

COMPUESTOS DE MOFS CON COBRE Y ÓXIDO DE GRAFENO PARA LA EFICIENTE HIDROGENACIÓN TÉRMICA DE CO₂

A. López-Pontanilla, A. Borrás, Ana M. López-Periago, C. Domingo

Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB), Campus UAB, 08193, Bellaterra, España
alopez5@icmab.es

Resumen: El aumento de los niveles atmosféricos de CO₂ ha impulsado el desarrollo de sistemas catalíticos sostenibles para su conversión en compuestos de valor añadido. En este trabajo se diseñaron aerogeles compuestos de cobre combinando estructuras metal-orgánicas (MOFs) y óxido de grafeno (GO) para la hidrogenación térmica de CO₂ a metanol. Se sintetizaron tres MOFs estructuralmente distintos—UiO-66, ZIF-8 y FeBTC— y se modificaron con cobre mediante mezcla física con nanopartículas de CuO o impregnación con formiato de cobre(II). Estos MOFs se incorporaron en aerogeles de GO mediante moldeo con CO₂ supercrítico, obteniendo compuestos porosos jerárquicos. Los materiales se caracterizaron mediante XRD, FTIR, sorción de N₂, TGA, microscopía electrónica e ICP-MS. Los ensayos catalíticos evidenciaron que los materiales desarrollados presentan elevadas productividades y selectividades superiores al 90 % hacia metanol, destacando el sistema (CuO@ZIF-8)@GO. Estos resultados confirman el potencial de estos compuestos como catalizadores sostenibles para la valorización de CO₂.

Palabras clave: hidrogenación de CO₂, materiales híbridos porosos, CO₂ supercrítico, MOFs, óxido de grafeno.

1. INTRODUCCIÓN.

La creciente concentración de dióxido de carbono (CO₂) en la atmósfera constituye uno de los principales retos medioambientales y energéticos del siglo XXI. Las emisiones derivadas del uso intensivo de combustibles fósiles contribuyen de manera significativa al cambio climático, lo que exige el desarrollo de estrategias tecnológicas que permitan reducir, reutilizar y valorizar este gas de efecto invernadero. En este contexto, la hidrogenación de CO₂ a metanol (MeOH) representa una alternativa de gran interés, ya que el MeOH es una molécula plataforma con aplicaciones como vector energético, materia prima para la industria química y combustible limpio, favoreciendo así una transición hacia una economía baja en carbono [1].

El desarrollo de catalizadores eficientes y sostenibles es un aspecto clave para avanzar en esta línea. Los sistemas tradicionales, como los basados en CuZnO/Al₂O₃, han mostrado limitaciones en cuanto a estabilidad, selectividad y condiciones de operación, lo que ha impulsado la investigación de nuevos materiales [1,2]. Entre ellos destacan las estructuras metal-orgánicas (*metal-organic frameworks*, MOFs), materiales híbridos altamente porosos que combinan versatilidad estructural, elevada área superficial y la posibilidad de incorporar especies metálicas activas [3]. Asimismo, los aerogeles de óxido de grafeno (GO) ofrecen una matriz ligera, conductora y con gran accesibilidad a sitios activos, actuando como soporte idóneo para el diseño de compuestos híbridos [4].

En este trabajo se ha explorado la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de materiales híbridos compuestos por MOFs (UiO-66, ZIF-8 y FeBTC), especies de cobre y aerogeles de GO. Como aspecto diferencial, se ha empleado CO₂ supercrítico

(scCO₂) como medio de síntesis, reduciendo el uso de disolventes orgánicos convencionales y alineando el proceso con los principios de la química verde. Esta metodología permite integrar de forma eficiente las distintas fases, favoreciendo la dispersión metálica y preservando la estabilidad textural de los compuestos [4]. La correlación entre estructura, composición y rendimiento catalítico obtenida a partir de los sistemas estudiados aporta información valiosa para el diseño racional de materiales avanzados orientados a la valorización del CO₂ y al desarrollo de tecnologías energéticas sostenibles.

2. PARTE EXPERIMENTAL.

2.1. Síntesis de MOFs e incorporación de cobre.

Se sintetizaron tres MOFs representativos: UiO-66, ZIF-8 y FeBTC, empleando metodologías descritas en la literatura. Para el UiO-66, se utilizó ZrOCl₂·8H₂O y ácido tereftálico en DMF, en presencia de HCl y anhídrido acético, seguido de lavado y secado [4]. La obtención de ZIF-8 se realizó a partir de acetilacetato de cinc hidratado y 2-metilimidazol en acetato de etilo bajo condiciones de scCO₂ [5], mientras que el FeBTC se preparó mediante la reacción de Fe(NO₃)₃·9H₂O y ácido trimésico en dioxano, también en atmósfera de scCO₂ [6].

La incorporación de cobre se efectuó mediante dos estrategias: mezcla física de nanopartículas (NPs) de CuO con UiO-66 o ZIF-8, ajustando la relación molar MOF:CuO a 1:1, e impregnación de FeBTC con formiato de cobre(II) (Cu(for)₂). Para este último, 100 mg de Cu(for)₂·xH₂O se disolvieron en 100 mL de MeOH, adicionando 200 mg de FeBTC y permitiendo la difusión de la sal en los poros del material.

2.2. Integración de los MOFs con cobre en aerogeles de GO.

Previa a la incorporación de las partículas Cu–MOF en los soportes de GO, se prepararon dispersiones de GO en etanol y acetato de etilo mediante sucesivos intercambios de disolvente a partir de suspensiones acuosas de GO, hasta obtener concentraciones de 4–5 mg mL⁻¹.

Para la formación de los compuestos Cu–MOF@GO se fijó una relación másica GO:(Cu–MOF) en torno a 1:5. Los sistemas basados en UiO-66 y FeBTC se sintetizaron mediante un enfoque *ex situ*, homogenizando las partículas Cu–MOF con la dispersión de GO (en acetato de etilo para las de CuO@UiO-66, y en etanol para las de Cu(for)₂@FeBTC) antes del tratamiento con scCO₂ (40 °C, 200 bar, 48 h), obteniéndose el aerogel de GO (Figura 1). En contraste, el compuesto (CuO@ZIF-8)@GO se obtuvo *in situ*, homogeneizando acetilacetato de cinc hidratado (40,5 mg), 2-metilimidazol (48,6 mg) y NPs de CuO (35,0 mg) en 3 mL de dispersión de GO en acetato de etilo, seguido igualmente del conformado del aerogel bajo scCO₂.

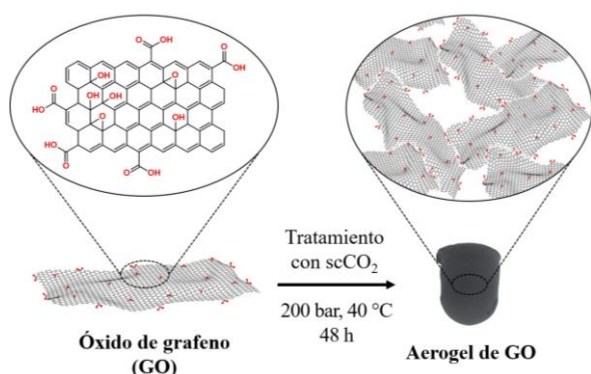


Figura 1. Representación esquemática de la formación de un aerogel de óxido de grafeno.

2.3. Caracterización.

La caracterización estructural de los materiales se realizó mediante difracción de rayos X en polvo (XRD) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR). Las propiedades texturales —área superficial, S_a ; volumen total de poro, V_p ; y volumen de microporo, V_{mp} — se determinaron a partir de isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C, aplicando los métodos BET, BJH y t-plot, respectivamente. La estabilidad térmica se evaluó por análisis termogravimétrico (TGA) en atmósfera de O₂. La morfología y el tamaño de partícula se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM). Finalmente, el contenido metálico en las muestras de FeBTC se cuantificó por ICP-MS.

2.4. Pruebas catalíticas.

Las pruebas catalíticas se realizaron tras la reducción previa de las muestras en flujo continuo de H₂: a 300 °C para compuestos con CuO y a 180 °C para los que contenían Cu(for)₂. La reacción de hidrogenación de CO₂ se llevó a cabo empleando una mezcla H₂:CO₂ (relación molar 3:1) en un rango de 180–280 °C. Los productos se

cuantificaron por cromatografía de gases con detectores FID y TCD, evaluándose el rendimiento espacio-tiempo de MeOH (STY_{MeOH}) y la selectividad hacia este compuesto (S_{MeOH}).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. Caracterización de los compuestos de UiO-66.

El difractograma del UiO-66 (Figura 2a) confirmó la correcta síntesis del MOF, mostrando picos característicos en $2\theta = 7,4^\circ$, $8,5^\circ$ y $12,0^\circ$, en concordancia con el patrón simulado. En el compuesto CuO@UiO-66 se mantuvieron las señales del MOF junto con reflexiones adicionales atribuibles a las NPs de CuO, lo que verificó su incorporación. El material (CuO@UiO-66)@GO conservó dichas señales, sin observarse picos adicionales asociados al GO debido a su carácter amorfo y baja proporción en el compuesto ($\approx 17\%$ en peso). Los espectros ATR-FTIR evidenciaron que la estructura molecular del MOF se preservó tras la incorporación de CuO, manteniéndose las bandas típicas de los grupos carboxilato del ligando tereftalato (1577 y 1388 cm⁻¹) y las vibraciones asociadas al clúster de Zr (657 cm⁻¹). Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ confirmaron la microporosidad del UiO-66 y revelaron una notable reducción del área superficial y volumen poroso en presencia de CuO (Tabla 1), atribuida al bloqueo parcial de los poros y a la naturaleza no porosa de las NPs. La integración en aerogeles de GO introdujo porosidad meso/macroporosa, reflejada en un bucle de histéresis H3. Los análisis TGA permitieron estimar que el compuesto CuO@UiO-66 contenía un 46, 37 y 17 % en peso de CuO, UiO-66 y GO, respectivamente, valores próximos a los teóricos. Finalmente, las micrografías SEM y TEM mostraron NPs de UiO-66 inferiores a 50 nm, sobre las cuales las NPs de CuO aparecieron distribuidas y, en el caso del compuesto ternario, dispersas sobre las láminas de GO.

Tabla 1. Propiedades texturales de los compuestos sintetizados.

| Compuesto | S_a (m ² g ⁻¹) | V_p (cm ³ g ⁻¹) | V_{mp} (cm ³ g ⁻¹) |
|----------------------------------|--|---|--|
| UiO-66 | 940 | 1.52 | 0.36 |
| CuO@UiO-66 | 308 | 0.91 | 0.08 |
| (CuO@UiO-66)@GO | 168 | 1.00 | 0.03 |
| ZIF-8 | 1030 | 0.02 | 0.59 |
| CuO@ZIF-8 | 303 | 0.15 | 0.15 |
| (CuO@ZIF-8)@GO | 245 | 0.27 | 0.10 |
| FeBTC | 570 | 0.18 | 0.29 |
| Cu(for) ₂ @FeBTC | 426 | 0.15 | 0.19 |
| (Cu(for) ₂ @FeBTC)@GO | 316 | 0.37 | 0.14 |

3.2. Caracterización de los compuestos de ZIF-8.

El difractograma del ZIF-8 (Figura 2b) mostró picos característicos en $2\theta = 7,4^\circ$, $10,3^\circ$, $12,7^\circ$ y $18,0^\circ$, coincidiendo con el patrón simulado y confirmando la correcta síntesis. En el compuesto CuO@ZIF-8 aparecieron adicionalmente reflexiones asociadas a las NPs de CuO, mientras que en el (CuO@ZIF-8)@GO, además de las señales previas, se detectaron picos

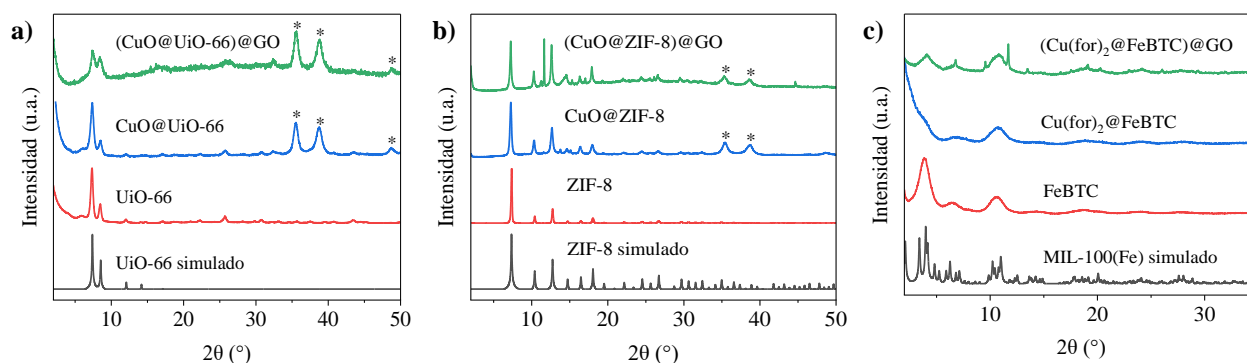


Figura 2. Difractogramas de rayos X de los compuestos sintetizados. En negro, el MOF puro simulado; en rojo, el MOF puro sintetizado; en azul, el MOF con la especie de cobre; en verde, el MOF con cobre soportado en el aerogel de óxido de grafeno. **a)** Compuestos de UiO-66; **b)** Compuestos de ZIF-8; **c)** Compuestos de FeBTC. Los asteriscos (*) señalan las reflexiones características de las nanopartículas de CuO.

adicionales en torno a $2\theta = 11,7^\circ$, $11,3^\circ$ y $17,1^\circ$, posiblemente vinculados a una fase de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ formada durante la síntesis *in situ*. Los espectros ATR-FTIR del ZIF-8 y el CuO@ZIF-8 mostraron bandas características del anillo imidazólico (1457 , 1309 , 1146 , 759 y 694 cm^{-1}), manteniéndose inalteradas tras la incorporación del CuO. Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 confirmaron la naturaleza microporosa del ZIF-8 y evidenciaron una disminución en el área superficial y volumen poroso (Tabla 1) del CuO@ZIF-8 , atribuida a la incorporación de las NPs al sistema. En el compuesto ternario, la aparición de un bucle de histéresis H3 reflejó la contribución mesoporosa del aerogel de GO. Los análisis TGA permitieron estimar una composición aproximada de 47, 36 y 17 % en peso de CuO, ZIF-8 y GO, respectivamente, en el compuesto CuO@ZIF-8 , en buena concordancia con los valores teóricos. Las imágenes SEM mostraron partículas de ZIF-8 bien definidas de 100–200 nm, cuya morfología se mantuvo en el CuO@ZIF-8 . En el compuesto ternario, las partículas se observaron distribuidas sobre las láminas de GO, junto con pequeños aglomerados de CuO. Las micrografías TEM confirmaron la presencia de NPs de CuO como zonas oscuras, integradas en agregados de CuO@ZIF-8 depositados en la matriz de GO.

3.3. Caracterización de los compuestos de FeBTC.

El difractograma del FeBTC (Figura 2c) mostró picos anchos en $2\theta = 3,9^\circ$, $6,5^\circ$ y $10,7^\circ$, en concordancia con la naturaleza semiamorfa del material y la correspondiente fase cristalina (MIL-100(Fe)). En el compuesto $\text{Cu}(\text{for})_2\text{@FeBTC}$ no se observaron señales de $\text{Cu}(\text{for})_2$ cristalino, lo que indica una incorporación exitosa del precursor de cobre en los poros. El patrón XRD del compuesto $(\text{Cu}(\text{for})_2\text{@FeBTC})\text{@GO}$ mantuvo la estructura del FeBTC, confirmando su estabilidad tras el procesamiento en scCO_2 . Los espectros ATR-FTIR del FeBTC y del FeBTC impregnado mostraron bandas asociadas a las vibraciones de los grupos carboxilato del ligando trimesato (1624 , 1558 , 1446 y 1376 cm^{-1}), sin cambios significativos tras la incorporación de cobre. Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 revelaron un carácter micro/mesoporoso, con una reducción de las propiedades texturales (Tabla 1) en el $\text{Cu}(\text{for})_2\text{@FeBTC}$, reflejando la ocupación de los poros por las especies de cobre. En el compuesto ternario se observó además un

bucle de histéresis H3, atribuible a la porosidad del aerogel de GO. Los análisis ICP-MS confirmaron la presencia de Cu y Fe en proporciones estables tras la incorporación en el aerogel (relación molar Fe:Cu de 2,6:1). Las micrografías SEM evidenciaron partículas de morfología similar en el FeBTC y el $\text{Cu}(\text{for})_2\text{@FeBTC}$, sin señales de cristales externos de cobre. En el compuesto ternario, estas partículas se encontraron distribuidas sobre las láminas de GO, asegurando la adecuada integración del MOF en la matriz del aerogel.

3.4. Efectividad en la reacción de hidrogenación de CO_2 .

Los materiales sintetizados fueron evaluados como catalizadores en la hidrogenación de CO_2 a MeOH tras un pretratamiento reductor que generó especies activas Cu^0/Cu^+ . En general, el aumento de la temperatura de reacción favoreció el STY_{MeOH} , aunque la S_{MeOH} tendió a disminuir por encima de 240°C debido a reacciones competitivas (Figura 3).

En el caso del UiO-66, el compuesto CuO@UiO-66 alcanzó un máximo STY_{MeOH} de $121 \text{ mg}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ a 280°C , manteniendo una selectividad prácticamente completa. El compuesto $(\text{CuO@UiO-66})\text{@GO}$ mostró un comportamiento similar, con una S_{MeOH} elevada en todo el rango de temperaturas, aunque con menor rendimiento absoluto.

En el caso del FeBTC, los compuestos $\text{Cu}(\text{for})_2\text{@FeBTC}$ y $(\text{Cu}(\text{for})_2\text{@FeBTC})\text{@GO}$ alcanzaron rendimientos máximos de 153 y $109 \text{ mg}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ a 280°C , respectivamente. En ambos casos se observó una pérdida de selectividad a temperaturas superiores a 240°C .

Por último, los sistemas basados en ZIF-8 presentaron resultados contrastados. El CuO@ZIF-8 mostró baja actividad (STY_{MeOH} máximo de $\sim 33 \text{ mg}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) y una fuerte caída de selectividad a partir de 240°C . En cambio, la integración en aerogeles de GO supuso una mejora notable: el compuesto $(\text{CuO@ZIF-8})\text{@GO}$ alcanzó un STY_{MeOH} de $155 \text{ mg}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ a 280°C y mantuvo una S_{MeOH} por encima del 90 %. Estos valores, los más altos de todos los sistemas estudiados (Tabla 2), confirman el papel decisivo del soporte de GO en la mejora del desempeño catalítico. Entre las hipótesis que podrían explicar este comportamiento se encuentran la

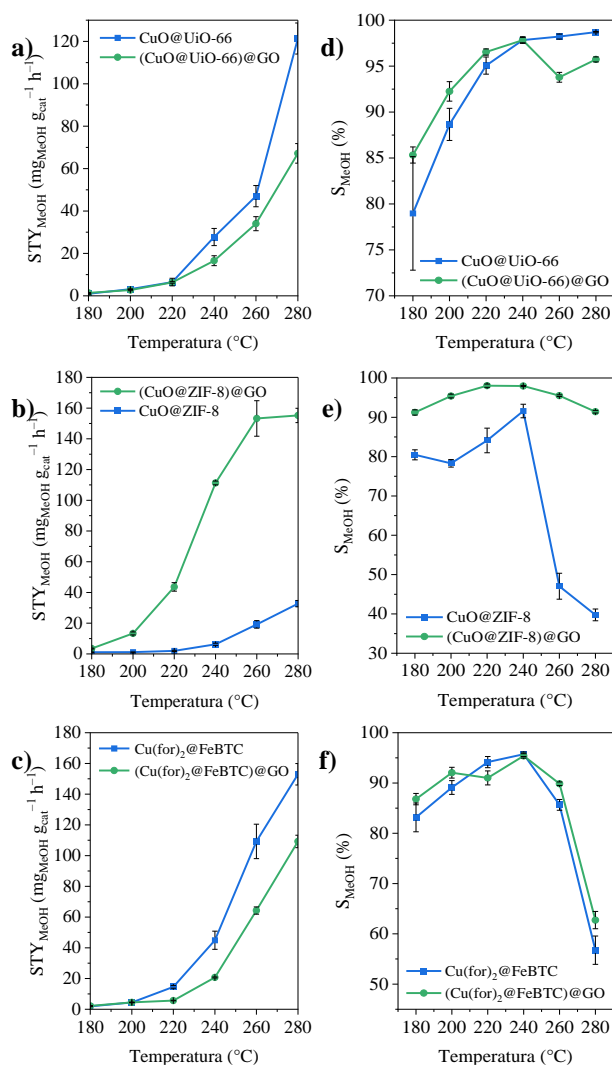


Figura 3. Rendimiento espacio-tiempo de metanol (a–c) y selectividad a metanol (d–f) obtenidos para los diferentes compuestos en función de la temperatura de reacción a 10 bar. Todas las muestras corresponden a su forma reducida. (a, d) compuestos de UiO-66, (b, e) de ZIF-8, y (c, f) de FeBTC.

compatibilidad hidrofóbica entre el ZIF-8 y el GO reducido, la elevada capacidad de adsorción de CO₂ del sistema y la mejora en la dispersión de las especies de Cu.

Tabla 2. Datos catalíticos (a 280 °C y 10 bar) obtenidos a partir de los compuestos sintetizados.

| Compuesto ^a | STY_{MeOH} ($mg_{MeOH} g_{cat}^{-1} h^{-1}$) | S_{MeOH} (%) |
|----------------------------------|---|-------------------|
| CuO@UiO-66 | 121 ± 7 | 99 ± 1 |
| (CuO@UiO-66)@GO | 67 ± 5 | 96 ± 1 |
| CuO@ZIF-8 | 33 ± 2 | 40 ± 2 |
| (CuO@ZIF-8)@GO | 155 ± 5 | 91 ± 1 |
| Cu(for) ₂ @FeBTC | 153 ± 7 | 57 ± 3 |
| (Cu(for) ₂ @FeBTC)@GO | 109 ± 4 | 63 ± 2 |

^aTodos los compuestos se refieren a su forma reducida, tras someterse a un tratamiento de reducción en H₂ a 300 °C (para los compuestos basados en UiO-66 y ZIF-8) o a 180 °C (para los compuestos basados en FeBTC).

En el conjunto de todos los materiales estudiados, se puede concluir que 280 °C fue la temperatura óptima para el rendimiento catalítico en términos de STY_{MeOH} . Sin

embargo, en la mayoría de los casos, operar a esta temperatura fue perjudicial para mantener una elevada S_{MeOH} . En la Tabla 2 se presenta un resumen comparativo del rendimiento catalítico de todos los compuestos a 280 °C. Al comparar estos valores con los del catalizador industrial de referencia, compuesto por NPs de Cu/ZnO [2], se evidencia que todos los compuestos sintetizados superan al sistema comercial. Esto pone de relieve la notable actividad catalítica de los materiales desarrollados en este trabajo.

4. CONCLUSIONES.

Se han sintetizado y caracterizado con éxito compuestos de Cu–MOF y sus derivados soportados en aerogels de GO mediante un enfoque versátil basado en scCO₂. La caracterización confirmó la preservación estructural de los MOFs tras la incorporación de cobre y su integración en la matriz de GO, así como la distribución homogénea de las fases activas.

En las pruebas catalíticas, todos los sistemas superaron en actividad al catalizador comercial Cu/ZnO, destacando el compuesto (CuO@ZIF-8)@GO, que alcanzó los mejores valores de rendimiento y selectividad hacia MeOH. Estos resultados se atribuyen a sinergias entre la fase activa y el aerogel de GO, relacionadas con la compatibilidad hidrofóbica, la elevada adsorción de CO₂ y la mejora en la dispersión del cobre. Si bien aún quedan parámetros por explorar y optimizar, los resultados obtenidos ponen de manifiesto el potencial de estos materiales como catalizadores eficientes y sostenibles para la valorización de CO₂ en productos de alto valor añadido.

5. REFERENCIAS.

- [1] Sun, Y., Lin, Z., Peng, S. H., Sage, V. & Sun, Z. "A Critical Perspective on CO₂ Conversions into Chemicals and Fuels", *J. Nanosci. Nanotechnol.* 19, 3097–3109 (2019).
- [2] Rosado, A. *et al.* "Multifunctionalized zirconium-based MOF as a novel support for dispersed copper: application in CO₂ adsorption and catalytic conversion", *J. Mater. Chem. A* 12, 21758–21771 (2024).
- [3] Yang, D. & Gates, B. C. "Catalysis by Metal Organic Frameworks: Perspective and Suggestions for Future Research", *ACS Catal.* 9, 1779–1798 (2019).
- [4] Borrás, A. *et al.* "Meso/microporous MOF@graphene oxide composite aerogels prepared by generic supercritical CO₂ technology", *Microporous Mesoporous Mater.* 335, 111825 (2022).
- [5] López-Domínguez, P. *et al.* "Supercritical CO₂ for the synthesis of nanometric ZIF-8 and loading with hyperbranched aminopolymers. Applications in CO₂ capture", *J. CO₂ Util.* 18, 147–155 (2017).
- [6] Kubovics, M. *et al.* "Fully supercritical CO₂ preparation of a nanostructured MOF composite with application in cutaneous drug delivery", *J. Supercrit. Fluids* 178, 105379 (2021).