

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

## Avances recientes en materiales compositos nanocarbon-MOFs y su aplicación en fotocatalisis

E. Rojas-García<sup>1</sup>, A.M. Maubert-Franco<sup>2</sup>, J.M. Barrera-Andrade<sup>3</sup>, E. Albitér<sup>3</sup>, M.A. Valenzuela<sup>3</sup>

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

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

<sup>3</sup> Lab. Catálisis y Materiales, ESIQIE-Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco, 07738, CDMX, México.

\*Corresponding author: erg@xanum.uam.mx

### ABSTRACT

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

### RESUMEN

En este artículo se revisan los avances recientes en el uso de materiales compositos utilizando nanocarbons (óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido, nanotubos de carbono) incorporados en materiales metal-orgánicos (MOFs, por sus siglas en inglés) y su aplicación en reacciones fotocatalíticas como la degradación de contaminantes orgánicos e inorgánicos y la producción de hidrógeno. Las nanoestructuras de carbono, como el GO y CNTs son materiales que presentan excelentes propiedades intrínsecas como elevada conductividad eléctrica y térmica, así como buena estabilidad térmica y química, y alta superficie específica. En general,

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

### 1. INTRODUCCIÓN

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

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

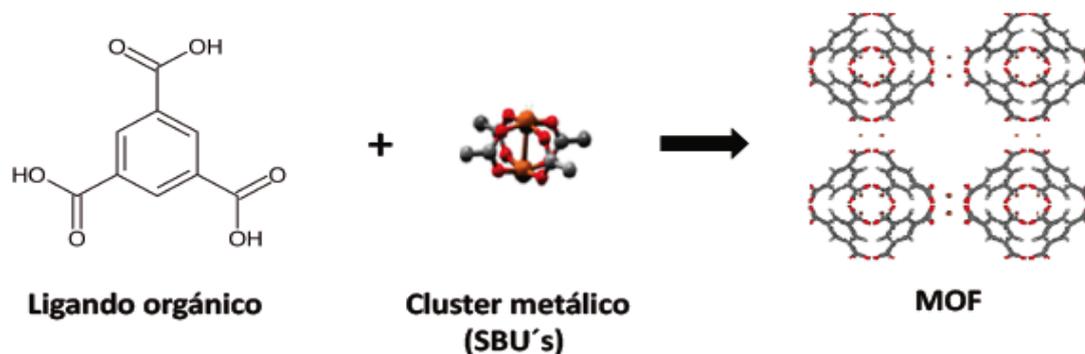


Figura 1. Estructura de un MOF.

Figure 1. MOF structure.

Los MOFs presentan buena estabilidad térmica, que sin problema superan 250°C, ya que el enlace metal-oxígeno le confiere solidez excepcional a la estructura y capacidad de inter-crecimiento. Son capaces de crecer dentro de otras estructuras porosas o albergarlas en sus cavidades, lo que les proporciona versatilidad estructural y de síntesis. Además, se pueden obtener estructuras con posibilidad de diseño del tamaño de poro, presentando áreas específicas extraordinarias superiores a los 7000 m<sup>2</sup>/g. Algunos de estos materiales tienen la capacidad de expandir y retraer sus poros de modo reversible por la interacción con una molécula huésped y de porosidad permanente, llegando a tener más del 90% de su volumen como poros, resultando en estructuras cristalinas de baja densidad [4].

Debido a lo anterior, los MOFs tienen un enorme interés en diferentes aplicaciones tales como: catálisis, almacenamiento y separación de gases, óptica, adsorción de compuestos orgánicos e inorgánicos, biomedicina, sensores, liberación de fármacos y muy recientemente en fotocatalisis [5-9]. Kue y col. [6] demostraron mediante estudios teóricos que los MOFs son semiconductores con una brecha energética (band gap) entre 1 - 5.5 eV. A partir del trabajo de Garcia y col. [7], en donde estudiaron ampliamente las propiedades semiconductoras del MOF-5, dio inicio a su empleo como fotocatalizadores. Es importante señalar que los MOFs presentan un comportamiento fotocatalítico muy inferior a la de los semiconductores inorgánicos tradicionales (e.g. TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdS, etc), debido a la baja eficiencia en la conversión de energía solar a energía química y a la elevada recombinación de los portadores de carga fotogenerados. Además, algunos MOFs son inestables a tratamientos térmicos (>350°C), al vapor de agua o agentes químicos (ácidos, bases, disolventes orgánicos, etc). Por tal motivo, la comunidad científica está buscando nuevas estrategias de síntesis o modificación de los MOFs

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

En la última década, se ha observado un enorme interés en el uso de los MOFs y sus composites en fotocatalisis, lo cual se ha detectado por el incremento exponencial en el número de publicaciones. La versatilidad para cambiar el ligando orgánico en los MOFs permite modificar sus propiedades ópticas con lo cual pueden actuar como fotosensibilizadores en reacciones fotocatalíticas como en la degradación de contaminantes orgánicos e inorgánicos, producción de hidrógeno y en la fotoreducción del CO<sub>2</sub>.

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

## 2. APLICACIONES DE LOS MATERIALES COMPOSITOS NANOCARBON-MOFs

### 2.1 Eliminación fotocatalítica de contaminantes orgánicos e inorgánicos

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

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

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

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

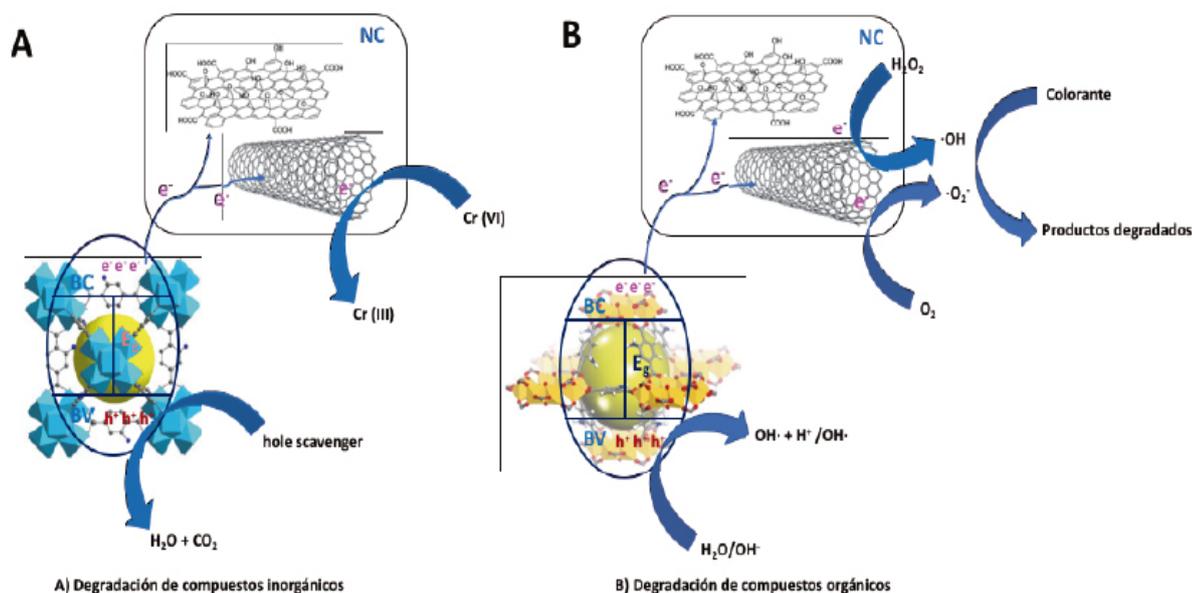
Además, la incorporación de óxido de grafeno a otros materiales (e.g. MOFs, zeolitas, materiales mesoporosos, óxidos metálicos, etc.) ha demostrado una disminución en su brecha energética, así como en la recombinación de los portadores de carga, incrementando la tasa de transferencia de electrones y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

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

El uso de MOFs a base de hierro y titanio como el MIL-88A(Fe) y NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) para la degradación

de colorantes, ha generado muchas expectativas para su empleo con luz solar, ya que son materiales que absorben fotones en la región del visible. La incorporación de nanocarbons permite disminuir ligeramente su brecha energética y la recombinación de los portadores de carga, donde los huecos fotogenerados con fuerte capacidad oxidante podrían oxidar el colorante. Huang y col.[16], mostraron que el RGO actúa como un soporte para la formación de heteroestructuras con el MOF NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti), las cuales incrementan considerablemente la actividad fotocatalítica en la degradación de azul de metileno comparada con el MOF pristino debido al efecto sinérgico entre NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) y RGO, así como a la transferencia de electrones del sistema Ti<sup>3+</sup>-Ti<sup>4+</sup>.

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



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

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

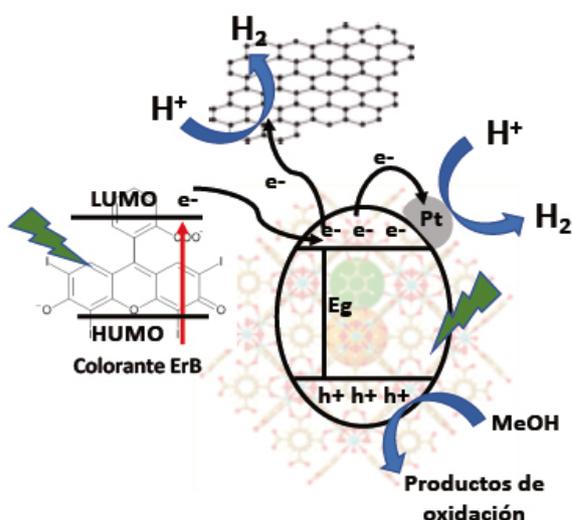
## 2.2 Producción fotocatalítica de hidrógeno

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

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

La reducción fotocatalítica del agua hacia hidrógeno en presencia de agentes donadores de electrones (e.g. contaminantes orgánicos en aguas residuales) bajo luz visible, es un método atractivo para la conversión de energía solar en energía química [17]. Desde el primer trabajo en 1972 sobre la fotólisis del agua, para producir hidrógeno y oxígeno, utilizando TiO<sub>2</sub> [18], se generó un punto de inflexión en la

investigación en fotocatalisis heterogénea utilizando una gran variedad de semiconductores como el ZnO, BiVO<sub>4</sub> y CdS, entre otros [19]. Además, muy recientemente los MOFs se han convertido en una nueva clase de fotocatalizadores con un gran potencial para la generación de hidrógeno y con diferencias significativas a los semiconductores tradicionales. Por ejemplo, los MOFs presentan ligandos orgánicos que pueden comportarse como fotosensibilizadores o antenas que captan los fotones dirigiendo los electrones a los sitios de reacción. Por otro lado, en los MOFs existen diferentes mecanismos de transferencia de carga como el del ligando al metal (LMCT), de ligando a ligando (LLCT), de metal a ligando (MLCT) y de metal a metal (MMCT). Un ejemplo de lo anterior mencionado se ilustra en la Figura 3, en la cual se muestra un mecanismo propuesto para la generación fotocatalítica de hidrógeno en presencia de un compuesto nanocarbon-MOF-Pt utilizando un fotosensibilizador (colorante) y un contaminante orgánico (agua residual).



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

**Figure 3.** Proposed mechanism for the photocatalytic hydrogen production.

Cabe destacar que la mayoría de los MOFs no son capaces de absorber luz visible o carecen de sitios catalíticamente activos para la producción de hidrógeno [20]. Fortuitamente, el MOF UiO-66 (Zn) se ha investigado extensivamente mostrando una elevada fotoactividad y estabilidad para la generación de el H<sub>2</sub> bajo irradiación UV. [21]. Sin embargo, la actividad fotocatalítica mostrada por MOF UiO-66, se logró por la adición de nanopartículas de Pt, como un co-catalizador y en presencia de un sensibilizador (i.e. colorante) y un agente de sacrificio [22].

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

del RGO en una sola cara de los octaedros del UiO-66-NH<sub>2</sub> (RDGO/U6N) y 3) interacción del RGO en las multicaras de los octaedros del UiO-66-NH<sub>2</sub> (RGO-WU6N). Todos los materiales se evaluaron en la producción fotocatalítica de H<sub>2</sub> en presencia de metanol y aminas como agentes de sacrificio, y eritrosin B y rodamina B como sensibilizadores bajo luz visible. Los patrones de difracción de rayos-X de los tres compositos mostraron el patrón característico de cristales octaédricos UiO-66-NH<sub>2</sub>, indicando que la incorporación del RGO no modifica la estructura del MOF. Los estudios de fluorescencia en los compositos mostraron una mejor separación de los portadores de carga fotogenerados debido a la interacción cercana con el RGO. Sin embargo, el material RGOWU6N sintetizado por el método 3 con 50% de RGO exhibe la actividad fotocatalítica más elevada debido a que todas las caras de los octaedros del UiO-66-NH<sub>2</sub> estuvieron cubiertas por el RGO. Además, este material mostró después de cuatro ciclos de reacción una buena reproducibilidad y estabilidad. Mientras, Shi y col. [24] mostraron que la incorporación del MOF Cu-BTC en el sistema fotocatalítico ZnO/GO por interacción electrostática mejora la producción de hidrógeno. Además, los análisis de resonancia de spin electrónico detectaron la presencia de radicales libres (H·) en el sistema fotocatalítico y demostraron que el MOF Cu-BTC podría estabilizar e incrementar el tiempo de vida de los radicales libres (H·) incrementando la recombinación de estos para formar la molécula de hidrógeno.

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

Los compositos nanocarbon-MOFs representan una alternativa con respecto a los semiconductores tradicionales utilizados en fotocatalisis, debido a su versatilidad en la modificación de sus propiedades estructurales, ópticas, morfológicas, etc., que inciden favorablemente sobre sus propiedades fotocatalíticas. Sin embargo, dado que los MOFs, a pesar de que se comportan como semiconductores, tienen una capacidad limitada para absorber luz visible o para generar portadores de carga, es necesario desarrollar nuevos materiales compositos que contengan otro semiconductor o metal. Estos compuestos pueden permitir la formación o separación eficiente de un número mayor de portadores de carga, mejorar la capacidad de absorción de luz o simplemente actuar como un cocatalizador, como el Pt en la producción de H<sub>2</sub>.

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

## CONCLUSIONES

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

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

## BIBLIOGRAFÍA

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