they are presented in a well-defined crystal structure due to their high purity. For IL@ZnO (Fig. 6c), the appearance of concentric rings in the sam-

ple suggests that it is presented in a polycrystalline nature. Even after the CO<sub>2</sub> capture, the material retains its polycrystalline character (Fig. 6b), but the size of ZnO@IL/CO<sub>2</sub> has increased to 500 nm, probably, due to the capture of CO<sub>2</sub> occurring at high temperature (Fig. S6).

The adsorption of CO<sub>2</sub> by IL@ZnO was studied in several cycles after recovering the samples for the reuse of CO<sub>2</sub> capturing. After analyzing the data, it has been seen that the results are reproducible with a small variation, suggesting that the sample IL@ZnO can be reused for the CO<sub>2</sub> capture, and can be recycled several times, maintaining its efficiency (Fig. 7). The present results were compared with the reported studies, and it is consistent with the published observations (Table 4).

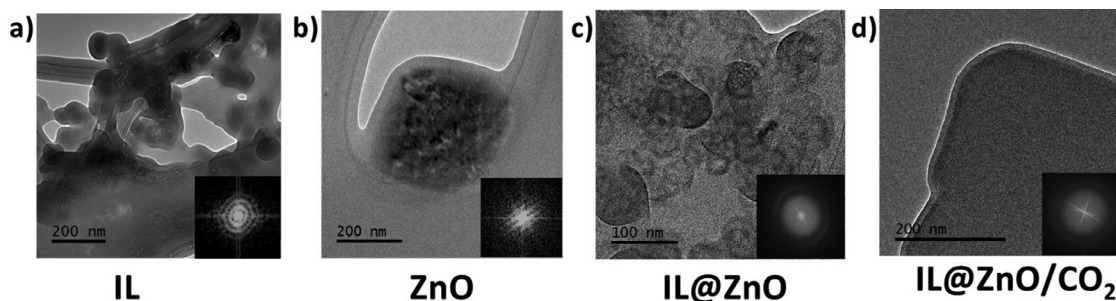


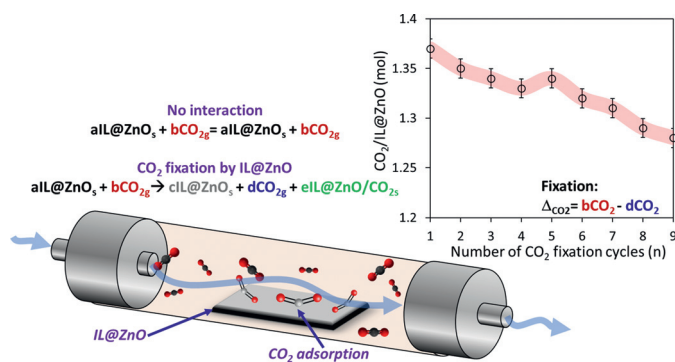
Fig. 6. TEM analysis: a) IL, b) ZnO, c) IL@ZnO, d) IL@ZnO/CO<sub>2</sub>.



**Table 4**  
Reported data for the CO<sub>2</sub> capture by ionic liquids.

Entry	Ionic liquid	Temp. [°C]	Time [hours]	Adsorption capacity (mol CO <sub>2</sub> /mol IL)	Reference
1	IL@ZnO	25	1.0	1.37	Present work
2	IL 3	25	2.0	1.58	[53]
3	[P666(14)][GLY]	25	12.0	1.26	[56]
4	HZSM-5	96	9.0	1.94	[57]
5	[bmim][LYS]	25	36.0	0.48	[54]

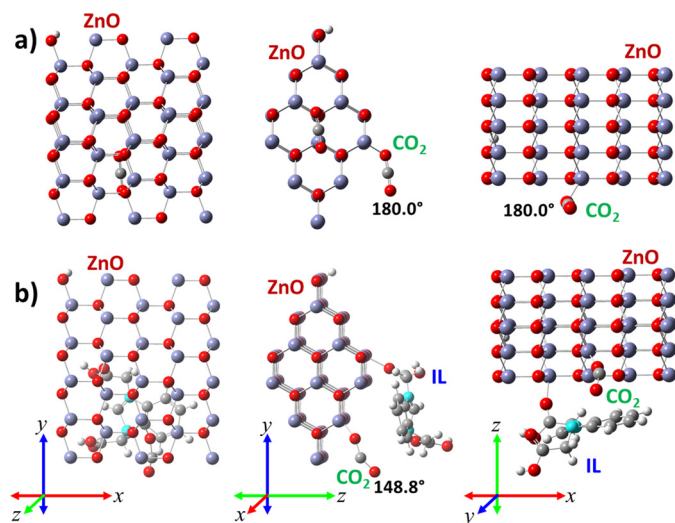
**Note:** IL 3 = 1-(2-hydroxyethyl)-2,3-dimethylimidazolium phenoxide; [P666(14)][GLY]= trihexyl (tetradecyl)phosphonium; HZSM-5 = zeolite; [bmim][LYS]= butylmethylimidazolium lysinate.



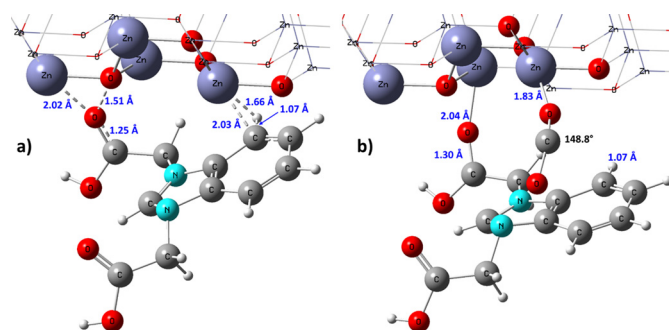
**Fig. 7.** Recycling of IL@ZnO for the CO<sub>2</sub> capture.

### 3.7. DFT analysis of CO<sub>2</sub> interaction with IL@ZnO

ZnO matrix (wurtzite structure) was constructed computationally, and then it was optimized after considering the optimized dimension of  $10.4 \times 13.07 \times 6.46 \text{ \AA}$  and  $V = 878.1 \text{ \AA}^3$ . The obtained data are in good agreement with the reported studies [58]. As observed in Fig. 8, bare ZnO could capture CO<sub>2</sub> molecules through an electrostatic interaction inducing its negative Mulliken charge on oxygen (O at ZnO surface) with the positive charge on C (carbon dioxide); nevertheless, the interaction is so weak as it does not have enough force to modify the linear geometry of CO<sub>2</sub>. The CO<sub>2</sub> capture probably occurred by occupying the cavity of ZnO without altering the crystal plane. In contrast, for IL@ZnO, the trapping of CO<sub>2</sub> molecules was seen through the formation of a covalent bond between Zn and O under influence of ionic liquid; thus, there is a considerable change in the linear geometry of CO<sub>2</sub> ( $180^\circ \rightarrow 148^\circ$ ) be-



**Fig. 8.** DFT optimized geometries: a) bare ZnO and b) hybrid IL@ZnO upon the interaction with CO<sub>2</sub>.



**Fig. 9.** CO<sub>2</sub> adsorption: a) bare ZnO and b) hybrid ZnO IL matrices.

coming a bending molecule; it, ultimately, triggers the interaction with oxygen in the air to form carbonate derivatives.

It means that the addition of benzimidazole-based IL onto ZnO modifies the local electron density, supporting the electrostatic interactions between CO<sub>2</sub> and IL@ZnO [59]. In the optimized studies (Fig. 9a), the presence of two major interactions was noticed: (i) carboxylic group of IL binds efficiently with Zn and O atoms through electrostatic force, i.e., Zn atom exists a distorted tetragonal geometry, acting as an electron sink to allow its interaction with IL; (ii) for IL@ZnO, where IL is complementarily presented on ZnO NPs, it supports the interaction through its aromatic  $\pi$  system with Zn center, meaning that the loosely bounded protons within the aromatic ring could be attracted by massive Zn atoms.

The carbon dioxide capture has not occurred by the interaction directly between IL and CO<sub>2</sub>; nevertheless, the presence of IL on ZnO, facilitates the CO<sub>2</sub> capture to produce IL@ZnO/CO<sub>2</sub>, agreeing with its optimized geometry (Fig. 9b). The Mulliken charges generated for ZnO are greatly altered when IL was added to ZnO (Fig. S8) since the presence of benzimidazolium in IL creates unbalanced charges that trap CO<sub>2</sub> effectively within the zinc oxide matrix.

## 4. Conclusion

The capture of CO<sub>2</sub> by IL, ZnO NPs, and IL@ZnO (IL= benzimidazole ionic liquid) was performed, showing that IL@ZnO is capable of capturing CO<sub>2</sub> efficiently at room temperature. The efficiency of the CO<sub>2</sub> adsorption by IL@ZnO was about 80%–90%. The thermal gravimetric analysis suggests that there is an interaction between IL@ZnO (surface layer, <0.5 nm) and CO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O. The amount of CO<sub>2</sub> that adsorbed on IL@ZnO ( $d = 670 \text{ nm}$ ) was measured, detecting the infrared signal (IR  $2000 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ ), as it is increased its intensity at  $1640$  and  $1430 \text{ cm}^{-1}$ . With the support of the DFT study, the binding nature of IL, ZnO, and IL@ZnO with CO<sub>2</sub> was researched, establishing that the coating of IL on ZnO plays a key role in the CO<sub>2</sub> capture, as it yields a stable adduct IL@ZnO/CO<sub>2</sub>, performing as excellent CO<sub>2</sub> capture material.

## Authors contribution statement

**Liliana Margarita García Rojas:** Preparation, characterization of benzimidazole based ionic liquid coated on ZnO, and the CO<sub>2</sub> capture studies; **Carlos Alberto Huerta-Aguilar:** Computational studies of capturing of CO<sub>2</sub> by different systems; **Teresa Orta-Ledesma:** Thermogravimetric analysis; **Rodolfo Sosa-Echeverría:** CO<sub>2</sub> analysis; **Pandiyan Thangarasu:** Analysis of all the results and writing/revision of the manuscript.

## Declaration of Competing Interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the DGSCA-UNAM for the computation facilities. The authors acknowledge the Dirección General de Asuntos de Personal Académico (Project PAPIIT No IN202622) for the economic support. Liliana thanks the CONACYT for his doctoral fellowship to do this work. Research was also supported by CAPEX Project: Renewable Energies Lab at Tecnológico de Monterrey, Puebla.

## Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.molstruc.2022.133466.

## References

- P. Goglio, W.N. Smith, B.B. Grant, R.L. Desjardins, X. Gao, K. Hanis, M. Tenuta, C.A. Campbell, B.G. McConkey, T. Nemecek, P.J. Burgess, A.G. Williams, A comparison of methods to quantify greenhouse gas emissions of cropping systems in LCA, *J. Clean. Prod.* 172 (2018) 4010–4017.
- M. Tawalbeh, F.H. Tezel, M. Al-Ismaïl, B. Kruczek, Highly permeable tubular silicalite-1 membranes for CO<sub>2</sub> capture, *Sci Total Environ* 676 (2019) 305–320.
- G. Kuppan, L.J. Abbott, K.E. Hart, C.M. Colina, Modeling amorphous microporous polymers for CO<sub>2</sub> capture and separations, *Chem. Rev.* 118 (2018) 5488–5538.
- K.A. Smith, T. Ball, F. Conen, K.E. Dobbie, J. Massheder, A. Rey, Exchange of greenhouse gases between soil and atmosphere: interactions of soil physical factors and biological processes, *Eur J Soil Sci* 69 (2018) 10–20.
- P.S. Humbert, J. Castro-Gomes, CO<sub>2</sub> activated steel slag-based materials: A review, *J. Clean. Prod.* 208 (2019) 448–457.
- A.M. Draper, M.J. Weissburg, Impacts of Global Warming and Elevated CO<sub>2</sub> on Sensory Behavior in Predator-Prey Interactions: A Review and Synthesis, *Front. Ecol. Evol.* 7 (2019).
- J.B. Shukla, M. Verma, A.K. Misra, Effect of global warming on sea level rise: A modeling study, *Ecol Complexity* (2017) 99–110.
- M.D. Garba, M. Usman, S. Khan, F. Shehzad, A. Galadima, M.F. Ehsan, A. Ghanem, M. Humayun, CO<sub>2</sub> towards fuels: A review of catalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons, *J. Environ. Chem. Eng.* (2021) 104756.
- T.J.P. Özelsel, R.V. Sondekoppam, K. Burro, The future is now—it's time to rethink the application of the Global Warming Potential to anesthesia, *Can J Anaesth* 66 (2019) 1291–1295.
- Ø. Hodnebrog, B. Aamaas, J.S. Fuglestvedt, G. Marston, G. Myhre, C.J. Nielsen, M. Sandstad, K.P. Shine, T.J. Wallington, Updated Global Warming Potentials and Radiative Efficiencies of Halocarbons and Other Weak Atmospheric Absorbers, *Rev Geophys* 58 (2020) e2019RG000691.
- F.M. Baena-Moreno, M. Rodríguez-Galán, F. Vega, B. Alonso-Fariñas, L.F. Vilches Arenas, B.J.E.S. Navarrete, Part A: Recovery, Utilization,, E. Effects, Carbon capture and utilization technologies: a literature review and recent advances, *Energy Sources Part A* 41 (2019) 1403–1433.
- J.P. Hallett, T. Welton, Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis, *Chem Rev* 111 (2011) 3508–3576.
- H.J. Liu, Y.L. Xia, H.Y. Fan, Q.R. Xu, S.T. Du, Z.G. Fang, H.L. Xia, Effect of imidazolium-based ionic liquids with varying carbon chain lengths on Arabidopsis thaliana: Response of growth and photosynthetic fluorescence parameters, *J. Hazard. Mater.* 358 (2018) 327–336.
- K.S. Quraishi, M.A. Bustam, S. Krishnan, M.I. Khan, C.D. Wilfred, J.M. Leveque, Thermokinetics of alkyl methylpyrrolidinium NTF<sub>2</sub> ionic liquids, *J Therm Anal Calorim* 129 (2017) 261–270.
- C. Maton, N. De Vos, C.V. Stevens, Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools, *Chem Soc Rev* 42 (2013) 5963–5977.
- C.G. Yoo, Y.Q. Pu, A.J. Ragauskas, Ionic liquids: Promising green solvents for lignocellulosic biomass utilization, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, J. Clean. Prod.* 5 (2017) 5–11.
- C.N. Dai, J. Zhang, C.P. Huang, Z.G. Lei, Ionic Liquids in Selective Oxidation: Catalysts and Solvents, *Chem Rev* 117 (2017) 6929–6983.
- H.X. Guo, X.H. Qi, Y. Hiraga, T.M. Aida, R.L. Smith, Efficient conversion of fructose into 5-ethoxymethylfurfural with hydrogen sulfate ionic liquids as co-solvent and catalyst, *Chem. Eng. J* 314 (2017) 508–514.
- X. Yan, S. Anguille, M. Bendahan, P.J.S. Moulin, P. Technology, Ionic liquids combined with membrane separation processes: A review, *Sep. Purif. Technol.* 222 (2019) 230–253.
- A. Jordan, N. Gathergood, Biodegradation of ionic liquids - a critical review, *Chem Soc Rev* 44 (2015) 8200–8237.
- M. Amde, J.F. Liu, L. Pang, Environmental Application, Fate, Effects, and Concerns of Ionic Liquids: A Review, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 12611–12627.
- M. Diaz, A. Ortiz, I. Ortiz, Progress in the use of ionic liquids as electrolyte membranes in fuel cells, *J. Membr. Sci.* 469 (2014) 379–396.
- I. Osada, H. de Vries, B. Scrosati, S. Passerini, Ionic-Liquid-Based Polymer Electrolytes for Battery Applications, *Angew. Chem* 55 (2016) 500–513.
- K. Yin, Z.X. Zhang, X.W. Li, L. Yang, K. Tachibana, S.I. Hirano, Polymer electrolytes based on dicationic polymeric ionic liquids: application in lithium metal batteries, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 170–178.
- R.L. Vekariya, A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations, *J. Mol. Liq.* 227 (2017) 44–60.
- Y.X. Qiao, W.B. Ma, N. Theyssen, C. Chen, Z.S. Hou, Temperature-Responsive Ionic Liquids: Fundamental Behaviors and Catalytic Applications, *Chem Rev* 117 (2017) 6881–6928.
- F.L. Bernard, R.B. Duczinski, M.F. Rojas, M.C.C. Fialho, L.A. Carreno, V.V. Chaban, F. Dalla Vecchia, S. Einloft, Cellulose based poly(ionic liquids): Tuning cation-anion interaction to improve carbon dioxide sorption, *Fuel* 211 (2018) 76–86.
- A.O. Ezzat, A.M. Atta, H.A. Al-Lohedan, A.I. Hashem, Synthesis and application of new surface active poly (ionic liquids) based on 1,3-dialkylimidazolium as demulsifiers for heavy petroleum crude oil emulsions, *J. Mol. Liq.* 251 (2018) 201–211.
- M. Dule, M. Biswas, Y. Biswas, T.K. Mandal, Redox-active poly(ionic liquid)-engineered Ag nanoparticle-decorated ZnO nanoflower heterostructure: A reusable composite catalyst for photopolymerization into high-molecular-weight polymers, *Polymer* 133 (2017) 223–231.
- Y.M. Shi, Z.J. Guo, Q. Wang, L.Y. Zhang, J. Li, Y. Zhou, J. Wang, Amphiphilic Mesoporous Poly(ionic Liquid) Immobilized Heteropolyanions Towards the Efficient Heterogeneous Epoxidation of Alkenes with Stoichiometric Hydrogen Peroxide, *ChemCatChem* 9 (2017) 4426–4436.
- Y.Q. Liu, K. Wang, W. Hou, W.J. Shan, J. Li, Y. Zhou, J. Wang, Mesoporous poly(ionic liquid) supported palladium(II) catalyst for oxidative coupling of benzene under atmospheric oxygen, *Appl. Surf. Sci.* 427 (2018) 575–583.
- B. Manna, A. Ghosh, Dissolution of cellulose in ionic liquid and water mixtures as revealed by molecular dynamics simulations, *Journal of Biomolecular Structure & Dynamics* 37 (2019) 3987–4005.
- P.A. Burate, B.R. Javle, P.H. Desale, A.K. Kinage, Amino Acid Amide based Ionic Liquid as an Efficient Organo-Catalyst for Solvent-free Knoevenagel Condensation at Room Temperature, *Catal Letters* 149 (2019) 2368–2375.
- L. Ran, C. Yang, M. Xu, Z. Yi, D. Ren, L.J.S. Yi, P. Technology, Enhanced aqueous two-phase extraction of proanthocyanidins from grape seeds by using ionic liquids as adjuvants, *Sep. Purif. Technol.* 226 (2019) 154–161.
- R.Q. Na, Y.D. Liu, N. Lu, S.L. Zhang, F.Q. Liu, G.B. Wang, Mechanically robust hydrophobic association hydrogel electrolyte with efficient ionic transport for flexible supercapacitors, *Chem. Eng. J.* 374 (2019) 738–747.
- P. Nasr-Esfahani, A.A. Ensaifi, B. Rezaei, Fabrication of a highly sensitive and selective modified electrode for imidacloprid determination based on designed nanocomposite graphene quantum dots/ionic liquid/multiwall carbon nanotubes/polyaniline, *Sens. Actuators B Chem.* 296 (2019).
- X. Wang, C. Wu, D.J.P. Yang, CO<sub>2</sub> Absorption Mechanism by Diamino Protic Ionic Liquids (DPIs) Containing Azolide Anions, *Processes* 9 (2021) 1023.
- J. Wang, L. Wang, Y. Wang, D. Zhang, Q. Xiao, J. Huang, Y.-N. Liu, Recent progress in porous organic polymers and their application for CO<sub>2</sub> capture, *Chin. J. Chem. Eng.* (2021).
- Y. Sang, J. Huang, Benzimidazole-based hyper-cross-linked poly (ionic liquid) s for efficient CO<sub>2</sub> capture and conversion, *Chem. Eng. J.* 385 (2020) 123973.
- S. Rostami, P. Keshavarz, S. Raeissi, Experimental study on the effects of an ionic liquid for CO<sub>2</sub> capture using hollow fiber membrane contactors, *Int. J. Greenh. Gas Control.* 69 (2018) 1–7.
- H.-W. Cheng, M. Valtiner, Science, Forces, structures, and ion mobility in nanometer-to-subnanometer extreme spatial confinements: Electrochemistry and ionic liquids, *Curr Opin Colloid Interface Sci* 47 (2020) 126–136.
- S. Zeng, X. Zhang, L. Bai, X. Zhang, H. Wang, J. Wang, D. Bao, M. Li, X. Liu, S. Zhang, Ionic-liquid-based CO<sub>2</sub> capture systems: structure, interaction and process, *Chem Rev* 117 (2017) 9625–9673.
- Y. Liu, Z. Dai, Z. Zhang, S. Zeng, F. Li, X. Zhang, Y. Nie, L. Zhang, S. Zhang, X. Ji, Environment, Ionic liquids/deep eutectic solvents for CO<sub>2</sub> capture: Reviewing and evaluating, *Green Energy Environ* 6 (2021) 314–328.
- B.-H. Xu, J.-Q. Wang, J. Sun, Y. Huang, J.-P. Zhang, X.-P. Zhang, S.-J. Zhang, Fixation of CO<sub>2</sub> into cyclic carbonates catalyzed by ionic liquids: a multi-scale approach, *Green Chem* 17 (2015) 108–122.
- O.Y. Orhan, Effects of various anions and cations in ionic liquids on CO<sub>2</sub> capture, *J. Mol. Liq.* 333 (2021) 115981.

- [46] L.M.G. Rojas, C.A. Huerta-Aguilar, E.D. Tecuapa-Flores, D.S. Huerta-José, P. Thangarasu, J.S. Sidhu, N. Singh, M.L.C. Téllez, Why ionic liquids coated ZnO nanocomposites emerging as environmental remediates: Enhanced photo-oxidation of 4-nitroaniline and encouraged antibacterial behavior, *J. Mol. Liq.* 319 (2020) 114107.
- [47] N. Greeves, Neil Berry, Interactive 3D Chemistry Animations, ChemTube3D, The University of Liverpool, 2019.
- [48] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A.V. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M.J. Bearpark, J.J. Heyd, E.N. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T.A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A.P. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, D.J. Fox, *Gaussian*, 16, 2016 Wallingford, CT.
- [49] M. Mohamedali, A. Henni, H.J.M. Ibrahim, M. Materials, Markedly improved CO<sub>2</sub> uptake using imidazolium-based ionic liquids confined into HKUST-1 frameworks 284 (2019) 98–110.
- [50] M. Mohamedali, H. Ibrahim, A. Henni, Incorporation of acetate-based ionic liquids into a zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) as efficient sorbents for carbon dioxide capture, *Chem. Eng. J.* 334 (2018) 817–828.
- [51] N.Y.M. Yusuf, M.S. Masdar, W.N.R.W. Isahak, D. Nordin, T. Husaini, E.H. Majlan, S.Y. Wu, S.A.M. Rejab, C.C. Lye, Impregnated carbon-ionic liquid as innovative adsorbent for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation from biohydrogen, *Int. J. Hydrog. Energy* 44 (2019) 3414–3424.
- [52] N.O. Feider, S.M. Mahurin, C.-L. Do-Thanh, S. Dai, De-en Jiang, Molecular dynamics simulations of a dicationic ionic liquid for CO<sub>2</sub> capture, *J. Mol. Liq.* 335 (2021) 116163.
- [53] M.J.R.A. MahmoodiHashemi, A novel phenolic ionic liquid for 1.5 molar CO<sub>2</sub> capture: combined experimental and DFT studies, *RSC* 5 (2015) 58005–58009.
- [54] Y.S. Sistla, A. Khanna, CO<sub>2</sub> absorption studies in amino acid-anion based ionic liquids, *Chem. Eng. J.* 273 (2015) 268–276.
- [55] K. Kortenbruck, B. Pohrer, E. Schluucker, F. Friedel, I. Ivanovic-Burmazovic, Determination of the diffusion coefficient of CO<sub>2</sub> in the ionic liquid EMIM NTf<sub>2</sub> using online FTIR measurements, *J. Chem. Thermodyn.* 47 (2012) 76–80.
- [56] B.E. Gurkan, J.C. de la Fuente, E.M. Mindrup, L.E. Ficke, B.F. Goodrich, E.A. Price, W.F. Schneider, J.F. Brennecke, Equimolar CO<sub>2</sub> absorption by anion-functionalized ionic liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 2116–2117.
- [57] X. Zhang, R. Zhang, H. Liu, H. Gao, Z. Liang, Evaluating CO<sub>2</sub> desorption performance in CO<sub>2</sub>-loaded aqueous tri-solvent blend amines with and without solid acid catalysts, *GHGT-14* 218 (2018) 417–429.
- [58] K. Harun, N.A. Salleh, B. Deghfel, M.K. Yaakob, A.A. Mohamad, DFT + U calculations for electronic, structural, and optical properties of ZnO wurtzite structure: A review, *Results Phys* 16 (2020) 102829.
- [59] D.K. Pandey, H.L. Kagdada, A. Materny, D.K. Singh, Hybrid structure of ionic liquid and ZnO nano clusters for potential application in dye-sensitized solar cells, *J. Mol. Liq.* 322 (2021) 114538.



# Why ionic liquids coated ZnO nanocomposites emerging as environmental remediates: Enhanced photo-oxidation of 4-nitroaniline and encouraged antibacterial behavior

Liliana Margarita García Rojas<sup>a</sup>, Carlos Alberto Huerta-Aguilar<sup>a</sup>, Eduardo Daniel Tecuapa-Flores<sup>a</sup>, Daniela Soledad Huerta-José<sup>a</sup>, Pandiyan Thangarasu<sup>a,\*</sup>, Jagpreet Singh Sidhu<sup>b</sup>, Narinder Singh<sup>b,\*</sup>, Mónica de la Luz Corea Téllez<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510 México D. F., Mexico

<sup>b</sup> Department of Chemistry, Indian Institute Technology Ropar, Punjab 140001, India

<sup>c</sup> Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Madero, C.P. 07730 México, D.F., Mexico

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 9 July 2020

Received in revised form 6 August 2020

Accepted 19 August 2020

Available online 21 August 2020

### Keywords:

Benzimidazole ionic liquids

ZnO-based nanocomposite

Photo-catalyst

4-Nitroaniline

Antibacterial studies

## ABSTRACT

In this paper, benzimidazole based ionic liquid (IL) was prepared, and then coated on ZnO to yield ZnO@IL which was then characterized systematically by different analytical methods such as X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) before exploring as a photo-catalyst for the oxidation of 4-nitroaniline (4-NA). In XRD, for ZnO@IL, the plane [100] has been shifted to higher angle at  $64^\circ$  in  $2\theta$  due to the influence of IL on the ZnO surface. The intensity and shape of the XPS peaks (appearing between 404 and 398 eV) originated from the IL's imidazole nitrogens indicate the existence of a sizable photoemission due to the interaction of NHCs with the electrophilic surface of ZnO. The catalytic oxidation of 4-NA (0.1 M) by ZnO@IL under UV light reveals a considerable degradation, which follows a first order kinetics. The formation of intermediates was analyzed by HPLC-MS, and proposed a possible mechanism for the oxidation. At low pH = 4, a greater oxidation rate ( $k = 2.01 \times 10^{-4} \text{ mM}\cdot\text{s}^{-1}$ ) was obtained than that observed in higher pH of 10 ( $k = 0.26 \times 10^{-4} \text{ mM}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Additionally, ZnO@IL shows an antibacterial behavior exhibiting a significant microbial inhibition about 45%, and observed a considerable decrease in the cell growth if ZnO@IL presents in the culture medium.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Research on ionic liquids (ILs) has been recently attracted because of interesting physico-chemical properties such as (i) a very low vapor pressure due to a low volatility, (ii) high thermal stability (physical, and chemical inertness), (iii) non-flammability character, and (iv) high ionic conductivity [1–4]. ILs, organic molten salts, which are being considered to be an effective green solvents, alternative to traditional organic solvents [5–7]. They can be used as electrolytes [8–10], chemical solvents [11–13], and catalysts [14,15], chemical adsorption [16], membrane separation [17,18], membrane modification [19], gel [20–23], surfactant [24], organic synthesis/polymerization reactions [25], or epoxy-/oxidation reactions [26,27]. In particular, the use of ILs

as electrolytes in electrochemical batteries at high temperature has been gotten a great attention as it prevents significantly the crystallization of ions due to their low melting point, and the widening of the range of electrochemical potential. Many studies have been recently focused on the use of hydrophobic associated hydrogel electrolyte in supercapacitors [28], and also the fabrication of new electrodes based on nanocomposite/graphene quantum dots/ionic liquid/multiwall carbon nanotubes/polyaniline for electrochemical interest [29]. Importantly, in the electrochemical applications, new electrodes based on the ionic liquids have been fabricated, and used as electrochemical sensors for the detection of different organic moieties; it has been shown that there is a significant improvement in the electrochemical sensing capabilities due to the synergetic effect generated between ionic liquid with metal oxide nanoparticles. Moreover, as it is known that high surface area and good electrical conductivity of nanoparticles would convalesce the current density of the electrode. So, the combination of nanoparticles with ionic liquid which has an ionic nature to have a good adsorption character in order to enhance the oxidation current,

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [pandiyan@servidor.unam.mx](mailto:pandiyan@servidor.unam.mx) (P. Thangarasu), [nsingh@iitrpr.ac.in](mailto:nsingh@iitrpr.ac.in) (N. Singh).

can improve the sensing ability such as high selectivity and sensitivity due to the generation of good electrochemical windows. Therefore, several new electrodes were fabricated based on the ILs, and employed electrochemically in different applications; for example, the detection of benzerazide and levodopa by using newly designed electrode (CPE/nMBZBr/NiO-NPs) containing carbon paste with NiO NPs having *n*-methyl-3-butylimidazolium bromide [30]; the sensing of epinine by carbon paste electrode modified with CuO NPs mixed with *n*-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (CPE/CuO-NPs/HMIPF<sub>6</sub>) in serum and urine samples [31], and the recognition of vanillin by carbon paste electrode (CPE) modified with NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> NPs binded with 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride [32] have been reported. Additionally, the determination of tert-butylhydroxyanisole in the presence of kojic acid by CPE/MgO-NPs-/M3BIBr (carbon paste electrode with MgO NPs and *n*-methyl-3-butylimidazolium bromide) [33] were performed. Furthermore, the sensing of carmoisine in the presence of tartrazine in dried fruit and soft drink samples was carried out by using another electrode system (CPE/1-M-3BIBr/NiO/CNTs) having carbon paste mixture of NiO/CNTs containing 1-methyl-3-butylimidazolium bromide [34], and also *N*-hydroxysuccinimide by PtNPs/POM/2D-hBN (electrode designed with carbon paste with platinum nanoparticles/polyoxometalate/two-dimensional hexagonal boron nitride nanosheets/1-hexyl-3-methylimidazolium chloride) [35] have been reported.

In addition, it was shown the elimination of heavy metal ions efficiently using ILs [36,37] because of their ionic character, and in the same way, it was found the removal of VOCs [38,39] by ILs without emission of greenhouse gases [40–42]. Nevertheless, there are also some disadvantages in the usage of ILs from the environmental points of view because of their high stability, strong ionic character, non-biodegradable nature; eventually, these factors limit their usages in the industrial applications [43,44]. So, the researchers are now exploring a way to minimize their hazard nature, and to discover new type of ILs possessing the remarkable properties; thereupon, it has constantly gained an attention to focus on the choice of suitable cation and anion in the ILs. It has been illustrated that the properties of the ILs can be tuned effectively by altering (i) the nature of cation/anions with improving the characteristic of acidity/basicity, (ii) viscosity, and (iii) (im) miscibility with other solvents. After considering above points, several ILs have been designed by contemplating different combinations of cations, anions as well as altering carbon chains length [6]. Owing to the structural composition of the ILs including the nature of cation, and its alkyl chain length attached to aromatic ring can easily influence the toxicity [45–47]. It means that the toxicity of ILs is closely related to the length of the carbon chains (i.e. the toxicity is being increased if the carbon chain attached to ring is lengthy) [2,48]. As it can be seen that the toxic nature of 1-alkyl-3-methyl imidazole bromide ILs [C<sub>n</sub>mim]Br (n = 2,4,6,10,12) was reported to be increased if alkyl chain length is augmented from [C2mim]Br to [C10mim]Br [49], despite of the fact that the types of cations and anions that could also influence the toxicity of ILs [50].

In literature, imidazolium-based ionic liquids (ILs) are significantly studied [2,51–53]; namely, ILs of imidazolium, pyridinium and pyrrolidinium cations and simple anions (trifluoromethanesulfonate, hexafluorophosphate, tetrafluoroborate and bis(trifluoromethane-sulphonyl)imide), and showed the extraction of chemical compounds by using ILs as non-conventional solvents, where the size of cation and anion has been played a crucial role in determining the efficiency. Exemplarily, the extraction of pro-anthocyanidins from grape seeds in aqueous phase [54], and the dissolution of cellulose in ionic liquid/water mixtures [55] were employed successfully. This manifests that the greater surface area of larger cations or anions could increase the adsorption character of ILs through van der Waals forces. This is the reason why inexpensive ILs based on amino acids/amides are being contemplated for the catalytic applications [56]. Thus, amphibian-inspired amino acid related ILs which have high water permeability were used to treat pigment wastes; in the same way, an acid functionalized IL

was considered as eco-friendly catalyst in the following reactions such as polyoxymethylene dimethyl ethers [57], and also in dehydrochlorination [58], besides the use in sensing of cyanide ions [59]. Furthermore, the conductive nature of carbon dots (CPDs) on the surface of ILs such as PbBiO<sub>2</sub>Br material has been proved by the existence of hydrogen bond, and showed interesting properties because of coulomb force that persists between them [39]. Thus, magnetite/graphene oxide nanocomposite (rGO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) was efficiently employed as an adsorbent for the removal of phenazopyridine residues from water samples [60]. Although metal oxides such as TiO<sub>2</sub> and ZnO have been considered as active photocatalysts for the oxidation of different contaminants [61–65], the mixture of these semiconductors with ILs to deem as photocatalyst is limited even though there are so many works related to the hybrid nature of different metal oxides that exhibits unique properties. Particularly, the importance of ZnO is growing rapidly in electrochemical and photochemical applications due to its friendly nature in both biochemically and environmentally besides to its low cost and large availability. Thus, ionic liquid based ZnO NPs were successfully employed as electrochemical biosensors for the detection of epinephrine by employing carbon paste with ZnO NPs /IL (IL = 1,3-dipropylimidazolium bromide) [66]. In the same way, with the modified electrode containing ZnO/CNTs/IL (IL = 1-methyl-3-butylimidazolium bromide as binder), it was employed to recognize ascorbic acid in food samples [67]. These studies illustrate how the combination of ZnO with ionic liquids impacts greatly in improving the detection ability with high selectivity/sensitivity, and giving a fast response for the recognition of the desired compound in the real samples. Interestingly, the following two breast anticancer drugs such as doxorubicin and dasatinib have been detected cleverly by using ZnO-NPs/BMTFB/CPE (BMTFB1 = -butyl- 3-methylimidazolium tetrafluoroborate) as amplified electrosensor [68]. Yet, the employment of ILs adhered with ZnO NPs in the photocatalytic and antibacterial studies are highly limited in literature although those combinations would exhibit unique properties because of strong synergetic effect that being generated between the nanoparticles and ILs through electrostatic coulomb force. This strategy can enhance their applicability; so, the fabrication of IL based catalyst is being explored as photo-catalysts for the oxidation of contaminants. For the purpose, benzimidazole based ionic liquid (IL) was prepared and coated on ZnO to result as IL@ZnO, which was then characterized completely by different analytical methods before employing for the catalytic oxidation of 4-nitroaniline (4-NA). The formation of intermediates was studied by HPLC-MS and proposed a possible mechanism for the oxidation. Finally, the antibacterial properties of ZnO@IL were studied and analyzed in detail.

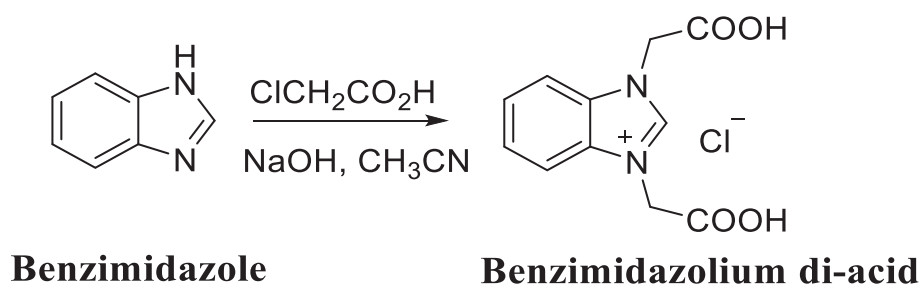
## 2. Experimental details

### 2.1. Synthesis of benzimidazolium diacid (IL)

This benzimidazole based ionic liquid was prepared as reported elsewhere [69]. The mixture of benzimidazole (118 mg, 1.0 mmol) and chloroacetic acid (276 mg, 2.0 mmol) was dissolved in dry acetonitrile, and the pH of the solution was adjusted to 8 by using sodium hydroxide. The resulting mixture was refluxed for 5 h, and then the solution was cooled to room temperature. After completion of the reaction, the pH of the solution was adjusted to 2.0–3.0 to result a precipitate of white solids (see Scheme 1). <sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>/D<sub>2</sub>O, 9:1, 400 MHz) δ (ppm) 10.04 (s, 1H), 8.45–8.40 (m, 2H, Ar—H), 8.30–8.20 (m, 2H, Ar—H), 5.77 (s, 4H, CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>/D<sub>2</sub>O, 9:1, 100 MHz) δ 48.8, 113.8, 127.4, 131.6, 143.7, 168.4.

### 2.2. Preparation of benzimidazolium diacid@ZnO (ZnO@IL)

A sol–gel method was employed for the synthesis of ZnO nanoparticles as reported previously [70]. Benzimidazolium di-acid was coated



**Scheme 1.** Synthesis of benzimidazolium di-acid as ILs.

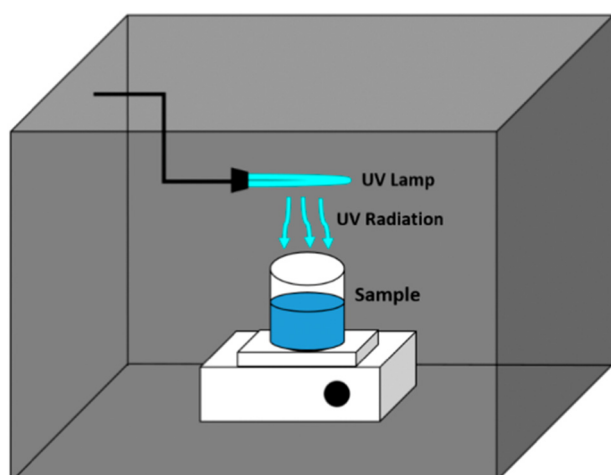
through in situ condition, i.e. by the addition of IL to  $Zn^{2+}$  salt to produce ZnO@IL. Typically, zinc acetate (2.0 mmol) and NaOH (3.0 mmol) were dissolved in methanol (30 mL), to which benzimidazolium di-acid (7.0 mmol) was then added. The resulting solution was heated to reflux for 2.0 h. After the reaction was completed, it was cooled to the room temperature. A white product obtained was filtered and washed with solvents (methanol and water), and then was characterized by FT-IR, XRD, SEM and DLS studies.

### 2.3. Characterization details

For all samples, powder X-ray Diffraction (XRD) was performed on a Rigaku RU300 diffractometer (Cu  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.154$  nm), and the crystallite size was calculated by using Scherrer's formula. The size distribution of ZnO@IL was determined by Dynamic Light Scattering (DLS) on Particle Size Analyzer (Metrohm Microtrac Ultra Nanotrac). The morphology of the samples was analyzed by a Transmission Electron Microscope (TEM, JEOL 2010, 200 kV). X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS, K Alpha Thermo-Fisher Scientific Instruments) equipped with Al  $K\alpha$  X-Ray source (1486.6 eV) was employed to analyze the oxidation state of elements in ZnO@IL, where the chamber pressure was  $10^{-9}$  mBar. To record the spectra, the survey scan (160 eV) with high resolution (40 eV) was used to elucidate the presence of the components and their oxidation states.

### 2.4. Catalytic oxidation of 4-NA by ZnO@IL

The oxidation of 4-nitroaniline was studied by ZnO@IL under UV light as indicated in Scheme 2 where UV light exposed to the sample solution in a dark chamber. Typically, a solution of 4-nitroaniline (1.0 mM) dissolved in solvent mixture of methanol: water (100 mL, 50:50 v/v ratio)



**Scheme 2.** Experimental setup of the oxidation of 4-NA by ZnO@IL under UV light.

was exposed to UV light (120 W Hg lamp, Ace Glass) in the presence of ZnO@IL (1.0 mg/L). The concentration of 4-NA was determined by measuring the absorbance intensity of peak at 490 nm in the UV-visible spectra. The efficiency of oxidation was estimated by using Eq. (1).

$$C_{\%} = 100 - \left( \frac{C_t \times 100}{C_0} \right) \quad (1)$$

$C_t$  = concentration of 4-NA;  $C_0$  = initial concentration of 4-NA.

### 2.5. Antibacterial activity studies

Antibacterial activities of IL, ZnO NPs, ZnO@IL were studied against bacterial strains (Gram-positive *Staphylococcus aureus* and *Bacillus cereus*, and also Gram-negative *Escherichia coli* and *Salmonella typhi*). The strains were pre-cured from Faculty of Chemistry, UNAM, and were conserved in nutritive agar. The strain was reseeded individually in the selective agar (EMB, SS and TECRA) using the established microbiological guidelines [71]. The toxicity of the materials like IL, ZnO NPs, ZnO@IL were incubated in the different strains, and their performances were evaluated by both qualitative and quantitative analyses. The results were compared to see the efficiency of materials against the bacterial strains.

Antimicrobial activity was examined by the disk diffusion method described elsewhere [72,73]. Mueller Hinton Agar (MHA) plates were inoculated from the previously standardized inoculum suspension using a sterile cotton-tipped swab; then, sterile paper discs (Whatman No.1, 6 mm in diameter) were placed on the surface of the plates, and the solution (150  $\mu$ L, 5.0 mM) of IL, ZnO NPs, or ZnO@IL was dispensed onto the surface of each disc. The plates were then incubated for 24 h at 35  $^{\circ}$ C, and diameters of the growth inhibition zones were measured in mm and analyzed. All experiments were performed in triplicate for the consistency of results.

By Minimal Inhibitory Concentration (MIC) data for IL, ZnO NPs, ZnO@IL against the bacterial strains was determined using the reported procedure [74]. The bacterial strains were standardized in a suspension of nutritive broth of Mueller-Hinton to reach a determined concentration of  $1 \times 10^6$  CFU/mL. The solution of IL, ZnO NPs, or ZnO@IL suspension was prepared as a stock dilution with concentrations ranging from 0.5 to 5  $mM^{-1}$  [75,76]. The ratio of nutritive agar with the dilutions such as the material and bacterial suspension was 1:1:1. The bacterial strain was inoculated in nutritive broth without any materials and was used as control experiment. The bacterial growth in nutritive broth in the existence of IL, ZnO NPs, or ZnO@IL was also studied, and the results were compared, and determined their MIC. The microplates were incubated for 24 h in the presence of visible light, then, *p*-iodonitrotetrazolium chloride (10 mM, 10  $\mu$ L) in aqueous solution was added as an indicator to measure the bacterial growth. The red color indicates presence of biological active cells, while the colorless solution suggests a complete inhibition of bacterial growth [77]. Typically, in the effect of cell exposure to IL, ZnO NPs, ZnO@IL, standardization of inoculum suspension was carried out to determine the cell growth for all

strains in the presence of IL, ZnO NPs, ZnO@IL, and the data were plotted against time to obtain cell growth curves. For this purpose, the Nutritive Agar (5.0 mL) was first mixed with each compound (5.0 mM) before incubating in the presence of microorganisms ( $2.5 \times 10^5$  CFU/mL) for 24 h at 36 °C. Inoculum suspensions were prepared from the 24 hour-old culture of bacterial strains in Nutritive Agar using sterile saline solution (0.9% w/v). The concentration of cells was adjusted to reach an absorbance of 0.05 A.U at 500 nm in the UV-Vis spectrophotometer.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. XRD characterization

The XRD diffraction studies were performed for IL, ZnO and ZnO@IL samples, and the data collected were analyzed by using Match Software. The results show that ZnO presents in a hexagonal crystalline system having spatial group of P63mc (186). The parameters are:  $a = 3.25 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.21 \text{ \AA}$ , density ( $d$ ) =  $5.67 \text{ g/cm}^3$ . The crystalline pattern of ZnO is clearly coincided with that of wurtzite as its characteristic peaks appeared at  $2\theta$  are: 32.5 [100], 34.3 [002], 36.3 [101], 47.5 [102], 56.7 [110], 63.5 [103], 66.4 [200], 68.4 [112] and 69.4 [201]. Moreover, the collected data are matching completely with those reported in Joint Committee on Powder Diffraction Standard database (JCPDS 36-1451). Nonetheless, for ZnO@IL, the plane [100] has been shifted clearly in the higher angle ( $2\theta$ ) at  $64^\circ$  showing that there is an influence from the IL that being coated on the ZnO. This means that the peak is being shifted to higher angles (degrees) due to the transition metal impurities that present in the crystalline phase. Furthermore, it has been seen that there is a broadening of peaks which usually happened if the particles are presented in the small grain size (Fig. 1a) [78]. The above observation almost similar to that found by Dynamic Light Studies (DLS, Fig. 1b) where the size of ZnO@IL was found to be around 100 nm, forming uniformly. Still, for ZnO@IL, we have seen distinctly the existence of two crystalline patterns in which the overlapping of ZnO-crystalline phase (wurtzite) with those of NaCl was observed. This is highly possible, and it is reasonable as the IL was prepared using chloroacetic acid mixing with benzimidazole, as a consequence, the salt of NaCl was formed (see Experimental details section). This is the reason why the NaCl crystalline pattern was seen along with that of ZnO. In the crystalline state, NaCl presents in the point group of Fm-3m (225) with a cubic system, and the network parameters are  $a = 5.63 \text{ \AA}$  and density of  $2.18 \text{ g/cm}^3$ . The crystal lattice constants are calculated by the Scherrer equation, determining the average grain size of particles. The results are: 96.24 nm for ZnO@IL and 42.63 nm for ZnO (zincite phase).

$$\text{crystallite size } (\tau) = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \text{ where } \beta = \sqrt{\beta_{\text{obs}}^2 - \beta_0^2} \quad (2)$$

$\beta_{\text{obs}}$  = FWHM of reflection;  $\beta_0$  = instrumental FWHM minimum;  $\lambda$  = wavelength.

IR spectra (Fig. 1c) recorded for all the samples and the results exhibit a strong peak corresponding to carboxylic groups around  $1600 \text{ cm}^{-1}$ . After having analyzed by the spectra for Zn@IL, it was noticed that there is a significant change in the broad band around  $3500 \text{ cm}^{-1}$  ascribing to -OH stretching vibration that being originated from -COOH; in addition, there is another stretching vibration at  $1693 \text{ cm}^{-1}$  that obviously from carbonyl -C=O. Because of the ZnO interaction with IL, the band at  $3450 \text{ cm}^{-1}$  was considerably diminished along with the appearance of distinct peak from carbonyl group at  $1712 \text{ cm}^{-1}$ . Nevertheless, for the IL, those peaks are unseen although the peaks corresponding to aliphatic carbons were detected.

#### 3.2. SEM studies

SEM images were taken for ZnO@IL in order to analyze the morphology (Fig. 2). The results reveal that at low magnification ( $\times 4,000$  and

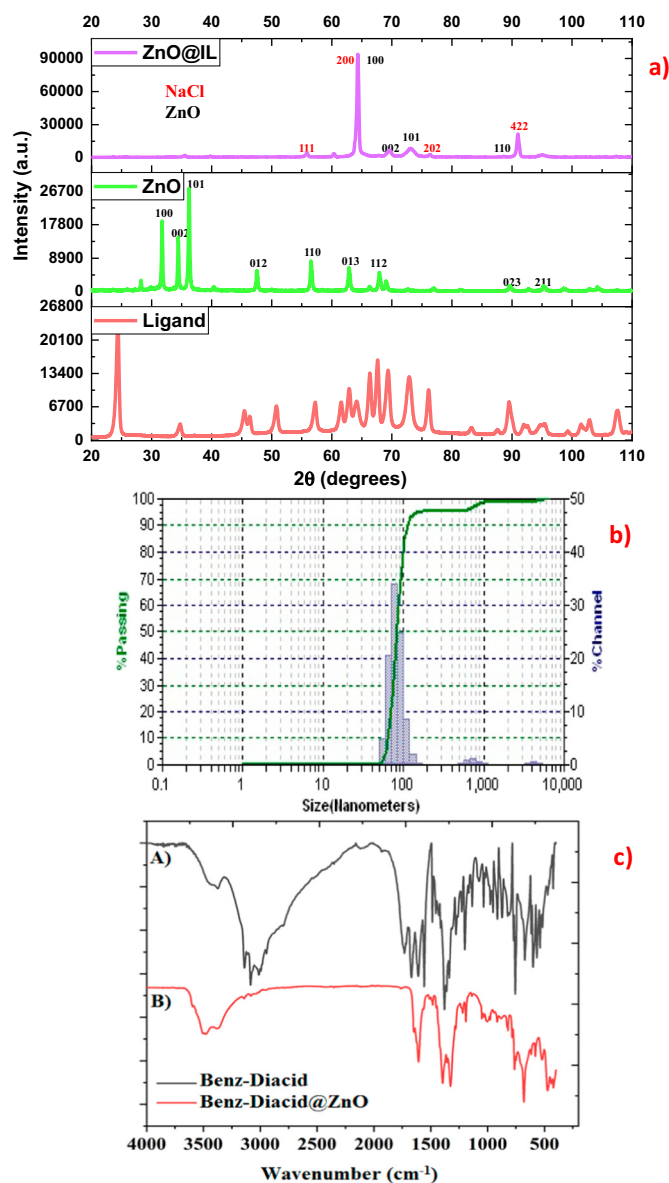


Fig. 1. ZnO@IL and ILs: a) XRD, b) DLS, c) FT-IR.

$\times 5,000$ ), the presence of a considerable porous nature was observed in the morphology, and it is consistent with the highly magnified images ( $\times 8,000$  and  $\times 14,000$ ), where flower's petals like multilayers were resulted because of the IL (organic matter) attached ZnO matrix. The chemical composition of ZnO@IL was analyzed using X-ray photo electron spectroscopy.

#### 3.3. X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies

In the XPS study, the existence of ZnO as a main component in the ZnO@IL was noticed, and the metal presents in  $\text{Zn}^{2+}$  state since there are two typical characteristic signals at 1021 eV ( $\text{Zn}2p_{3/2}$ ) and 1044 eV ( $\text{Zn}2p_{1/2}$ ) corresponding specifically to the metal ion; additionally, the peaks corresponding to Na and Cl are also detected as impurities trapped into the material (Fig. 3). This is an agreement with the XRD studies where the overlapping of these two crystalline phases was observed. The samples were kept for several days in order to see whether there is any change in the nature of the composition, apparently no such change was observed, showing that the samples are stable at room temperature. This means that the coating of IL over ZnO is enacted firmly observing without any alteration in the elemental composition such as

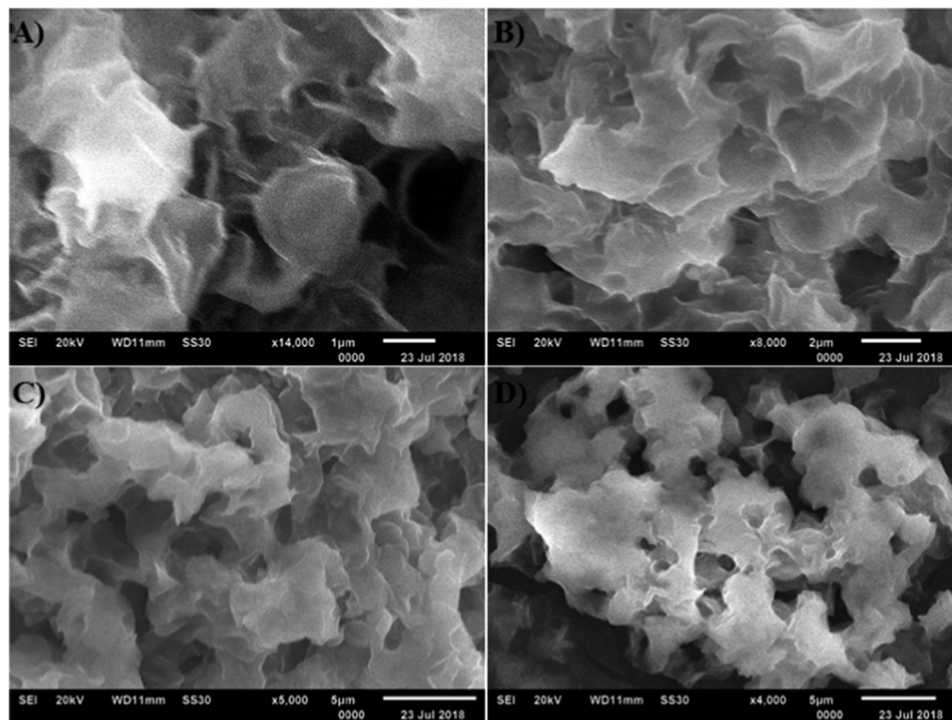


Fig. 2. SEM images related to the morphology of ZnO@IL.

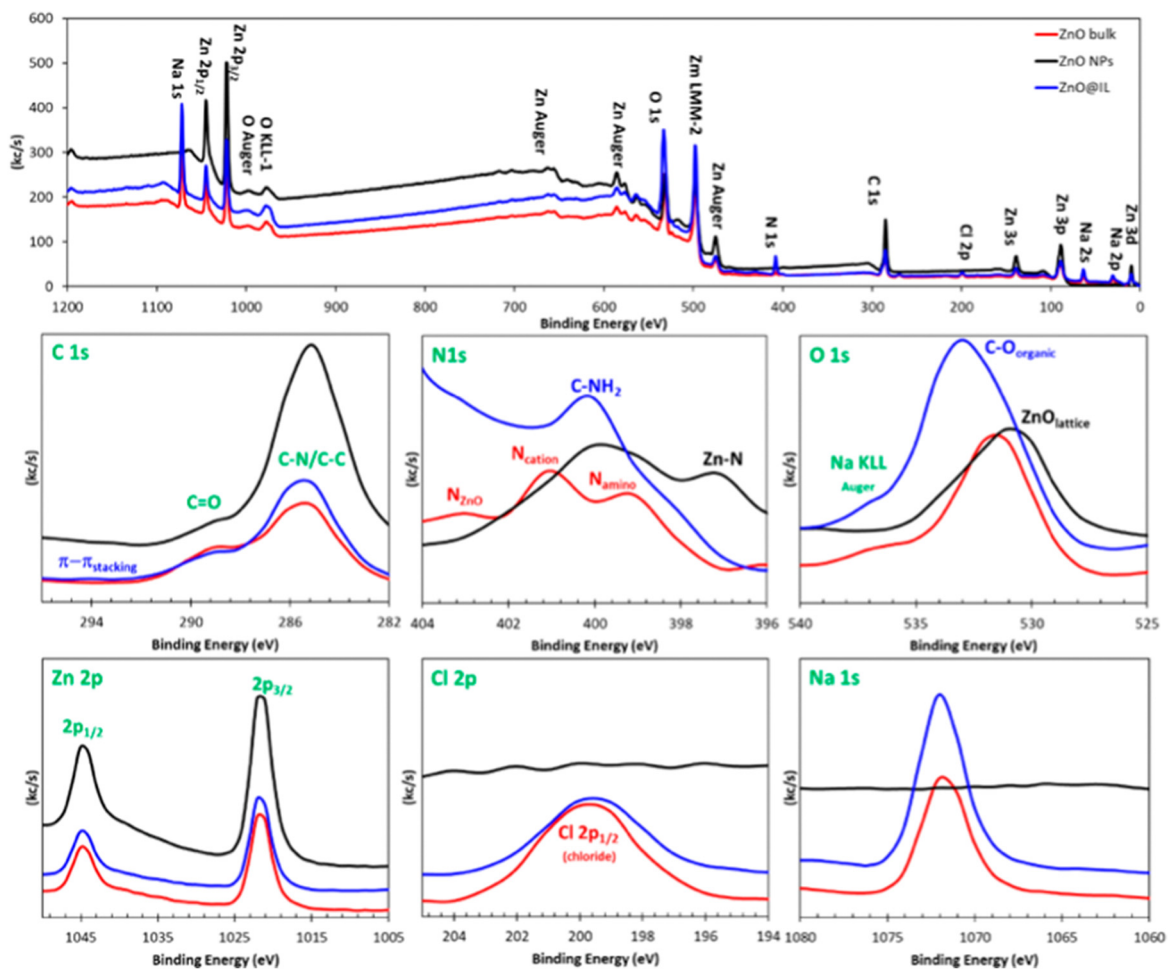


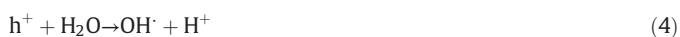
Fig. 3. XPS of ZnO@ILs, and ZnO NPs.



carbon, nitrogen and oxygen. Importantly, after analyzing the intensity and the shape of the peak which appears as a single peak, it has been noticed that there is a sizable the N1s photoemission. This emission is being originated from two cationic nitrogen atoms of the imidazolium ring although these nitrogen atoms are generally indistinguishable by XPS. This is a clear indicative for the existence of ILs on ZnO since the binding energy of the N cation 1 s is apparently distinct from all other measured photoemission N1s from the anion. Thus, the electron-donor character of NHCs encourages the interaction with the electrophilic surface of ZnO. Moreover, the emerging of C—O signal (O1s, 533.21 eV) is highly related to the interaction of the IL with Zn—O, identifying a weak signal at 294 eV as  $\pi$ - $\pi$  stacking [79]. Surely, this feature has not been commonly encountered in freely moving ionic liquids, so this specific interaction of IL towards ZnO (ZnO@IL) promotes the crystallization of stacking crystalline structures [80–82]. In the contrast to the above, for ZnO NPs, only the signals corresponding to ZnO were appeared although we observed a certain degree of organic C (C1s, 285.08 eV) and N (N1s, 397.08 and 399.12 eV) in the XPS that naturally originated during the ZnO preparation as impurities, in addition to the presence of carbon as a common residual also from the chamber contamination. This above observation is consistent with the previous report [83].

### 3.4. Degradation of 4-nitroaniline

The catalytic oxidation of 4-nitroaniline (0.1 M) was studied by using Zn@IL under UV light, and in the study, the concentration of the substrate was determined at different time intervals, and monitored the oxidation process. The results reveal that there is a considerable oxidation in the substrate within 25 min (Table 1). After having analyzed the experimental results and the rate constants were determined at different conditions, seeing that the oxidation kinetic follows a pseudo first order reaction as the plot of  $\ln[4\text{-NA}]$  vs. time yields a straight line. It shows, the oxidation is directly proportional to the concentration of the substrate, and it is consistent with the reported studies [84,85]. In the previous photoluminescence (PL) studies, four emission bands (380, 460, 540, 630 nm) for ZnO were observed, assigning the band at 380 nm as UV emission, and other signals (460 and 540 nm) are associated with blue and green emissions which are highly interrelated to inherent defects caused by the following factors such as oxygen vacancies, ZnO gaps, oxygen intermediates, and zinc. Blue emission at 630 nm is related to the recombination of transferred electron with positive holes in the oxygen vacancy [86]. The following equations explain the generation of OH radicals from ZnO@IL.



**Table 1**  
Kinetic parameters for degradation of 4-nitroaniline by IL@ZnO.

	Rate constant $k$ ( $\text{mM}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Half life time (s)	Linearity
4-NA: ZnO@ILs			
1:1	$0.81 \times 10^{-4}$	8536	0.97
1:2	$1.81 \times 10^{-4}$	3812	0.99
1:5	$2.25 \times 10^{-4}$	3067	0.99
pH			
4.0	$2.01 \times 10^{-4}$	3441	0.99
7.0	$0.52 \times 10^{-4}$	13,303	0.99
10.0	$0.26 \times 10^{-4}$	26,074	0.99



However, our results reveal that there is a significant influence from pH of the medium, and also ratio of the substrate over the catalyst. In the pH effect study, a low degradation rate was obtained at high pH value as there are three possible ways that would affect the reaction rate: (1) if pH of the solution is increased to 10, there would be more  $\text{OH}^-$  ions, and it tends to interact predominantly with  $\text{OH}^\bullet$  radicals that decreases the oxidation rate of the substrate; (2) also, 4-nitroaniline may undergo the deprotonation at high pHs, increasing the hardness nature of the substrate; consequently, it becomes so hard for the oxidation, and (3) apart from the above, the surface of the catalyst would turned out to be more negative, diminishing the interaction of water with catalytic surface, as a result, the generation of  $\text{OH}^\bullet$  radicals could be more difficult. In contrast, in the case of low pHs, with the absence of above mentioned factors, the degradation rate is expected to be higher since  $\text{H}^+$  ions are mostly present in the solution, and its reaction with OH radicals would not be anticipated because of electrostatic repulsion between these species, as a result, it increases the degradation of the substrate. Moreover, at low pH, the surface of the catalyst becomes more positive, facilitating the water interaction, consequently, it produces easily  $\text{OH}^\bullet$  radicals, improving the oxidation of the substrate.

The ratio of the substrate with respect to the catalyst was also analyzed, and it shows, as expected at high concentration of the catalyst, a greater oxidation rate was obtained. This observation is quite common, as there would be a greater adsorption of the substrate over the catalytic surface encouraging a greater oxidation; this is the main reason why for ratios 1:5 [NA]: [ZnO@IL], a higher rate constant ( $k = 2.25 \times 10^{-4} \text{ mM}\cdot\text{s}^{-1}$ ) about 270%, or for 1:2 the substrate: catalyst ( $k = 1.81 \times 10^{-4} \text{ mM}\cdot\text{s}^{-1}$ ) about 220% was observed when compared to  $k = 0.81 \times 10^{-4} \text{ mM}\cdot\text{s}^{-1}$  for the 1:1 ratio (Figs. 4 and 5).

### 3.5. Product analysis by HPLC-MS

For the oxidation, the formation of intermediates was analyzed using the HPLC-MS technique in order to see the generation of biproducts associated with the degradation; typically, 4-NA (0.1 M) was prepared in de-ionized water, to which ZnO@IL was added, stirred, and then the whole mixture was exposed to UV light for 5 h. The solution was filtered completely by a septum membrane before injecting into HPLC-C18 column where mixture of methanol: water (50:50%) was employed as a mobile phase. In the chromatogram (Fig. 6), three prominent peaks corresponding to the intermediates at different retention times (2.7, 10.5 and 13.1 min) were observed. After analyzing the LC-MS (Fig. 6), it was viewed in the chromatogram (RT between 0 and 11 min) that most of products formed are associated with the 4-NA oxidation, namely, hydroxyquinone, 4-nitrocatechol, or benzoquinone, of which, the opening of aromatic ring was also seen. Sometimes, it is highly possible the formation of higher molecular weight compounds because of the reaction between intermediates; however, those products can be detected with smaller quantities but at longer RT time in the chromatogram.

We have proposed a possible way of  $\text{OH}^\bullet$  attacks through its nucleophilic and electrophilic nature. First, 4-NA is being oxidized by attacking at 4th position of aromatic ring with electrophilic  $\text{OH}^\bullet$  radical. Subsequently, it undergoes a structural resonating process to form imino-hydroquinone which would be hydrolyzed with water to form hydroquinone and benzo-quinone. Pathway I: in the electrophilic attack, the

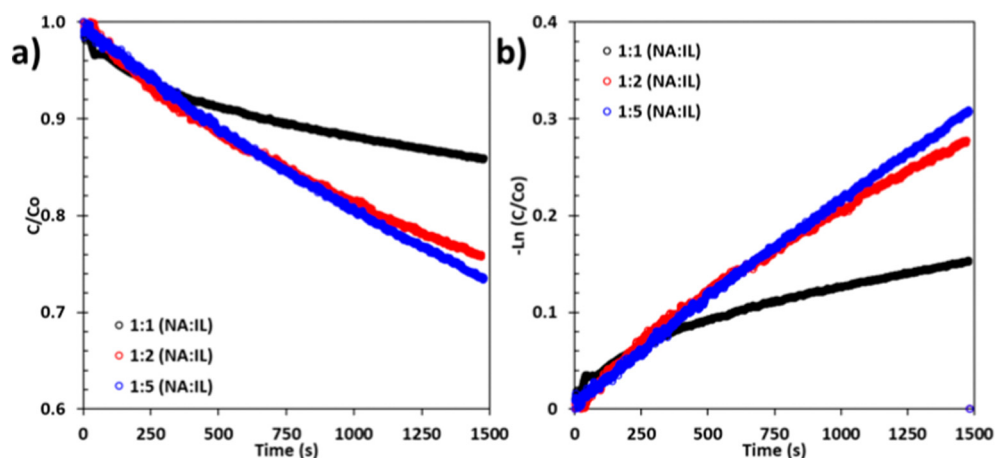


Fig. 4. The oxidation of 4-nitroaniline by ZnO@ILs and relative ratio analysis.

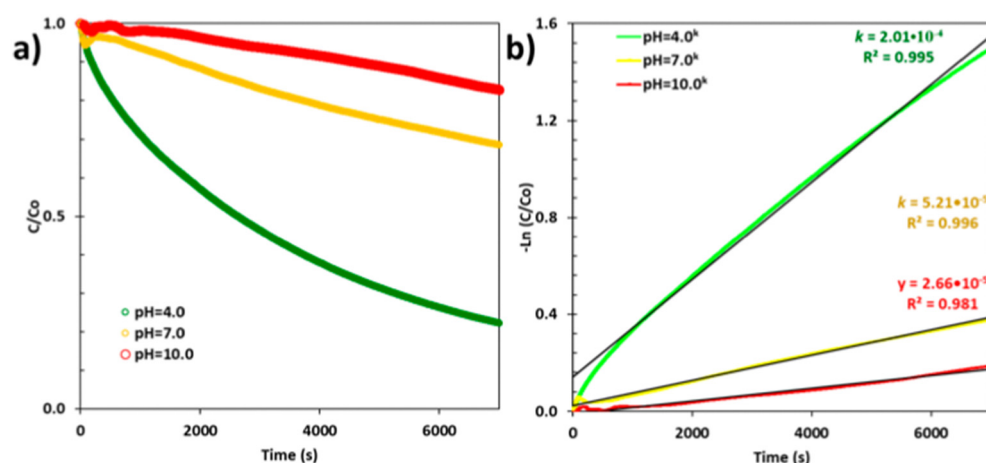


Fig. 5. The effect of pH over degradation of 4-nitroaniline.

formation of 2-hydroxy-4-nitroaniline was shown, and in the same way, 2,6-dihydroxy 4-nitroaniline also possible. However, all the hydroxy products can be oxidized to benzoquinone or substituted

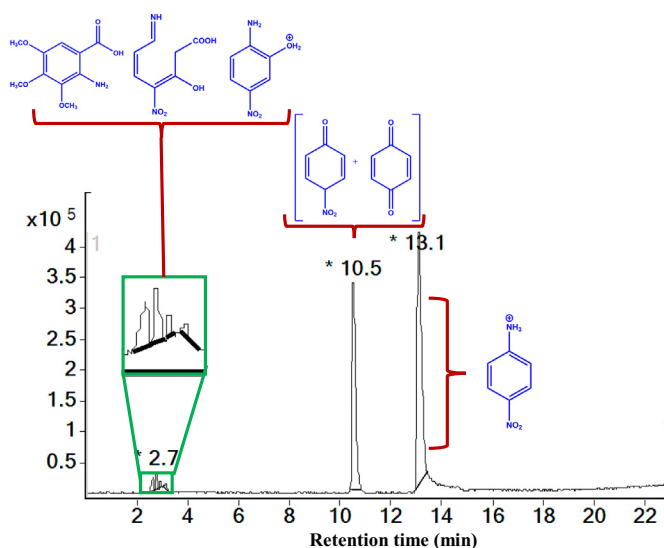


Fig. 6. HPLC analysis of 4-nitroaniline degradation by ZnO@ILs under the UV irradiation 5 h.

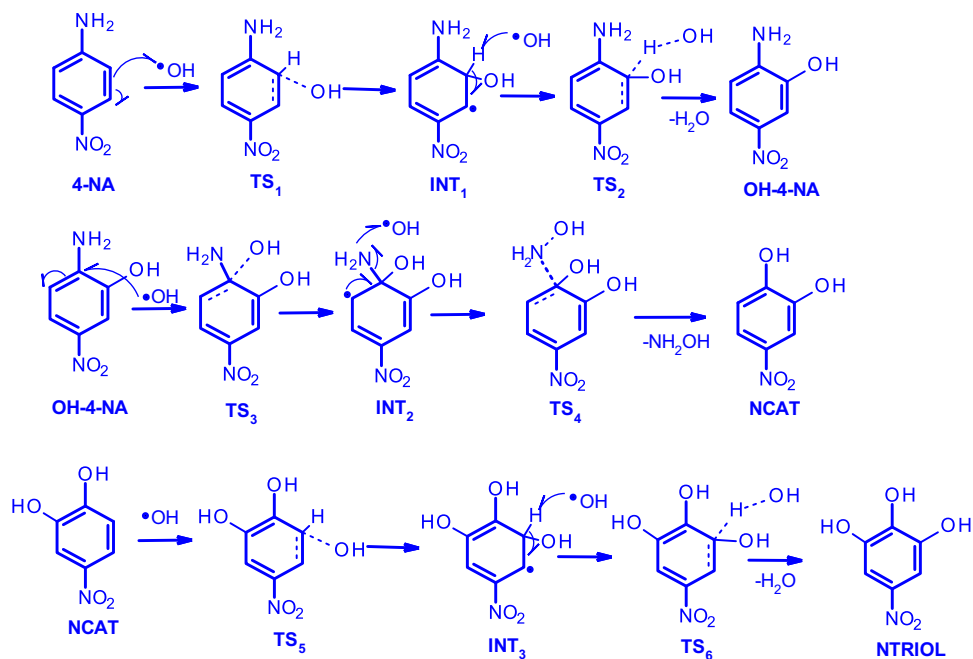
benzoquinones. In the attack, there is a high possibility of the replacement of amine by OH group forming nitrocatacol as a product. In pathway II, we have showed the formation of benzoquinone, where OH• radical attacks in both NO<sub>2</sub> and NH<sub>2</sub> positions, forming iminoquinone and then it can be hydrolyzed to benzoquinone. This is considered to be a known major intermediate in the nitroaniline oxidation. It is highly conceivable, with the successive attack by hydroxyl radical at benzoquinone, the aromatic ring can be opened forming different carboxylic acids [87]. This consistent with reported studies that 4-NA oxidizes quickly to benzoquinone after undergoing structural change through the OH• attacks, and then it can form small molecules of carboxylic acids such as fumaric, maleic, oxalic acids as shown in Pathway III [87–89]. The obtained intermediates are consistent with other reported studies [90,91]. Mass spectral fragments from the oxidation are presented in the Suppl. Mat, and the proposed mechanism (Scheme 3) has an agreement with reported pathways [84,85], and catalytic behavior of ZnO or CuO towards 4-nitrophenol and 4-nitroaniline are explained [86,92].

Possible reaction pathways for reaction between para-nitroaniline and hydroxyl radical.

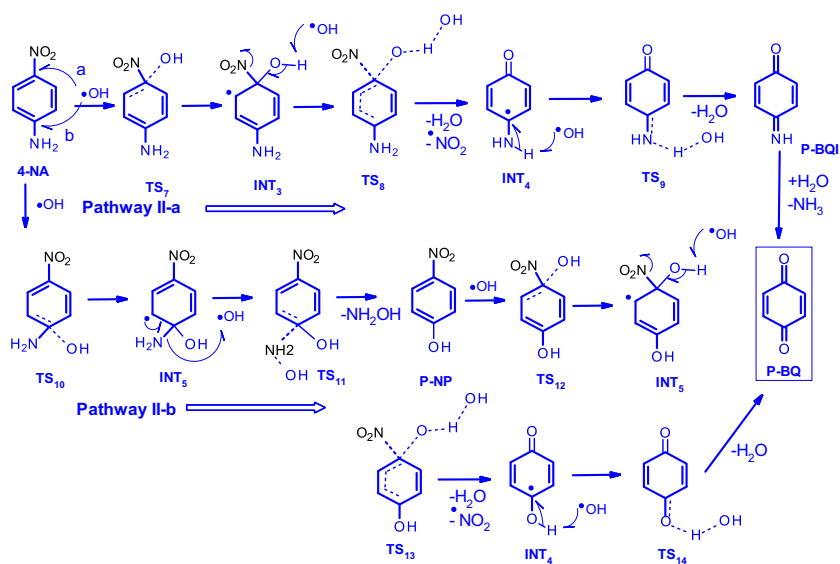
### 3.6. Antibacterial activities of ZnO@IL

Antibacterial properties of compounds such as ZnO@IL, ZnO and ILs against different pathogens like Gram-positive (*Bacillus cereus* and *Staphylococcus aureus*) and Gram-negatives (*E. coli* and *Salmonella*

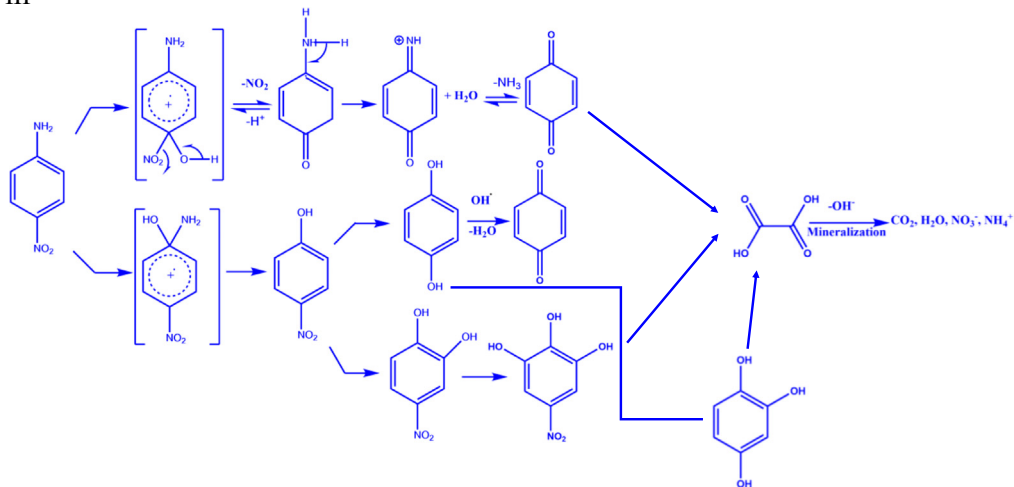
I



II



III



**Scheme 3.** A proposed mechanism of 4-NA oxidation by OH radical produced by ZnO@IL under UV light.

*typhi*) were studied (Fig. 7, and Tables 2 and 3). The cell growth of these pathogens was monitored by optical density method in the presence of ZnO@IL, ZnO or ILs at different concentrations (150  $\mu$ L, 5 mM). The results show that there is a notable decrease in the cell growth if ZnO@IL presents in the culture medium, and observed clearly the inhibition of cell growth of *Bacillus cereus* G (+) by ZnO@IL about 40% when compared to control. A similar behavior was seen for *Staphylococcus aureus* decreasing the growth about 35% after 12 h. For the case of gram (–) such as *E. coli* or *Salmonella typhi*, the respective diminutions was about 40% or 42% in the presence of ILs@ZnO, showing its effective inhibition nature. Nevertheless, for ZnO NPs, the cell growth was around 35% for both Gram (+) bacteria (*B. cereus* and *S. aureus*) as compared

to the control; while for Gram (–) bacteria like *E. coli* and *S. Typhi*, the values were reduced to ~20% and ~25%, respectively. With respect to ILs, the results were around 35% for both bacteria (*B. cereus*, and *S. aureus*) in contrast to a slight decrease of ~30% for both *E. coli* and *S. Typhi*. Obviously, there is a different susceptibility with respect to the type of bacteria as in the case of gram positive one that are generally more susceptible than gram negative bacteria.

Usually, the main functions of cell membrane are as follow: (1) selectively exchange the substances into cell, (2) isolation of cells contents, and (3) controlling of biochemical reactions within the cell functions. Yet, the type of membrane varies with respect to the Gram-positive to negative bacteria. For instance, Gram positive members yield generally

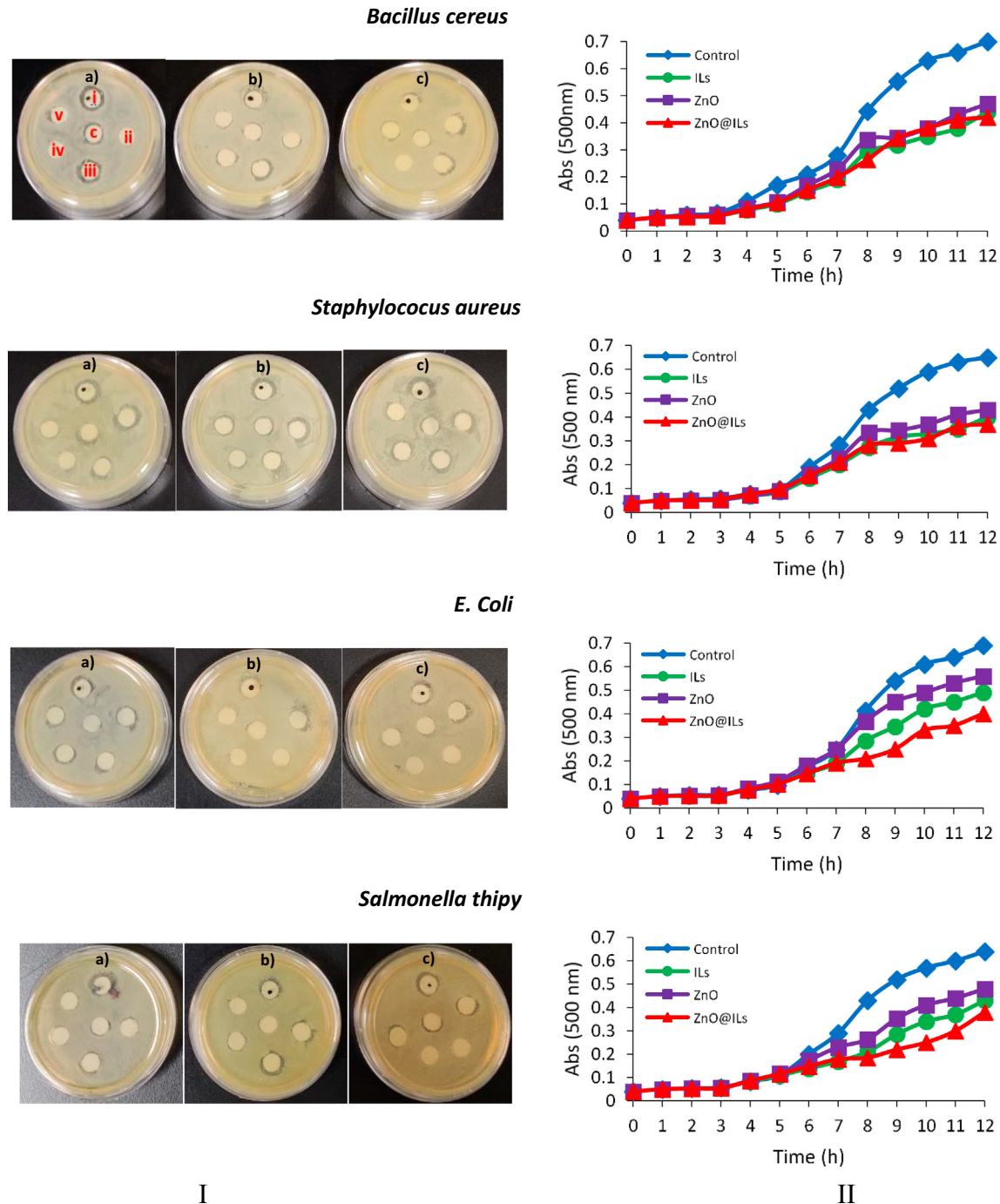


Fig. 7. (I) Diffusion of disc analysis: a) IL, b) ZnO NPs, c) ZnO@IL at different concentrations in ethanol: i:150  $\mu$ L, ii:125  $\mu$ L; iii:100  $\mu$ L; iv:75  $\mu$ L; v:50  $\mu$ L; C: control; (II) antibacterial parameters (MIC data).

**Table 2**  
MIC data of ILs and ILs@ZnO.

Inhibitor	Minimal inhibitory concentration (mM)			
	Gram (+)		Gram (-)	
	<i>B. cereus</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. typhi</i>
ILs	2.9 ± 0.4	3.0 ± 0.4	3.0 ± 0.6	3.0 ± 0.5
ZnO	3.2 ± 0.3	3.2 ± 0.4	3.2 ± 0.3	3.4 ± 0.2
ZnO@IL	2.9 ± 0.2	2.9 ± 0.5	2.6 ± 0.3	2.6 ± 0.4

**Table 3**  
Antibacterial parameters (IZD) of different compounds.

Compounds	Inhibition zone diameters (IZD, mm)				
	Concentration (mM)	Gram (+)		Gram (-)	
		<i>B. cereus</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. typhi</i>
ILs	5	8.8 ± 0.3	9.5 ± 0.2	7.5 ± 0.5	10.5 ± 0.3
ZnO	5	10.5 ± 0.4	10.5 ± 0.4	8.0 ± 0.4	9.0 ± 0.2
Zn@IL	5	8.0 ± 0.5	11.5 ± 0.5	10.0 ± 0.3	9.0 ± 0.3

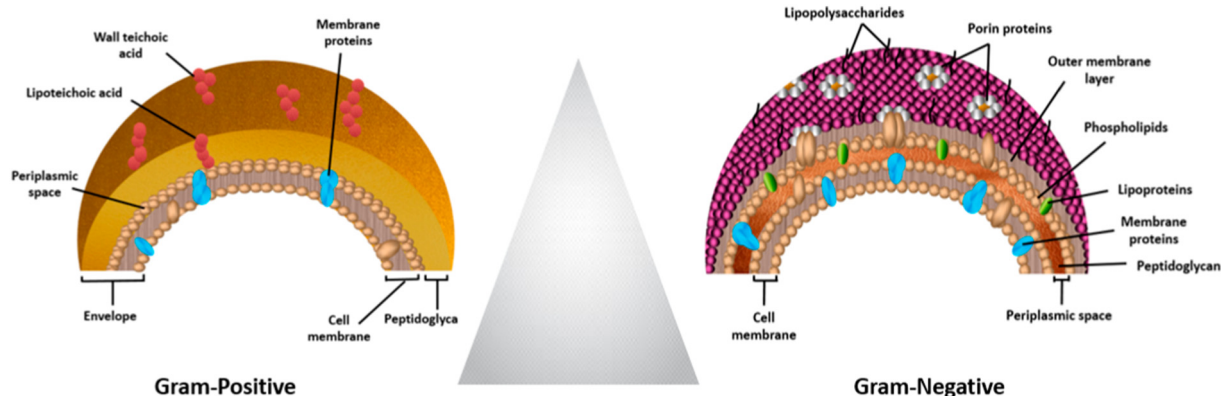
a positive result in the Gram stain test, turning to purple like crystal violet stain in the optical microscope. Because, the thick peptidoglycan layer (cell wall) can able to retain the stain after washing the sample (Scheme 4). In contrast, Gram negative family is unable to retain the violet stain in the decolorization step where alcohol is being used to degrade the outer membrane of gram-negative cells. As a result, this process is making the cell wall becomes more porous that unable to retain the crystal violet stain. In this type of membrane, where the peptidoglycan layer is much thinner, but it has been sandwiched between inner and outer cell membranes.

Thus, in the presence of ZnO@ILs, cell growth of gram (+) (*Bacillus cereus* and *Staphylococcus aureus*) is relatively lower than that observed for gram (-) bacteria. For example, for gram positive pathogens, the cell wall is being constituted by single layer which contains proteins suspended in phospholipids, while for gram negative, it has been structured by three layered cell membrane. In the culture medium, ZnO@IL adsorbs first on the cell wall, then it may involve a migration step into cell either through membrane porous or by damaging the cell membrane. Hence, these processes are much easier for single layered cell membrane than that for thickly layered cell wall. This is one of reasons why the gram positive bacteria are being inhibited greatly than that for the gram negative one as three layered lipids membrane resists relatively stronger for the entrance of foreign entities into cytoplasm. So, the permeability of the ZnO@IL into the cell wall of gram (+) is much easier affecting the cell growth than the negative gram bacteria.

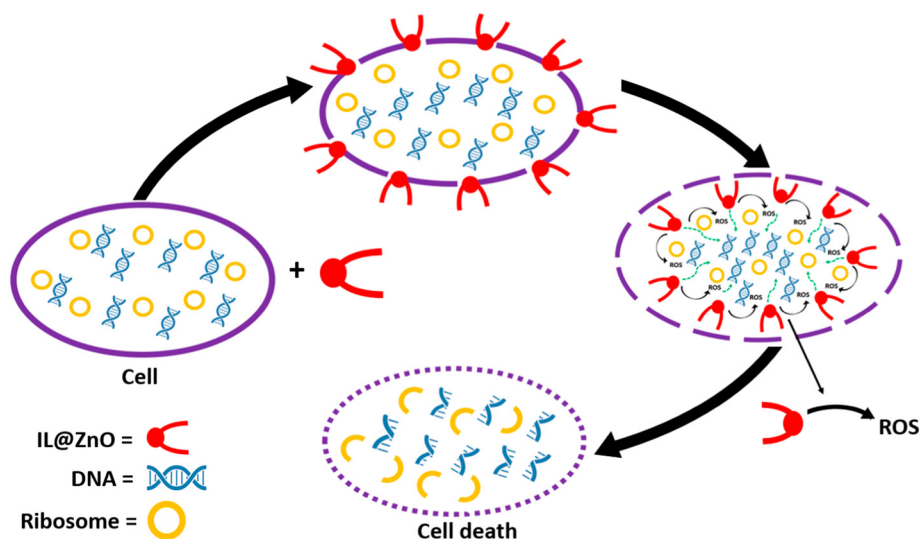
This observation is consistent with the disc diffusion analysis where the inhibition diameter measured for *Staphylococcus aureus* (1.0 cm) is slightly lower than that observed for *Bacillus cereus* (1.15 cm). Nevertheless, as expected, the observed values for Gram-negatives such as *E. coli* (0.70 cm) and *Salmonella typhi* (0.80 cm) are considerably lower than that resulted for Gram-positive pathogens. The above remark was an agreement with the minimum inhibition concentration (MIC) data where a minimum concentration required for the inhibition of cell growth was determined. The MIC results show that around 3.5 mM of ZnO@IL was required to inhibit Gram-positive cell growth (*Staphylococcus aureus* and *Bacillus cereus*) and Gram-negative ones (*Escherichia coli* and *Salmonella typhi*) (Fig. 7, and Table 2). This means that ZnO@IL enters easily into cell to affect its metabolic functions; as a consequence, it prevents the respiration system of cell. Once it happened, it breaks cell wall to leaching out the cell waste materials and it leads cell death (see Scheme 5). The ionic nature of ZnO@IL can increase the adsorption greatly on cell membrane, increasing the intrinsic toxicity; thus Zn@IL or ZnO NPs are more toxic against bacterial cells than the ZnO powder. Thus, Gram positive bacteria are more susceptible to ZnO@IL or ZnO NPs than Gram negative microorganisms; this explains the consistency of the toxicity with other reported studies [93,94].

Although there is no a specific mechanism for the inhibition of bacteria, three possible general activities have been widely considered as follow: i) adsorption of material on the surface of membrane, ii) migration and/or puncturing into cell, ii) Dysfunction of cell activity, and leaching of cell components to outside of the membrane boundary. Therefore, in the first step, the material such as ZnO@IL adsorbs on the surface of cell wall, puncturing to get into the cell, and once it happened, surely the vital cell functions like replication and respiration would be modified that lead to cell death as reported previously [95,96]. Obviously, if ZnO@IL have been gotten into the cell, then it automatically induces the formation of ROS from ZnO@IL that can interact with proteins and/or intercalate between the purine and pyrimidine components that present in DNA involving further damage in the cell membrane [97,98], ultimately, those activities lead the cell death by severe scratch or cell damage with the releasing the cell components.

Fig. 8 indicates the performance of different bacterial growth in the presence of ILs, ZnO NPs, ZnO@IL during 12 h, and measured the cell growth data every hour at 500 nm by optical density in the UV-visible spectra. The percentage of cell growth inhibition of different bacteria show a remarkable inhibition if ZnO@IL exists in the culture medium when compared to IL and ZnO NPs (Fig. 8). The growth inhibition was about 40% for of *B. cereus*, Gram (+) by ZnO@ILs when compared to control, and a similar behavior was seen for *S. aureus* (growth decrease about 43% after 12 h). Nevertheless, in the case of Gram (-) like *E. coli* or *S. typhi*, the respective diminutions was about 42% or 40% in the presence of ZnO@IL. Notwithstanding, for ZnO NPs, the cell growth (around 35%) was resulted for both Gram (+) bacteria (*B. cereus* and



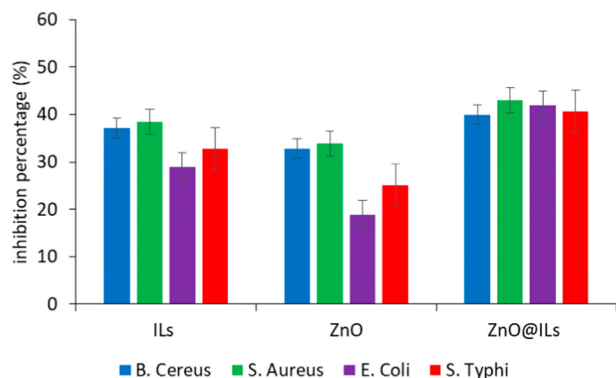
**Scheme 4.** Membrane configuration of Gram (+) and Gram (-) and their main components.



**Scheme 5.** The proposed interaction of ZnO@ILs with bacterial cell.

*S. aureus*) compared to the control, in contrast to ~20% and ~25% for Gram (–) bacteria like *E. coli* and *S. Typhi*, respectively. While for ILs, the data resulted were around 35% for both bacteria (*B. cereus*, and *S. aureus*), and it is decreased slightly to ~30% for both *E. coli* and *S. typhi*. The order of cell growth inhibition was as ZnO@IL > IL > ZnO NPs.

For ZnO@IL, there are two essential reactive centers, namely, positively charged imidazole moiety and negatively charged carboxylate group, and they can interact with both types of cell components like carboxyl, amide, phosphate, hydroxyl tails and carbohydrate-related moieties. This information has an agreement with the widely reported studies [96,99–103]. Furthermore, it was reported that a greater cell death was observed for ZnO/doped metal NPs than for ZnO NPs [104]; moreover, the particle size of ZnO (< 50 nm) effectively controls the cell growth [105,106]. The above studies corroborate with the present results that ZnO coated IL affects metabolic systems by inhibiting cell growth, probably provoking an abnormal cell morphology (Scheme 5). Yet, it is highly complicated to explain a full sequence of the interaction/permeation of ZnO@IL or IL with cell due to nonexistence of clear evidence pointing a specific mechanism for the cell death. Nonetheless, the ROS formation such as  $H_2O_2$ ,  $^1O_2$  and  $OH^\bullet$  from the surface of ZnO@ILs, or from ZnO could be occurred that is one of the main reasons for cell death, agreeing with reported studies [107–110]. It is known that the generation of ROS in aqueous medium was happened to be increased with the increasing concentration of ZnO in slurries [107,111,112] and it has been proved the formation of OH radicals and singlet  $^1O_2$  by EPR technique [113].



**Fig. 8.** Inhibition percentage of different bacteria treated with ILs, ZnO NPs, ZnO@IL at 36°C during 12 h by optical density in the UV-visible spectra.

#### 4. Conclusions

Benzimidazole based ionic liquid (IL) coated ZnO@IL was prepared and characterized by different analytical methods. In XRD, the plane [100] of ZnO has been shifted higher angle at  $64^\circ$  in  $2\theta$  for ZnO@IL apparently from the influence of the IL on the ZnO surface. This observation is consistent with the intensity and shape of the XPS peaks (404–398 eV) which has been originated from imidazole nitrogens (cationic) of the IL as a result, there is a sizable photoemission because of the interaction of NHCs with the surface of ZnO NPs. Thus, we explored as photo-catalyst for the oxidation of 4-nitroaniline (4-NA, 0.1 M) by ZnO@IL under UV light observing a considerable oxidation ( $k = 0.26 \times 10^{-4} \text{ mM.s}^{-1}$ ), and it follows a first order kinetic reaction. The formation of intermediates associated with the oxidation was analyzed by HPLC-MS, and proposed a possible mechanism for the oxidation. A greater oxidation rate ( $k = 2.01 \times 10^{-4} \text{ mM.s}^{-1}$ ) at low pH = 4 and a lower oxidation ( $k = 0.26 \times 10^{-4} \text{ mM.s}^{-1}$ ) in higher pH = 10 were observed, showing that ZnO@IL performs as a good photocatalyst at low pHs. Additionally, ZnO@IL shows an antibacterial behavior having a significant microbial inhibition about 45%, and observed a considerable decrease of cell growth if ZnO@IL present in the culture medium.

#### CRediT authorship contribution statement

**Liliana Margarita García Rojas:** Characterization of intermediates in the oxidation analysis; **Carlos Alberto Huerta-Aguilar:** Oxidation kinetics and mechanism; **Eduardo Daniel Tecuapa-Flores:** Antibacterial studies; **Daniela Soledad Huerta-José:** XRD and SEM analyses; **Pandiyam Thangarasu:** Analysis of all results, and writing/revision of manuscript; **Jagpreet Singh Sidhu:** Preparation and characterization of benzimidazole based ionic liquid, and its coating on ZnO NPs; **Narinder Singh:** Designing the methodology, and revising the characterization results; **Mónica de la Luz Corea Téllez:** XPS studies.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgements

The authors acknowledge Dirección General Asuntos del Personal Académico, (DGAPA, UNAM Project No. 222419 and CONACYT No.

266150) for support of this work. The authors are also grateful to USAI (Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación, Facultad de Química, UNAM) for analytical services and DGSCA-UNAM for computational facilities.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114107>.

## References

- J.P. Hallett, T. Welton, Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis. 2, *Chem. Rev.* 111 (2011) 3508–3576, <https://doi.org/10.1021/cr1003248>.
- H.J. Liu, Y.L. Xia, H.Y. Fan, Q.R. Xu, S.T. Du, Z.G. Fang, H.L. Xia, Effect of imidazolium-based ionic liquids with varying carbon chain lengths on *Arabidopsis thaliana*: response of growth and photosynthetic fluorescence parameters, *J. Hazard. Mater.* 358 (2018) 327–336, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.06.046>.
- K.S. Quraishi, M.A. Bustam, S. Krishnan, M.I. Khan, C.D. Wilfred, J.M. Leveque, Thermokinetics of alkyl methylpyrrolidinium NTf<sub>2</sub> ionic liquids, *J. Thermal Analysis and Calorimetry* 129 (2017) 261–270, <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5994-5>.
- C. Maton, N. De Vos, C.V. Stevens, Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 5963–5977, <https://doi.org/10.1039/c3cs60071h>.
- A. Jordan, N. Gathergood, Biodegradation of ionic liquids – a critical review, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 8200–8237, <https://doi.org/10.1039/c5cs00444f>.
- M. Amde, J.F. Liu, L. Pang, Environmental application, fate, effects, and concerns of ionic liquids: a review, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 12611–12627, <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03123>.
- X.R. Yan, S. Anguille, M. Bendahan, P. Moulin, Ionic liquids combined with membrane separation processes: a review, *Sep. Purif. Technol.* 222 (2019) 230–253, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.03.103>.
- M. Diaz, A. Ortiz, I. Ortiz, Progress in the use of ionic liquids as electrolyte membranes in fuel cells, *J. Membrane Sci.* 469 (2014) 379–396, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.06.033>.
- I. Osada, H. de Vries, B. Scrosati, S. Passerini, Ionic-liquid-based polymer electrolytes for battery applications, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 500–513, <https://doi.org/10.1002/anie.201504971>.
- K. Yin, Z.X. Zhang, X.W. Li, L. Yang, K. Tachibana, S.I. Hirano, Polymer electrolytes based on dicationic polymeric ionic liquids: applications in lithium metal batteries, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 170–178, <https://doi.org/10.1039/c4ta05106h>.
- C.G. Yoo, Y.Q. Pu, A.J. Ragauskas, Ionic liquids: promising green solvents for ligno-cellulosic biomass utilization, *Curr. Opin. in Green and Sustainable Chem.* 5 (2017) 5–11, <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.03.003>.
- C.N. Dai, J. Zhang, C.P. Huang, Z.G. Lei, Ionic liquids in selective oxidation: catalysts and solvents, *Chem. Rev.* 117 (2017) 6929–6983, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00030>.
- H.X. Guo, X.H. Qi, Y. Hiraga, T.M. Aida, R.L. Smith, Efficient conversion of fructose into 5-ethoxymethylfurfural with hydrogen sulfate ionic liquids as co-solvent and catalyst, *Chem. Eng. J.* 314 (2017) 508–514, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.008>.
- R.L. Vekariya, A review of ionic liquids: applications towards catalytic organic transformations, *J. Mol. Liq.* 227 (2017) 44–60, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.123>.
- Y.X. Qiao, W.B. Ma, N. Theyssen, C. Chen, Z.S. Hou, Temperature-responsive ionic liquids: fundamental behaviors and catalytic applications, *Chem. Rev.* 117 (2017) 6881–6928, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00652>.
- E.L. Bernard, R.B. Duczinski, M.F. Rojas, M.C.C. Fialho, L.A. Carreno, V.V. Chaban, F. Dalla Vecchia, S. Einloft, Cellulose based poly(ionic liquids): tuning cation-anion interaction to improve carbon dioxide sorption, *Fuel* 211 (2018) 76–86, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.057>.
- R.M. Teodoro, L.C. Tome, D. Mantione, D. Mecerreyes, I.M. Marrucho, Mixing poly(ionic liquid)s and ionic liquids with different cyano anions: membrane forming ability and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation properties, *J. Membrane Sci.* 552 (2018) 341–348, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.02.019>.
- L.C. Tome, D.C. Guerreiro, R.M. Teodoro, V.D. Alves, I.M. Marrucho, Effect of polymer molecular weight on the physical properties and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation of pyrrolidinium-based poly(ionic liquid) membranes, *J. Membrane Sci.* 549 (2018) 267–274, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.12.019>.
- Y.Y. Cheng, C.H. Du, C.J. Wu, K.X. Sun, N.P. Chi, Improving the hydrophilic and antifouling properties of poly(vinyl chloride) membranes by atom transfer radical polymerization grafting of poly(ionic liquid) brushes, *Polym. Adv. Technol.* 29 (2018) 623–631, <https://doi.org/10.1002/pat.4172>.
- K. Mathieu, J. De Winter, C. Jerome, A. Debuigne, Simultaneous synthesis and chemical functionalization of emulsion-templated porous polymers using nitroxide-terminated macromolecular surfactants, *Polym. Chem.* 8 (2017) 1850–1861, <https://doi.org/10.1039/c7py00128b>.
- A. Okafuji, Y. Kohno, N. Nakamura, H. Ohno, Design of thermo-responsive poly(ionic liquid) gels containing proline units to catalyze aldol reaction in water, *Polymer* 134 (2018) 20–23, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.11.047>.
- T. Akayazi, A. Tudor, D. Diamond, L. Basabe-Desmonts, L. Florea, F. Benito-Lopez, Driving flows in microfluidic paper-based analytical devices with a cholinium based poly(ionic liquid) hydrogel, *Sens. Actuator. B-Chem.* 261 (2018) 372–378, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.01.154>.
- X.L. Sheng, H.Y. Gao, Y.M. Zhou, B.B. Wang, X. Sha, Stable poly(ionic liquids) with unique cross-linked mesoporous-macroporous structure as efficient catalyst for alkylation of o-xylene and styrene, *Appl. Organomet. Chem.* 33 (2019) <https://doi.org/10.1002/aoc.4979>.
- A.O. Ezzat, A.M. Atta, H.A. Al-Lohedan, A.I. Hashem, Synthesis and application of new surface active poly(ionic liquids) based on 1,3-dialkylimidazolium as demulsifiers for heavy petroleum crude oil emulsions, *J. Mol. Liq.* 251 (2018) 201–211, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.12.081>.
- M. Dule, M. Biswas, Y. Biswas, T.K. Mandal, Redox-active poly(ionic liquid)-engineered Ag nanoparticle-decorated ZnO nanoflower heterostructure: a reusable composite catalyst for photopolymerization into high-molecular-weight polymers, *Polymer* 133 (2017) 223–231, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.11.033>.
- Y.M. Shi, Z.J. Guo, Q. Wang, L.Y. Zhang, J. Li, Y. Zhou, J. Wang, Amphiphilic mesoporous poly(ionic liquid) immobilized heteropolyanions towards the efficient heterogeneous epoxidation of alkenes with stoichiometric hydrogen peroxide, *Chemcatchem* 9 (2017) 4426–4436, <https://doi.org/10.1002/cctc.201700906>.
- Y.Q. Liu, K. Wang, W. Hou, W.J. Shan, J. Li, Y. Zhou, J. Wang, Mesoporous poly(ionic liquid) supported palladium(II) catalyst for oxidative coupling of benzene under atmospheric oxygen, *Appl. Surf. Sci.* 427 (2018) 575–583, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.019>.
- R.Q. Na, Y.D. Liu, N. Lu, S.L. Zhang, F.Q. Liu, G.B. Wang, Mechanically robust hydrophobic association hydrogel electrolyte with efficient ionic transport for flexible supercapacitors, *Chem. Eng. J.* 374 (2019) 738–747, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.06.004>.
- P. Nasr-Esfahani, A.A. Ensafi, B. Rezaei, Fabrication of a highly sensitive and selective modified electrode for imidacloprid determination based on designed nanocomposite graphene quantum dots/ionic liquid/multiwall carbon nanotubes/polyaniline, *Sens. Actuator. B-Chem.* 296 (2019) <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.12.6682>.
- M. Miraki, H. Karimi-Maleh, M.A. Taher, S. Cheraghi, F. Karimi, S. Agarwal, V.K. Gupta, Voltammetric amplified platform based on ionic liquid/NiO nanocomposite for determination of benzerazide and levodopa, *J. Mol. Liq.* 278 (2019) 672–676, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.081>.
- H. Karimi-Maleh, M. Sheikhsaie, I. Sheikhsaie, M. Ranjbar, J. Alizadeh, N.W. Maxakut, A. Abbaspourad, A novel electrochemical epinephrine sensor using amplified CuO nanoparticles and a n-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate electrode, *New J. Chem.* 43 (2019) 2362–2367, <https://doi.org/10.1039/c8nj05581e>.
- T. Zabihpour, S.A. Shahidi, H. Karimi-Maleh, A. Ghorbani-HasanSarai, Voltammetric food analytical sensor for determining vanillin based on amplified NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle/ionic liquid sensor, *J. Food Measurement Characterization* 14 (2020) 1039–1045, <https://doi.org/10.1007/s11694-019-00353-8>.
- Z. Shamsadin-Azad, M.A. Taher, S. Cheraghi, H. Karimi-Maleh, A nanostructure voltammetric platform amplified with ionic liquid for determination of tert-butylhydroxyanisole in the presence kojic acid, *J. Food Measurement Characterization* 13 (2019) 1781–1787, <https://doi.org/10.1007/s11694-019-00096-6>.
- M. Bijad, H. Karimi-Maleh, M. Farsi, S.A. Shahidi, An electrochemical-amplified-platform based on the nanostructure voltammetric sensor for the determination of carmoisine in the presence of tartrazine in dried fruit and soft drink samples, *J. Food Measurement Characterization* 12 (2018) 634–640, <https://doi.org/10.1007/s11694-017-9676-1>.
- H. Karimi-Maleh, F. Karimi, S. Malekmohammadi, N. Zakariae, R. Esmaeili, S. Rostamnia, M.L. Yola, N. Atar, S. Movaghgharnezhad, S. Rajendran, A. Razmjou, Y. Orooji, S. Agarwal, V.K. Gupta, An amplified voltammetric sensor based on platinum nanoparticle/polyoxometalate/two-dimensional hexagonal boron nitride nanosheets composite and ionic liquid for determination of N-hydroxysuccinimide in water samples, *J. Molecular Liq.* 310 (2020) <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113185>.
- S. Platzer, M. Kar, R. Leyma, S. Chib, A. Roller, F. Jirsa, R. Krachler, D.R. MacFarlane, W. Kandioller, B.K. Keppler, Task-specific thioglycolate ionic liquids for heavy metal extraction: synthesis, extraction efficacies and recycling properties, *J. Hazard. Mater.* 324 (2017) 241–249, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.054>.
- Y.Y. Ren, J.D. Zhang, J.N. Guo, F. Chen, F. Yan, Porous poly(ionic liquid) membranes as efficient and recyclable adsorbents for heavy metal ions, *Macromol. Rapid Commun.* 38 (2017) <https://doi.org/10.1002/marc.201700151>.
- A. Faghihi-Zarandi, H. Shirkhanloo, C. Jamshidzadeh, A new method for removal of hazardous toluene vapor from air based on ionic liquid-phase adsorbent, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16 (2019) 2797–2808, <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1975-5>.
- A.S.R. Castillo, S. Guiheneuf, P.F. Biard, L. Paquin, A. Amrane, A. Couvert, Physico-chemical properties of some hydrophobic room-temperature ionic liquids applied to volatile organic compounds biodegradation processes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 93 (2018) 215–223, <https://doi.org/10.1002/jctb.5343>.
- J. de Riva, J. Suarez-Reyes, D. Moreno, I. Diaz, V. Ferro, J. Palomar, Ionic liquids for post-combustion CO<sub>2</sub> capture by physical absorption: thermodynamic, kinetic and process analysis, *International J. Greenhouse Gas Control* 61 (2017) 61–70, <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.03.019>.
- K.E. Gutowski, Industrial uses and applications of ionic liquids, *Phys. Sci. Rev.* 3 (2018) <https://doi.org/10.1515/psr-2017-0191>.
- A. Baghban, A.H. Mohammadi, M.S. Taleghani, Rigorous modeling of CO<sub>2</sub> equilibrium absorption in ionic liquids, *Int. J. Greenhouse Gas Control* 58 (2017) 19–41, <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.12.009>.

- [43] S.P.F. Costa, A.M.O. Azevedo, P. Pinto, M. Saraiva, Environmental impact of ionic liquids: recent advances in (eco)toxicology and (bio)degradability, *Chemosuschem* 10 (2017) 2321–2347, <https://doi.org/10.1002/cssc.201700261>.
- [44] T.E. Sintra, M. Nasirpour, F. Siopa, A.A. Rosatella, F. Gonçalves, J.A.P. Coutinho, C.A.M. Afonso, S.P.M. Ventura, Ecotoxicological evaluation of magnetic ionic liquids, *Ecotoxicol. Environ. Safety* 143 (2017) 315–321, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.05.034>.
- [45] M.G. Montalbán, J.M. Hidalgo, M. Collado-Gonzalez, F.G.D. Banos, G. Villora, Assessing chemical toxicity of ionic liquids on *Vibrio fischeri*: correlation with structure and composition, *Chemosphere* 155 (2016) 405–414, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.042>.
- [46] T.P.T. Pham, C.W. Cho, Y.S. Yun, Structural effects of ionic liquids on microalgal growth inhibition and microbial degradation, *Environ. Sci. Pollution Res.* 23 (2016) 4294–4300, <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5287-8>.
- [47] M.K. Jin, H. Wang, Z. Li, L.Y. Fu, L.L. Chu, J. Wu, S.T. Du, H.J. Liu, Physiological responses of *Chlorella pyrenoidosa* to 1-hexyl-3-methyl chloride ionic liquids with different cations, *Sci. Total Environ.* 685 (2019) 315–323, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.303>.
- [48] J. Megaw, T.P. Thompson, R.A. Lafferty, B.F. Gilmore, *Galleria mellonella* as a novel in vivo model for assessment of the toxicity of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids, *Chemosphere* 139 (2015) 197–201, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.06.026>.
- [49] Y.T. Shao, J.H. Wang, J. Wang, Z.K. Du, B. Li, L.S. Zhu, A. Juhasz, X.Y. Liu, Y.Q. Xu, W.X. Li, Oxidative stress and genotoxic effects in earthworms induced by five imidazolium bromide ionic liquids with different alkyl chains, *Chemosphere* 227 (2019) 570–579, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.091>.
- [50] B. Chen, C.Y. Xue, P.K. Amoah, D. Li, K. Gao, X.Y. Deng, Impacts of four ionic liquids exposure on a marine diatom *Phaeodactylum tricornutum* at physiological and biochemical levels, *Sci. Total Environ.* 665 (2019) 492–501, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.020>.
- [51] Y. Liu, G.Q. Wu, X.Y. Pang, G.J. Gao, Isobutane alkylation with 2-butene in novel ionic liquid/solid acid catalysts, *Fuel* 252 (2019) 316–324, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.137>.
- [52] X.P. Wang, F.J. Fu, K.L. Peng, Z. Yang, N. Hu, X.S. Chen, W. Li, Understanding of structures, dynamics, and hydrogen bonds of imidazolium-based ionic liquid mixture from molecular dynamics simulation, *Chem. Phys.* 525 (2019) <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.110391>.
- [53] J. Haider, M.A. Qyum, B. Kazmi, M. Zahoor, M. Lee, Simulation study of biomethane liquefaction followed by biogas upgrading using an imidazolium-based cationic ionic liquid, *J. Cleaner Production* 231 (2019) 953–962, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.252>.
- [54] L. Ran, C. Yang, M.L. Xu, Z.B. Yi, D.B. Ren, L.Z. Yi, Enhanced aqueous two-phase extraction of proanthocyanidins from grape seeds by using ionic liquids as adjuvants, *Sep. Purif. Technol.* 226 (2019) 154–161, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.089>.
- [55] B. Manna, A. Ghosh, Dissolution of cellulose in ionic liquid and water mixtures as revealed by molecular dynamics simulations, *J. Biomol. Struct. Dynamic.* 37 (2019) 3987–4005, <https://doi.org/10.1080/07391102.2018.1533496>.
- [56] P.A. Burate, B.R. Javle, P.H. Desale, A.K. Kinage, Amino acid amide based ionic liquid as an efficient organo-catalyst for solvent-free Knoevenagel condensation at room temperature, *Catal. Lett.* 149 (2019) 2368–2375, <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02840-5>.
- [57] D. Wang, G.L. Zhu, Z. Li, M.C. Xue, C.G. Xia, Conceptual design of production of eco-friendly polyoxymethylene dimethyl ethers catalyzed by acid functionalized ionic liquids, *Chem. Eng. Sci.* 206 (2019) 10–21, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.05.017>.
- [58] P.Z. Zhang, Z.B. Jiang, Y.H. Cui, G.Q. Xie, Y.Z. Jin, L.L. Guo, Y.Q. Xu, Q.F. Zhang, X.N. Li, Catalytic performance of ionic liquid for dehydrochlorination reaction: excellent activity and unparalleled stability, *Appl. Catal. B-Environ.* 255 (2019) <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117757>.
- [59] Y.X. Zhuge, D.M. Xu, C.H. Zheng, S.Z. Pu, An ionic liquid-modified diarylethene: synthesis, properties and sensing cyanide ions, *Anal. Chim. Acta* 1079 (2019) 153–163, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.06.039>.
- [60] H. Karimi-Maleh, M. Shafieizadeh, M.A. Taher, F. Opolu, E.M. Kiarini, P.P. Govender, S. Ranjbari, M. Rezapour, Y. Orooji, The role of magnetite/graphene oxide nanocomposite as a high-efficiency adsorbent for removal of phenazopyridine residues from water samples, an experimental/theoretical investigation, *J. Mol. Liq.* 298 (2020) <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112040>.
- [61] Hassan Karimi-Maleh, Baskaran Ganesh Kumar, Saravanan Rajendran, Jiaqian Qing, S. Vadivel, D. Durgalakshmi, F. Gracia, Matias Soto-Moscoso, Yasin Orooji, F. Karimi, Tuning of metal oxides photocatalytic performance using Ag nanoparticles integration, *J. Mol. Liq.* 314 (2020) 113588.
- [62] C.A. Huerta-Aguilar, A.A. Ramirez-Alejandre, P. Thangarasu, J.A. Arenas-Alatorre, I.A. Reyes-Dominguez, M.D. Corea, Crystal phase induced band gap energy enhancing the photo-catalytic properties of Zn-Fe2O4/Au NPs: experimental and theoretical studies, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 3066–3080, <https://doi.org/10.1039/c9cy00678h>.
- [63] C.A. Huerta-Aguilar, V. Palos-Barba, P. Thangarasu, R.T. Koodali, Visible light driven photo-degradation of Congo red by TiO2-ZnO/Ag: DFT approach on synergetic effect on band gap energy, *Chemosphere* 213 (2018) 481–497, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.053>.
- [64] C.A.H. Aguilar, T. Pandiyan, J.A. Arenas-Alatorre, N. Singh, Oxidation of phenols by TiO2-Fe3O4-M (M = Ag or Au) hybrid composites under visible light, *Sep. Purif. Technol.* 149 (2015) 265–278, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.05.019>.
- [65] A.I. Cervantes-Macias, C.A. Huerta-Aguilar, T. Pandiyan, ZnO-Fe3O4-Au hybrid composites for thioanisole oxidation under visible light: experimental and theoretical studies, *J. Clust. Sci.* 28 (2017) 1897–1922, <https://doi.org/10.1007/s10876-017-1189-x>.
- [66] R. Sadeghi, H. Karimi-Maleh, A. Bahari, M. Taghavi, A novel biosensor based on ZnO nanoparticle/1,3-dipropylimidazolium bromide ionic liquid-modified carbon paste electrode for square-wave voltammetric determination of epinephrine, *Phys. Chem. Liq.* 51 (2013) 704–714, <https://doi.org/10.1080/00319104.2013.782545>.
- [67] M. Bijad, H. Karimi-Maleh, M.A. Khalilzadeh, Application of ZnO/CNTs nanocomposite ionic liquid paste electrode as a sensitive voltammetric sensor for determination of ascorbic acid in food samples, *Food Anal. Method.* 6 (2013) 1639–1647, <https://doi.org/10.1007/s12161-013-9585-9>.
- [68] S.A.R. Alavi-Tabari, M.A. Khalilzadeh, H. Karimi-Maleh, Simultaneous determination of doxorubicin and dasatinib as two breast anticancer drugs using an amplified sensor with ionic liquid and ZnO nanoparticle, *J. Electroanal. Chem.* 811 (2018) 84–88, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.01.034>.
- [69] A. Singh, J. Singh, N. Singh, D.O. Jang, A benzimidazolium-based mixed organic-inorganic polymer of Cu(II) ions for highly selective sensing of phosphates in water: applications for detection of harmful organophosphates, *Tetrahedron* 71 (2015) 6143–6147, <https://doi.org/10.1016/j.tet.2015.06.096>.
- [70] H. Sharma, N. Kaur, N. Singh, D.O. Jang, Synergetic catalytic effect of ionic liquids and ZnO nanoparticles on the selective synthesis of 1,2-disubstituted benzimidazoles using a ball-milling technique, *Green Chem.* 17 (2015) 4263–4270, <https://doi.org/10.1039/C5GC00536A>.
- [71] K.C. Carroll, M.A. Pfaller, M.L. Landry, A.J. McAdam, R. Patel, S.S. Richter, D.W. Warnock, *Manual of Clinical Microbiology*, Twelfth edition Am. Soc. Microbiol., 2019.
- [72] M.B. Coyle, *Manual of Antimicrobial Susceptibility Testing*, Am. Soc. Microbiol., Seattle, 2005.
- [73] A. Balows, W.J. Hausler, K.L. Herrmann, H.D.A. Isenberg, Shadomy, A. Balows, W.J. Hausler, K.L. Herrmann, H.D.A.S. Isenberg, *Manual of Clinical Microbiology*, 5th ed. American Society for Microbiology, Washington, DC, 1991.
- [74] A.B.P. Jiménez, C.A.H. Aguilar, J.M.V. Ramos, P. Thangarasu, Synergetic antibacterial activity of nanohybrid materials ZnO-Ag and ZnO-Au: synthesis, characterization, and comparative analysis of undoped and doped ZnO nanoparticles, *Aus. J. Chem.* 68 (2015) 288–297, <https://doi.org/10.1071/CH14123>.
- [75] M.H. Khan, S. Unnikrishnan, K. Ramalingam, Bactericidal potential of silver-tolerant bacteria derived silver nanoparticles against multi drug resistant ESKAPE pathogens, *Biocatal. Agricultural biotechnol.* 18 (2019) 100939, <https://doi.org/10.1016/j.cbac.2018.12.004>.
- [76] A.H. Rahman, S.K. Misra, S. Das, B. Das, R. Jayabalan, M. Suar, A. Mishra, A.J. Tamhankar, C.S. Lundborg, A.J. Tripathy, Mechanistic insight into the disinfection of Salmonella sp. by sun-light assisted sonophotocatalysis using doped ZnO nanoparticles, *Chem. Eng. J.* 336 (2018) 476–488, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.053>.
- [77] J.N. Eloff, A sensitive and quick microplate method to determine the minimal inhibitory concentration of plant extracts for bacteria, *Planta Med.* 64 (1998) 711–713.
- [78] E.H. Asnaashari, A. Rahdar, H. Arabi, Preparation of super paramagnetic iron oxide nanoparticles and investigation their magnetic properties, *Int. J. Sci. Eng. Investigation.* 1 (2012) 70–72.
- [79] K. Dave, K.H. Park, M. Dhayal, Characteristics of ultrasonication assisted assembly of gold nanoparticles in hydrazine reduced graphene oxide, *RSC Adv.* 5 (2015) 107348–107354, <https://doi.org/10.1039/C5RA23018G>.
- [80] B.B. Hurriso, K.R.J. Lovelock, P. Licence, Amino acid-based ionic liquids: using XPS to probe the electronic environment via binding energies, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 17737–17748, <https://doi.org/10.1039/C1CP21763A>.
- [81] N. Tabet, M. Faiz, A. Al-Oteibi, XPS study of nitrogen-implanted ZnO thin films obtained by DC-magnetron reactive plasma, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 163 (2008) 15–18, <https://doi.org/10.1016/j.jelspec.2007.11.003>.
- [82] R. Al-Gaashani, S. Radiman, A.R. Daud, N. Tabet, Y. Al-Douri, XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods, *Ceram. Int.* 39 (2013) 2283–2292, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.08.075>.
- [83] Y. Zhang, Y. Shen, F. Gu, M.M. Wu, Y. Xie, J.C. Zhang, Influence of Fe ions in characteristics and optical properties of mesoporous titanium oxide thin films, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2009) 85–89, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.07.074>.
- [84] M.Y. Li, H.J. Cao, D.D. Han, X. Li, M.X. He, Kinetics and mechanism of the reactions of OH radicals with p-nitroaniline in gas-phase and aqueous solution, *Comput. Theor. Chem.* 1055 (2015) 68–77, <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2014.12.028>.
- [85] M. Malakootian, M.A. Gharaghani, A. Dehdarirad, M. Khatami, M. Ahmadian, M.R. Heidari, H. Mahdizadeh, ZnO nanoparticles immobilized on the surface of stones to study the removal efficiency of 4-nitroaniline by the hybrid advanced oxidation process (UV/ZnO/O-3), *J. Mol. Struct.* 1176 (2019) 766–776, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.09.033>.
- [86] N. Verma, S. Bhatia, R.K. Bedi, Role of pH on electrical, optical and photocatalytic properties of ZnO based nanoparticles, *J. Mater. Sci. Mater. Electronic.* 28 (2017) 9788–9797, <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6732-x>.
- [87] J.H. Sun, S.P. Sun, M.H. Fan, H.Q. Guo, Y.F. Lee, R.X. Sun, Oxidative decomposition of p-nitroaniline in water by solar photo-Fenton advanced oxidation process, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 187–193, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.037>.
- [88] Y.B. Wang, Y.N. Zhang, G.H. Zhao, M.F. Wu, M.F. Li, D.M. Li, Y.G. Zhang, Y.L. Zhang, Electroreductive photocatalytic degradation of highly concentrated p-nitroaniline with TiO2 nanorod-clusters/carbon aerogel electrode under visible light, *Sep. Purif. Technol.* 104 (2013) 229–237, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.11.009>.
- [89] S.X. Zhang, X.L. Zhao, H.Y. Niu, Y.L. Shi, Y.Q. Cai, G.B. Jiang, Superparamagnetic Fe3O4 nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds, *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 560–566, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.024>.
- [90] Y.X. Pang, H.Y. Lei, Degradation of p-nitrophenol through microwave-assisted heterogeneous activation of peroxymonosulfate by manganese ferrite, *Chem. Eng. J.* 287 (2016) 585–592, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.076>.



- [91] X.Q. Chen, M. Muruganathan, Y.R. Zhang, Degradation of p-Nitrophenol by thermally activated persulfate in soil system, *Chem. Eng. J.* 283 (2016) 1357–1365, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.107>.
- [92] N.L. Subbulekshmi, E. Subramanian, Nano CuO immobilized fly ash zeolite Fenton-like catalyst for oxidative degradation of p-nitrophenol and p-nitroaniline, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 1360–1371, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.02.019>.
- [93] N. Tsao, T.Y. Luh, C.K. Chou, T.Y. Chang, J.J. Wu, C.C. Liu, H.Y. Lei, In vitro action of carboxyfullerene, *J. Antimicrob. Chemother.* 49 (2002) 641–649, <https://doi.org/10.1093/jac/49.4.641>.
- [94] K.H. Tam, A.B. Djuricic, C.M.N. Chan, Y.Y. Xi, C.W. Tse, Y.H. Leung, W.K. Chan, F.C.C. Leung, D.W.T. Au, Antibacterial activity of ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method, *Thin Solid Film* 516 (2008) 6167–6174, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.11.081>.
- [95] M.K. Rai, S.D. Deshmukh, A.P. Ingle, A.K. Gade, Silver nanoparticles: the powerful nanoweapon against multidrug-resistant bacteria, *J. Appl. Microbiol.* 112 (2012) 841–852, <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2012.05253.x>.
- [96] J.R. Morones, J.L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J.B. Kouri, J.T. Ramirez, M.J. Yacamán, The bactericidal effect of silver nanoparticles, *Nanotechnol* 16 (2005) 2346–2353, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/10/059>.
- [97] J.S. Kim, E. Kuk, K.N. Yu, J.-H. Kim, S.J. Park, H.J. Lee, S.H. Kim, Y.K. Park, Y.H. Park, C.-Y. Hwang, Y.-K. Kim, Y.-S. Lee, D.H. Jeong, M.-H. Cho, Antimicrobial effects of silver nanoparticles, *Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med.* 3 (2007) 95–101, <https://doi.org/10.1016/j.nano.2006.12.001>.
- [98] R. Kumar, S. Howdle, H. Munstedt, Polyamide/silver antimicrobials: effect of filler types on the silver ion release, *J. Biomed. Mater. Res. Part B-Appl. Biomater.* 75B (2005) 311–319, <https://doi.org/10.1002/jbm.b.30306>.
- [99] U. Klueh, V. Wagner, S. Kelly, A. Johnson, J.D. Bryers, Efficacy of silver-coated fabric to prevent bacterial colonization and subsequent device-based biofilm formation, *J. Biomed. Mater. Res.* 53 (2000) 621–631, [https://doi.org/10.1002/1097-4636\(2000\)53:6](https://doi.org/10.1002/1097-4636(2000)53:6).
- [100] C.N. Lok, C.M. Ho, R. Chen, Q.Y. He, W.Y. Yu, H.Z. Sun, P.K.H. Tam, J.F. Chiu, C.M. Che, Proteomic analysis of the mode of antibacterial action of silver nanoparticles, *J. Proteome Res.* 5 (2006) 916–924, <https://doi.org/10.1021/pr0504079>.
- [101] S. Pal, Y.K. Tak, J.M. Song, Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*, *Appl. Environ. Microbiol.* 73 (2007) 1712–1720, <https://doi.org/10.1128/aem.02218-06>.
- [102] S.K. Gogoi, P. Gopinath, A. Paul, A. Ramesh, S.S. Ghosh, A. Chattopadhyay, Green fluorescent protein-expressing *Escherichia coli* as a model system for investigating the antimicrobial activities of silver nanoparticles, *Langmuir* 22 (2006) 9322–9328, <https://doi.org/10.1021/la060661v>.
- [103] H. Jang, L.E. Pell, B.A. Korgel, D.S. English, Photoluminescence quenching of silicon nanoparticles in phospholipid vesicle bilayers, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* 158 (2003) 111–117, [https://doi.org/10.1016/s1010-6030\(03\)00024-8](https://doi.org/10.1016/s1010-6030(03)00024-8).
- [104] H.A. Jeng, J. Swanson, Toxicity of metal oxide nanoparticles in mammalian cells, *J. Environ. Sci. Health Part A-Toxic/Hazard. Substance. Environ. Eng.* 41 (2006) 2699–2711, <https://doi.org/10.1080/10934520600966177>.
- [105] O. Yamamoto, Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide, *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 643–646, [https://doi.org/10.1016/s1466-6049\(01\)00197-0](https://doi.org/10.1016/s1466-6049(01)00197-0).
- [106] S. Makhluaf, R. Dror, Y. Nitzan, Y. Abramovich, R. Jelinek, A. Gedanken, Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline MgO and its use as a bactericide, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 1708–1715, <https://doi.org/10.1002/adfm.200500029>.
- [107] J. Sawai, E. Kawada, F. Kanou, H. Igarashi, A. Hashimoto, T. Kokugan, M. Shimizu, Detection of active oxygen generated from ceramic powders having antibacterial activity, *J. Chem. Eng. Jpn* 29 (1996) 627–633, <https://doi.org/10.1252/jcej.29.627>.
- [108] J. Sawai, H. Kojima, H. Igarashi, A. Hashimoto, S. Shoji, A. Takehara, T. Sawaki, T. Kokugan, M. Shimizu, *Escherichia coli* damage by ceramic powder slurries, *J. Chem. Eng. Jpn* 30 (1997) 1034–1039, <https://doi.org/10.1252/jcej.30.1034>.
- [109] S. Nair, A. Sasidharan, V.V.D. Rani, D. Menon, S. Nair, K. Manzoor, S. Raina, Role of size scale of ZnO nanoparticles and microparticles on toxicity toward bacteria and osteoblast cancer cells, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 20 (2009) 235–241, <https://doi.org/10.1007/s10856-008-3548-5>.
- [110] L. Zhang, Y. Jiang, Y. Ding, N. Daskalakis, L. Jeuken, M. Povey, A.J. O'Neill, D.W. York, Mechanistic investigation into antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles against *E. coli*, *J. Nanopart. Res.* 12 (2010) 1625–1636, <https://doi.org/10.1007/s11051-009-9711-1>.
- [111] J. Sawai, S. Shoji, H. Igarashi, A. Hashimoto, T. Kokugan, M. Shimizu, H. Kojima, Hydrogen peroxide as an antibacterial factor in zinc oxide powder slurry, *J. Ferment. Bioeng.* 86 (1998) 521–522, [https://doi.org/10.1016/s0922-338x\(98\)80165-7](https://doi.org/10.1016/s0922-338x(98)80165-7).
- [112] O. Yamamoto, M. Komatsu, J. Sawa, Z.E. Nakagawa, Effect of lattice constant of zinc oxide on antibacterial characteristics, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 15 (2004) 847–851, <https://doi.org/10.1023/b:jmsm.0000036271.35440.36>.
- [113] A. Lipovsky, Z. Tzitrinovich, H. Friedmann, G. Applerot, A. Gedanken, R. Lubart, EPR study of visible light-induced ROS generation by nanoparticles of ZnO, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 15997–16001, <https://doi.org/10.1021/jp904864g>.