

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

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

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

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

*Corresponding author: amf@azc.uam.mx

ABSTRACT

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

RESUMEN

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

futuro muy cercano.

1. INTRODUCCIÓN

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

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

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

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

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

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

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

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

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

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

2.2 Síntesis de los materiales compuestos

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

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

2.3 Funcionalización de los MWCNT's

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

2.4 Caracterización de los materiales

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

2.5 Evaluación fotocatalítica

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

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

3. Resultados y discusiones

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

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

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

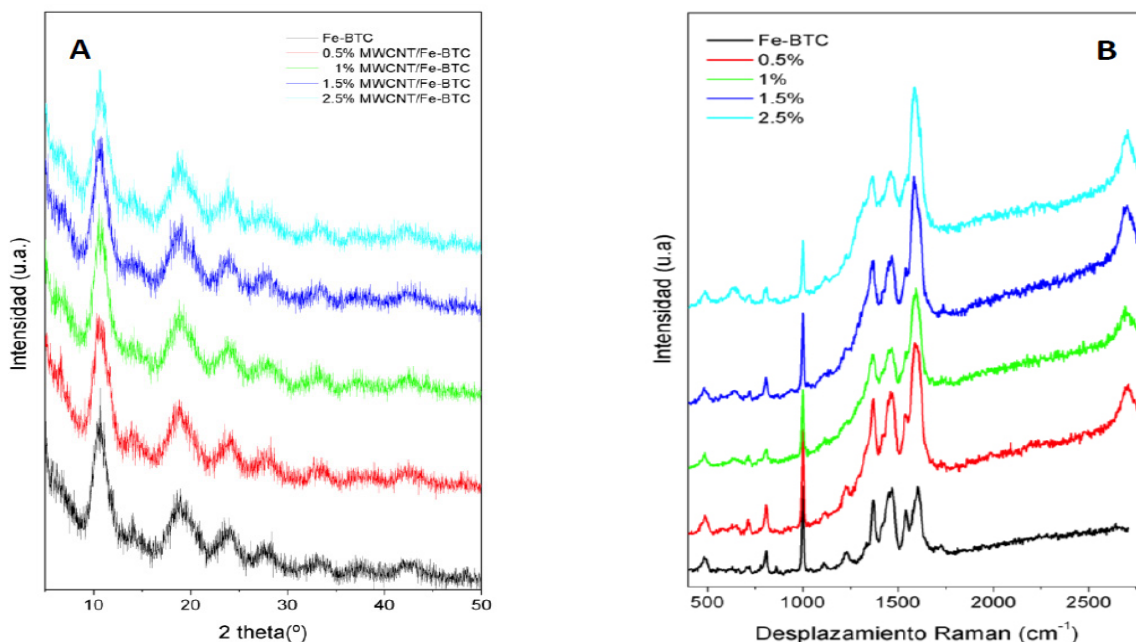


Figura 1. A) Patrones de DRX del MOF FeBTC y de los materiales compuestos con diferentes porcentajes de MWCNT, y B) Espectros Raman de los MWCNT, MOF FeBTC y de los materiales compuestos.

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

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

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

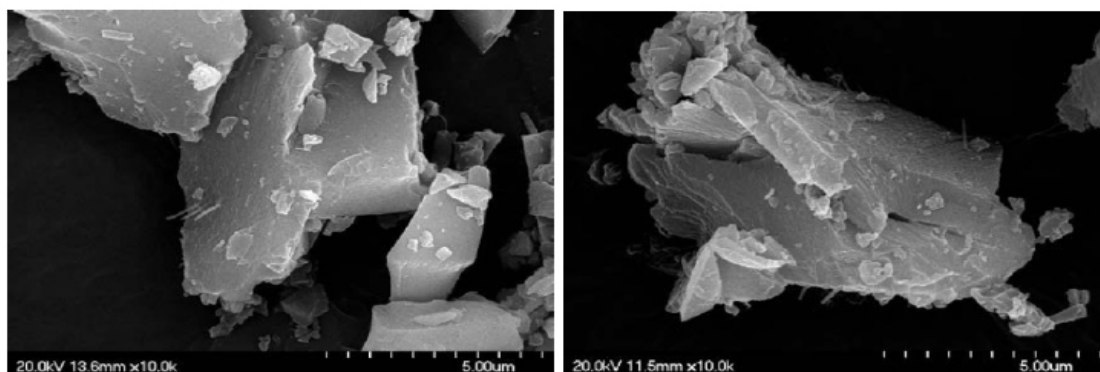
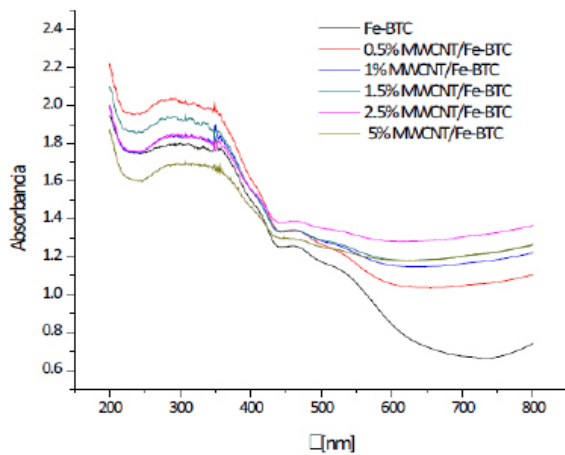


Figura 2. Imagen SEM del material compuesto 1%MWCNT/FeBTC (derecha) y 1.5%MWCNT/FeBTC (izquierda).

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

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

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



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

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

En la Figura 4 se muestran las isoterma de adsorción de CO_2 a 298 K y presión atmosférica para el FeBTC y materiales compositos. Este análisis se realizó con el fin de cuantificar la cantidad de CO_2 que los materiales pueden adsorber en su superficie, lo cual nos dará información importante acerca del comportamiento de éstos para la reacción fotocatalítica. Se puede observar que el material que muestra mayor capacidad de adsorción es el 1.5%MWCNT/Fe-BTC con $55.6 \text{ cm}^3/\text{g}$, seguido del 1%MWCNT/Fe-BTC. La activación del CO_2 es muy importante en la reacción de reducción de CO_2 dado que al ser adsorbido en la superficie del material composito, éste toma geometrías tipo blending que disminuye de manera importante su potencial de reducción.

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

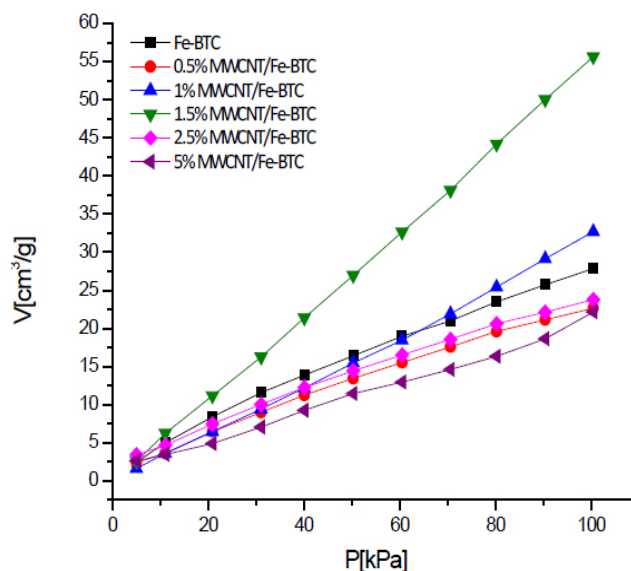


Figura 4. Isoterma de adsorción de CO_2 a 298 K para el FeBTC prístino y de los materiales compositos.

Figure 4. CO_2 adsorption isotherm at 298 K and atmospheric pressure for Fe-BTC pristine and composite materials.

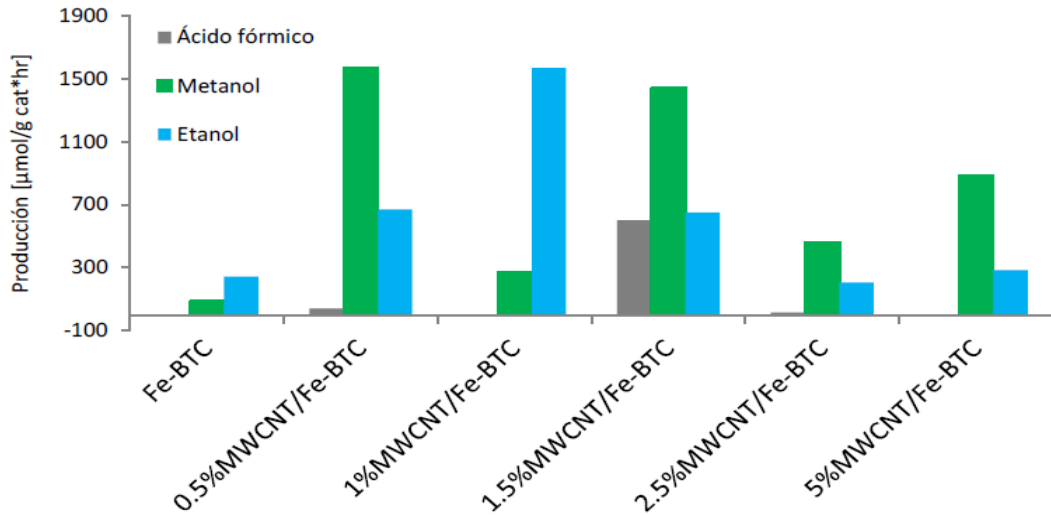
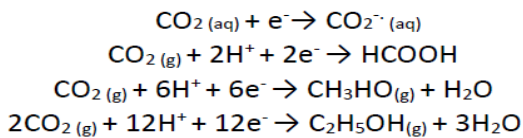


Figura 5. Valores máximos de producción obtenidos para el Fe-BTC y materiales compósitos.

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

La Figura 6 muestra un posible mecanismo para la reacción fotocatalítica de CO₂ utilizando a los materiales compósitos MWCNT/Fe-BTC. Como se observó en los espectros UV-Vis, el Fe-BTC y materiales compósitos puede activarse en la región del visible. Una vez formados los portadores de carga (electrón-hueco), el electrón de la banda de conducción es atrapado por los nanotubos de carbono debido a su elevada capacidad de

aceptar electrones. Esto último permite disminuir la recombinación de los portadores de carga. Una vez adsorbido el CO₂ en los materiales, éste se reduce para posteriormente llevar a cabo la reacción química. Mientras, los huecos llevan a cabo la oxidación del agua a H⁺ y O₂. Los protones, electrones y CO₂ adsorbido, reaccionan para formar al ácido fórmico, etanol y metanol [9].



E₀ vs NHE: -1.9 eV
 E₀ vs NHE: -0.52 eV
 E₀ vs NHE: -0.3 eV
 E₀ vs NHE: -0.33

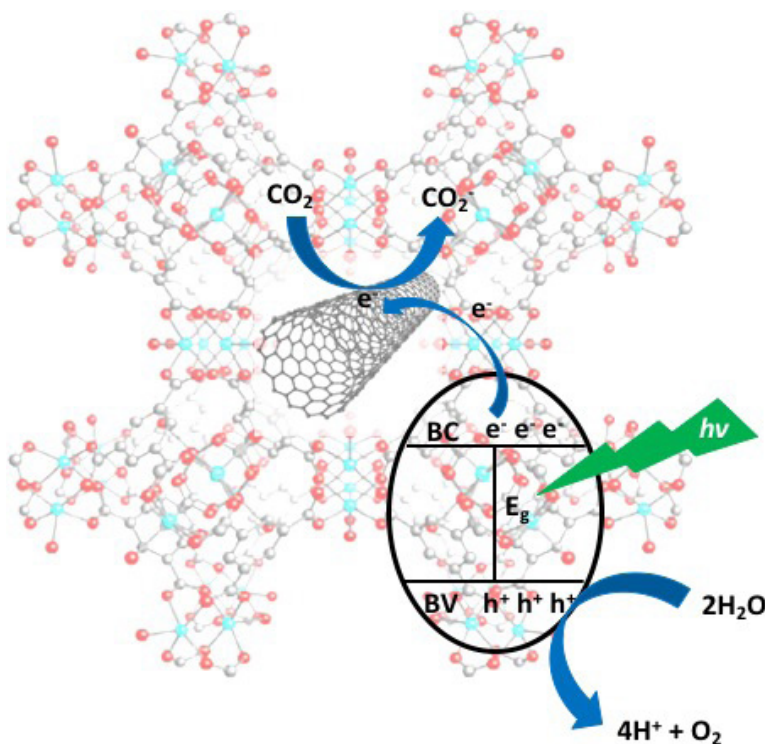


Figura 6. Posible mecanismo para la reducción fotocatalítica del CO₂ en los materiales compósitos MWCNT/MOF.

Figure 6. Possible mechanism for CO₂ photocatalytic reduction in the MWCNT/Fe-BTC composite materials.

4. CONCLUSIONES

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

5. AGRADECIMIENTOS

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

6. BIBLIOGRAFÍA

[1] Schwartz SE. Uncertainty in climate sensitivity: Causes, consequences, challenges. *Energy & Environmental Science* 2008; 1(4): 430-453.

[2] Fujita S, Arai M, Bhalchandra MB. Direct transformation of carbon dioxide to value-added products over heterogeneous catalysts. In: M. B. Bhalchandra and A. Masai, Springer (2014), p. 39-53.

[3] Gomes Silva C, Corma A, García H, Metal-organic frameworks as semiconductors, *J. Mater. Chem.*, 2010; 20: 3141-3156

[4] Wang CC, Zhang YQ, Li J, Wang P. Photocatalytic CO₂ reduction in metal-organic frameworks: A mini review. *J Mol Struct* 2015; 1083:127-136.

[5] Serpone N. Brief introductory remarks on heterogeneous photocatalysis, *Solar Energy Mater. & Solar Cells* 1995; 38:369-375.

[6] Rojas García E., López Medina R., May Lozano M., Hernández Pérez I., Valero M. J., Maubert Franco A. M. Adsorption of Azo-Dye Orange II from Aqueous Solutions Using a Metal-Organic Framework Material: Iron-Benzenetricarboxylate. *Materials* 2014; 7(12): 8037-8057.

[7] Zukał A, Opanasenko M, Rubes M, Nachtigall P, Jagiello J. Adsorption of pentane isomers on metal-organic frameworks Cu-BTC and Fe-BTC. *Catal. Today* 2015; 243:69-75.

[8] Pérez Soreque G. Nanoestructuras de carbono en redes metal-orgánicas para la reducción fotocatalítica de CO₂ a combustibles, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Tesis de Maestría 2018.

[9] Narayanan H, Viswanathan B, Suguna Y. Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide: Issues and Prospects. *Current Catalysis* 2016; 5(2): 79-107.