



UNIVERSIDAD NACIONAL  
*de* MAR DEL PLATA  
.....

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

“Estudio de las propiedades fotocatalíticas de  
armazones metal-orgánicos basados en *clusters*  
metálicos de tipo  $\text{Zn}_4\text{O}$  o  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4$ ”

Tesis para optar al título académico de:  
Doctor en Ciencias Químicas

Autor: Lic. Nicolás Artemio Rodríguez

Directora: Dra. María Alejandra Grela

Codirector: Dr. Rodrigo Parra



*„Wer sieht in die Zukunft?  
Darum freie Bahn für jede Richtung (...)"*

*"¿Quién ve el futuro?  
Que haya rumbos libres para todo tipo de investigación (...)"*

*Ludwig Eduard Boltzmann  
(Vorlesungen über Gastheorie / Clases sobre teoría de gases)*



## AGRADECIMIENTOS

---

Si hay un concepto que cualquier persona que se inicia en el *arte* de la investigación debiera aprender (y que espero haber aprendido), es la importancia del trabajo en equipo. Es claro que hoy en día hay muchísimas personas e instituciones involucradas detrás de los grandes descubrimientos que se premian y celebran, más allá de las dos o tres personas que se hallan al frente de dichos reconocimientos. Del mismo modo, la presente tesis doctoral no es el fruto del trabajo aislado de quién suscribe, sino que es la combinación de diferentes contribuciones que he tenido el privilegio y el placer de condensar en este manuscrito.

Por esa razón, agradezco a los organismos que proveyeron los medios materiales para la ejecución de los proyectos de investigación realizados en el marco de la presente tesis:

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), por financiar mi trabajo doctoral.

A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica por, junto al CONICET, otorgar los fondos necesarios para contar con los insumos requeridos para la realización del trabajo experimental.

A la Fundación Bunge y Born y a la Sociedad Max Planck, los cuales me otorgaron financiamiento para realizar parte de las investigaciones vertidas en este libro en el Instituto Max Planck de Coloides e Interfaces, en Potsdam, Alemania.

Finalmente, dirijo mi agradecimiento a la Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP), institución de la cual obtuve mi título de Licenciado en Química, y que me ha brindado el lugar de trabajo para llevar adelante la labor vertida en este manuscrito. En la UNMdP me he formado no sólo profesionalmente, sino también personalmente, al calor del contacto con grandes personas, algunas de las cuales mencionaré puntualmente a continuación. Junto con la UNMdP, va también mi agradecimiento a la Educación Pública de nuestro país en un sentido más amplio, sin la cual jamás podría haber llegado a la instancia de la escritura de esta tesis.

Durante los años en los cuales esta tesis fue desarrollada, me he nutrido de los aportes de quienes, en diferentes roles, han supervisado mi labor. Por esa razón, agradezco profundamente a mi directora, la Dra. María Alejandra Grela, por su dedicación y por otorgarme libertades en la realización de esta tesis, sin dejar de supervisar nuestro trabajo. Considero que ese equilibrio, que no es sencillo de alcanzar, ha fortalecido enormemente mi formación en estos años. Estoy agradecido también a mi codirector, el Dr. Rodrigo Parra, quien se ha preocupado mucho por mi formación profesional desde antes de

terminar mis estudios de grado. Merece reconocimiento también la supervisión que he recibido del Dr. Enrique San Román en el trabajo realizado en la Universidad de Buenos Aires y de la Dra. Dariya Dontsova, del Instituto Max Planck de Coloides e Interfaces.

Por otra parte, mis compañeros de laboratorio me han ayudado mucho con sus discusiones y su amistad. Por esa razón agradezco a Matías Aguirre por los interesantes intercambios que hemos tenido y a Alfonso Pepe, por ser un buen amigo y compañero de trabajo en la labor docente. Destaco también a Aleksandr Savateiev, quien me ha ayudado enormemente a adaptarme al trabajo en el Instituto de Coloides e Interfaces y que siempre estuvo predispuesto a responder mis frecuentes (y en su mayoría *cuasi*-triviales) dudas. Finalmente, agradezco a Mariano Curti por las innumerables ocasiones en la que hemos discutido cuestiones referidas a la docencia y la investigación. Algunas de esas discusiones se ven reflejadas en diversas partes de la presente tesis.

Para finalizar, no podría terminar sin agradecer a las personas cuya compañía, apoyo y afecto en diferentes etapas de mi vida ha posibilitado que llegue a las instancias necesarias para permitir que este manuscrito haya sido escrito.

A mis padres y hermanos, cuyo cariño incondicional me ha dado la confianza para asumir diversos desafíos personales y académicos. Voy a estar siempre agradecido también por los enormes esfuerzos que mis padres han realizado (varias veces en épocas de severa dificultad económica) para fomentar mis gustos e intereses educativos.

A mis amigos, a los que conozco desde la secundaria, como a aquellos que he encontrado en mi recorrido universitario. Les agradezco su compañía y la calidad de su trato para conmigo todo este tiempo.

A mi novia, Agostina. Por ser la catalizadora de una miríada de discusiones por las cuales se me han abierto perspectivas e intereses que han estado muchos años escondidas a mi vista. Y, más que nada, por su amor y cariño, los cuales son pilares fundamentales de mi andar.

## ABSTRACT

---

Metal-Organic Frameworks (*MOF*) are a new and promising class of hybrid materials. Although their applications in the adsorption and sensing of gases, drug delivery and catalysis have been deeply studied, there are comparatively few (reported) studies in their use as photocatalysts. The present work is focused on the optic and photocatalytic properties of two representative types of *MOFs*: MOF-5 and MIL-125 (altogether with its derivative, MIL-125-NH<sub>2</sub>).

MOF-5 has been characterized previously, but many doubts have arisen regarding their optical properties. Aside, it is known to be susceptible to hydrolysis under atmospheric moisture, but the reaction products have not been completely described. In this work, MOF-5 hydrolysis products are characterized and used to understand the role of the organic ligand in the excitation of these materials. This material is then employed for the photocatalytic oxidation of a free radical and the efficiency of the process is used to scrutinize previous reports. It is found that MOF-5 leads to two hydrolysis products depending on the time of water exposure (called MOF-5W and MOF-5H, which is made of MOF-5W and zinc terephthalate dihydrate –ZTDH–). The analysis of the optical properties of the solids reinforces the notion that MOF-5 excitation is governed by a ligand to ligand charge transfer. Finally, it is found that the photocatalytic activity of pure MOF-5 (in contrast to previous reports, which used impure forms of the material) is similar to old reports in the literature, and that MOF-5H presents a higher activity than their constitutive materials. This suggests the existence of a synergistic effect between MOF-5W and ZTDH in MOF-5H.

A modified synthesis procedure to obtain MIL-125 is developed. The influence of the solvent-mixture pH in the morphology of the material is then analyzed. It is found that particle morphology is significantly influenced by the ratio between triethylamine (TEA) and terephthalic acid in the reaction mixture. The use of two equivalents of TEA leads to the smallest particle size. Particle morphology plays an important role on the photocatalytic activity of the materials towards the degradation of Rhodamine B as smaller particles degrades the dye faster. This behavior is mainly ascribed to the higher adsorption of Rhodamine B by the samples with the smaller particles.

Finally, a simple strategy for the synthesis of a composite between MIL-125-NH<sub>2</sub> and a carbon nitride (potassium polyheptazinimide, PHIK) is proposed. It is found that the pores of the *MOF* allow interstitial potassium ions to migrate from PHIK. For that reason, a composite is obtained by simply mixing both solids in water. The composite made of 50% in weight of each material presented the higher activity for the photo-oxidation of Rhodamine B. Electronic paramagnetic resonance studies in conditions of electron accumulation show that the migration of electrons from MIL-125-NH<sub>2</sub> to PHIK is responsible for the synergistic effect.

## RESUMEN

---

Los armazones metal-orgánicos (*MOF*, por su sigla en inglés) son una clase nueva y prometedora de materiales híbridos. Aunque han sido ampliamente usados en la adsorción y el censado de gases, la administración controlada de fármacos y en catálisis, el trabajo realizado en estudiar sus propiedades fotocatalíticas es comparativamente pequeño. El presente trabajo se enfoca en las propiedades ópticas y fotocatalíticas de dos tipos representativos de *MOFs*: MOF-5 y MIL-125 (junto con su derivado, el MIL-125-NH<sub>2</sub>).

El MOF-5 ha sido caracterizado anteriormente, pero se han hecho muchas observaciones a las propiedades ópticas reportadas. Además, se conoce que el MOF-5 es susceptible a hidrolizarse en presencia de la humedad ambiente, pero sus productos no han sido descriptos completamente. En este trabajo, los productos de hidrólisis del MOF-5 son caracterizados y usados para entender el rol del ligando orgánico en la excitación de estos materiales. Luego, el MOF-5 es empleado en la oxidación fotocatalítica de un radical libre. La eficiencia del proceso es usada para analizar reportes previos. Se encontró que el MOF-5 da lugar a dos productos, dependiendo del tiempo de exposición al agua (que se han denominado como MOF-5W y MOF-5H, estando este último constituido por MOF-5W y tereftalato de zinc dihidrato -TZDH-). El análisis de las propiedades ópticas de los sólidos refuerza la noción de que la excitación del MOF-5 es gobernada por una transferencia de carga ligando-ligando. Finalmente, se halló que la actividad fotocatalítica del MOF-5 (al contrario de reportes previos, en los que se usan formas impuras del material) es semejante a los reportes anteriores, y que el MOF-5H presenta una mayor actividad que los materiales que lo constituyen. Esto sugiere la existencia de un efecto sinérgico entre el MOF-5W y el TZDH en el MOF-5H.



Se desarrolló una estrategia de síntesis modificada para la obtención del MIL-125. Se analizó, entonces, la influencia del pH de la mezcla de solventes en la morfología del material. Se encontró que la morfología de los sólidos es influida enormemente por la relación de trietilamina (TEA) y ácido tereftálico en la mezcla de reacción. El uso de dos equivalentes de TEA dio lugar a la obtención de las partículas más pequeñas. La morfología de las partículas juega un rol importante en la actividad fotocatalítica de degradación de Rhodamina B, ya que las partículas más pequeñas degradan el colorante más rápido. Este comportamiento es adjudicado principalmente a que las partículas pequeñas son capaces de absorber una mayor cantidad de Rhodamina B.

Finalmente, se propuso una estrategia simple para la síntesis de un material compuesto entre MIL-125-NH<sub>2</sub> y un nitruro de carbono (poliheptazinimida de potasio, o P<sub>HIK</sub>). Se halló que los poros del *MOF* permiten migrar a los iones potasio intersticiales migrar desde la P<sub>HIK</sub>. Por esa razón, se pudo obtener un material compuesto simplemente mezclando ambos sólidos en agua. El material compuesto constituido por un 50% de cada material presentó la mayor actividad para la foto-oxidación de Rhodamina B. A partir de estudios de resonancia paramagnética electrónica, en condiciones de acumulación de electrones, se determinó que la migración de electrones desde el MIL-125-NH<sub>2</sub> al P<sub>HIK</sub> es la responsable del efecto sinérgico.



# ÍNDICE

---

Agradecimientos .....	III
Abstract.....	V
Resumen .....	VI
Sobre el uso de anglicismos o acrónimos en inglés.....	XI
<b>Parte I: Introducción .....</b>	<b>1</b>
Capítulo 1. Contexto general .....	3
1.1    Propiedades de los Armazones metal-orgánicos ( <i>MOFs</i> ). .....	3
1.2    Fotocatálisis: Motivación y fundamentos. ....	6
1.3    Objetivos del presente trabajo. ....	8
1.4    Estructura de la tesis.....	10
Capítulo 2. Fundamentos teóricos. ....	13
2.1.    ¿Qué es un semiconductor? .....	13
2.2.    Tipos de semiconductores: Directos e indirectos.....	16
2.3.    Potenciales de bandas.....	17
2.4.    Tipos de heteroestructuras.....	19
Capítulo 3. Materiales y métodos. ....	23
3.1.    Difracción de Rayos-X. ....	23
3.2.    Espectroscopías vibracionales. ....	24
3.3.    Espectroscopía UV-Visible.....	26
3.4.    Medidas de fotoluminiscencia.....	28
3.5.    Resonancia paramagnética electrónica (RPE). ....	28
3.6.    Dispersión dinámica de la luz: Medidas de potencial $\zeta$ .....	31
3.7.    Microscopía de barrido electrónico. ....	31
3.8.    Análisis termogravimétricos.....	32
3.9.    Análisis de Mott-Schottky.....	33
3.10.    Modelado molecular.....	33
<b>Parte II: MOF-5 .....</b>	<b>35</b>
Capítulo 4. MOF-5: Síntesis, estabilidad y propiedades fotocatalíticas. ....	37
4.1.    Estructura y estrategias de síntesis .....	37
4.2.    Propiedades ópticas y primeras aplicaciones en fotocatalisis.....	38
4.3.    Pureza del MOF-5 y sus verdaderas propiedades ópticas .....	39
4.4.    Efecto del agua en el MOF-5.....	41
Capítulo 5. MOF-5: Estudio de su hidrólisis y las consecuencias en las propiedades ópticas y fotocatalíticas.....	45

5.1.	Preparación de las muestras.....	45
5.2.	Análisis de los difractogramas de Rayos-X.....	46
5.3.	Análisis de los espectros vibracionales (Raman - FTIR).....	49
5.4.	Propiedades ópticas.....	52
5.5.	Modelado de la absorción.....	54
5.6.	Análisis de la fotoluminiscencia .....	59
5.7.	Actividad Fotocatalítica .....	64
5.8.	Conclusiones.....	68
<b>Parte III: Armazones metal-orgánicos de base Titanio .....</b>		<b>71</b>
Capítulo 6. Armazones metal-orgánicos de base titanio: Estrategias de síntesis y su uso en materiales compuestos. ....		73
6.1.	Obtención del MIL-125 y sus derivados. ....	73
6.2.	Uso de MIL-125 y MIL-125-NH <sub>2</sub> en aplicaciones fotocatalíticas.....	75
6.3.	nitruros de carbono y preparación de <i>compositos</i> .....	76
Capítulo 7. <i>MOFs</i> de base Ti: Efecto del agregado de TEA en la síntesis del MIL-125 en sus propiedades fotocatalíticas.....		79
7.1	Síntesis de las muestras de MIL-125. ....	79
7.2	Caracterización de las muestras .....	80
7.3	Actividad fotocatalítica de las muestras.....	87
7.4	Conclusiones.....	91
Capítulo 8. Preparación de un <i>composito</i> de MIL-125-NH <sub>2</sub> /PHIK para fotocatálisis. ....		93
8.1.	Preparación de las muestras.....	93
8.2.	Caracterización y estudio de la formación de los <i>compositos</i> .....	94
8.3.	Actividad fotocatalítica del <i>composito</i> y los sólidos puros. ....	100
8.4.	Estructura de bandas y elucidación del destino de los portadores de carga en el <i>composito</i> . ....	103
8.5.	Mecanismo propuesto para el aumento en la velocidad de fotodegradación de la Rhodamina B. ....	107
8.6.	Conclusiones.....	109
<b>Parte IV: Conclusiones generales y anexos.....</b>		<b>113</b>
Conclusiones generales.....		115
Referencias.....		117
Anexos.....		131
Capítulo 5. ....		131
Capítulo 7. ....		136
Índice de figuras y tablas.....		139

## SOBRE EL USO DE ANGLICISMOS O ACRÓNIMOS EN INGLÉS.

---

En cualquier documento escrito en español, es deseable utilizar anglicismos sólo en los casos que sean estrictamente necesarios. Por ejemplo, algunos términos han pasado a formar parte del uso cotidiano del español, y no encuentran equivalentes precisos (o prácticos) en nuestro idioma, como muchas palabras generadas en el área de la informática. Por esa razón, palabras como *software*, *jean* o *hobby* son anglicismos aceptados por la Real Academia Española.

Análogamente, como la gran mayoría de los documentos científicos se encuentran escritos en inglés, es usual que en la cotidianeidad del trabajo de investigación se utilicen anglicismos. Por ello no es de extrañar que exista el inconveniente de que, en ocasiones, no se cuente con traducciones precisas o ampliamente aceptadas para términos acuñados en inglés al intentar redactar un texto científico en español.

Se ha intentado emplear términos en español toda vez que ha sido posible. Sin embargo, se podrá encontrar algunos términos en inglés (y resaltados en letra itálica, como en el caso de las palabras *cluster* o *bandgap*) para simplificar tanto la escritura como la lectura de este trabajo.



# PARTE I: INTRODUCCIÓN





## CAPÍTULO 1. CONTEXTO GENERAL

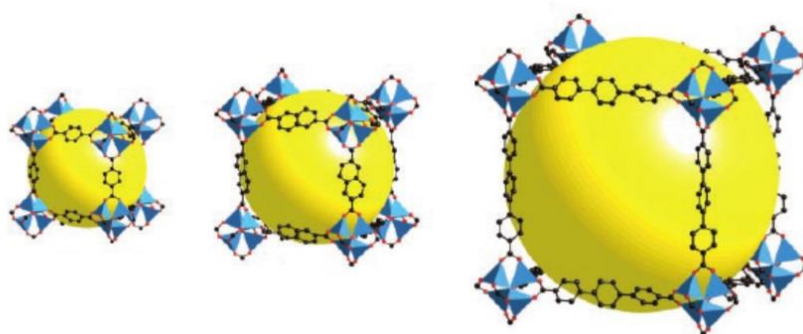
---

### 1.1 PROPIEDADES DE LOS ARMAZONES METAL-ORGÁNICOS (*MOFs*).

Los armazones metal-orgánicos son un tipo de material híbrido constituido por iones metálicos o *clusters* de óxidos metálicos unidos entre sí por especies orgánicas (ver Figura 1.1). Suelen ser denominados con el acrónimo inglés *MOF* (*Metal-Organic Framework*). Estos *MOFs* han atraído una gran atención en los últimos años debido a la gran potencialidad que tienen, tanto por sus propiedades intrínsecas (por ejemplo, su gran área superficial), como la posibilidad de “ajustar” o “controlar” sus propiedades, modificando los precursores o las condiciones de síntesis<sup>1-3</sup>.

Los armazones metal-orgánicos presentan una distribución de poros muy variada. En general, los poros definidos en las estructuras cristalinas de estos materiales pueden ir desde 3 o 4 Å hasta las pocas decenas de ångström. Por ejemplo, Eddaoudi *et al.*<sup>4</sup> prepararon una serie de *MOFs* con poros entre 3.8 y 28.8 Å. Esta porosidad los vuelve muy interesantes en aplicaciones relacionadas con el almacenamiento y la separación de gases<sup>5-9</sup> y más recientemente para la construcción

---

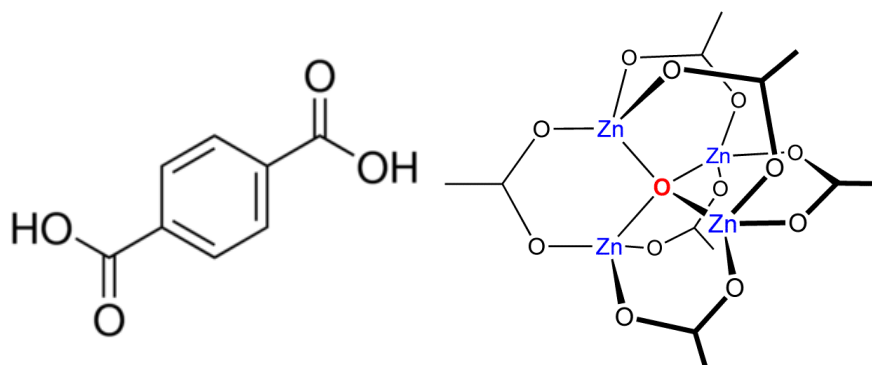


**Figura 1.1** Estructura de varios *MOFs* isoreticulares, en los cuáles el *cluster* metálico es el mismo ( $\text{Zn}_4\text{O}$ , dónde cada átomo de zinc es un tetraedro celeste), mientras que los ligandos bidentados cambian en tamaño. Figura tomada del trabajo de Eddaoudi *et al.*<sup>4</sup>

de membranas porosas como filtros para seleccionar el tamaño de nanopartículas de oro<sup>10</sup>.

La versatilidad de los *MOFs* viene dada principalmente por la posibilidad de controlar o alterar lo que se denominan como unidades de construcción secundarias o *SBU* (*Secondary Building Units*). Las *SBU*s son las moléculas orgánicas y los *clusters* o iones metálicos que conforman el armazón metal-orgánico (ver los *SBU*s del MOF-5 en la Figura 1.2). Esta unidad de análisis permite enfocarse en la geometría de estos *SBU*s y en los posibles enlaces que pueden formar. Así, *SBU*s con geometrías parecidas tendrían que formar *MOFs* isoreticulares, es decir, de la misma forma. Yaghi y colaboradores fueron los primeros en usar esta nomenclatura<sup>11</sup> luego de probar que la síntesis de *MOFs* isoreticulares es posible. En dicho trabajo<sup>4</sup>, sintetizan una serie de armazones metal-orgánicos de estructura cúbica. El *cluster* metálico es siempre el mismo, un tetraedro de  $Zn_4O$  que es rodeado octaédricamente por seis moléculas orgánicas por la coordinación de los grupos carboxilato. Las especies orgánicas son “bidentadas” y se usa una serie de compuestos con esa característica, empezando por el ácido tereftálico (1,4-benzenodicarboxílico) y terminando en ácido trifenil-4,4'-dicarboxílico. Todos los materiales obtenidos presentan la misma topología y la longitud de la *SBU* orgánica determina el tamaño de los poros (ver Figura 1.1).

Otro ejemplo de *MOFs* isoreticulares, relevante para esta tesis, es la obtención de derivados del MIL-125, un armazón metal-orgánico de base titanio\*. El ligando que une los *clusters*



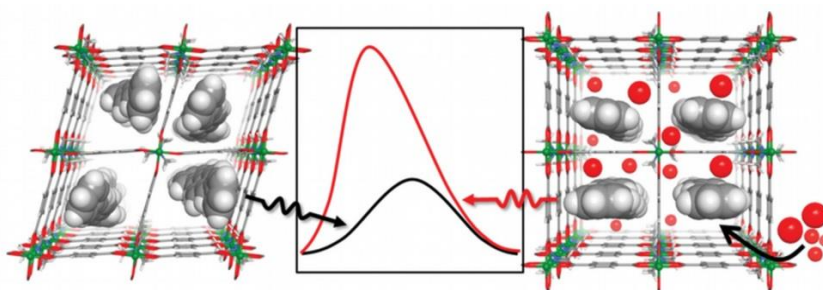
**Figura 1.2** Estructura del ácido tereftálico (izquierda) y de un *cluster* de  $Zn_4O$  (átomos de zinc en azul y de oxígeno en rojo) coordinado por grupos carboxilato (derecha).

\* En el capítulo 6 se discute más detalladamente su estructura y propiedades.

metálicos es el ácido tereftálico, lo cual (como se discutirá más adelante) hace que el *MOF* no absorba luz en la región visible del espectro electromagnético. Al utilizar ácido aminotereftálico en la síntesis de este material se obtiene un *MOF* isorecticular, el MIL-125-NH<sub>2</sub>, que presenta la misma geometría (lo cual se ve reflejado en el patrón de Rayos-X), pero una absorción corrida a la región visible del espectro.

Esta probada versatilidad vuelve muy atractivos a los *MOFs*, en contraposición a su equivalente inorgánico, las zeolitas<sup>5</sup>. Sin embargo, la afirmación de que se puede “diseñar” completamente la estructura de un *MOF* antes de sintetizarlo es fuente de continua discusión<sup>12-14</sup>. No obstante, es usual y razonable destacar la capacidad de introducir cambios en los armazones metal-orgánicos en vistas a mejorar determinadas propiedades<sup>13</sup>.

La porosidad de los *MOFs* los vuelve también útiles para la administración controlada de fármacos (en inglés, *drug delivery*) la cual puede ser mejorada a partir del ajuste del tamaño de los poros o de los grupos funcionales en las *SBU* orgánicas para lograr mayores cargas de la especie a transportar<sup>15,16</sup>. Otra aplicación importante de estos materiales es el censado de gases u otras moléculas huésped mediante el análisis de los cambios en la fotoluminiscencia de los armazones metal-orgánicos<sup>17,18</sup>. En dichas aplicaciones, la interacción entre el huésped y el *MOF* produce cambios físicos (el huésped puede volver rígida la estructura de algunos *MOFs* flexibles, Figura 1.3) o químicos (como la formación de excíplejos) que se ven reflejados en los espectros de emisión fotoluminiscente.



**Figura 1.3** Transformación estructural de un *MOF* y el cambio producido en el espectro fotoluminiscente debido al efecto de impedimento estérico generado por la adsorción de un gas. Figura tomada del trabajo de Lin *et al.*<sup>18</sup>

La fotoluminiscencia de los *MOFs* tiene diferentes orígenes. En general, se reconoce que la excitación de los *MOFs* dan lugar a la emisión de luz mediante procesos de transferencia de carga ligando-metal (TCLM), metal-ligando (TCML) o ligando-ligando (TCLL)<sup>19,20</sup>. Como se verá, la fotoluminiscencia de los *MOFs* también permite obtener información sobre las características de estos materiales<sup>21,22</sup>. En este trabajo se analizará la fotoluminiscencia del MOF-5, cuyo mecanismo de excitación ha sido y es todavía objeto de discusión (ver Capítulo 4). Sin embargo, buena parte de los trabajos sobre *MOFs* fotoluminiscentes se realiza en materiales de iones lantánidos, gobernados en buena medida por transferencias de carga ligando-metal<sup>20</sup>.

## 1.2 FOTOCATÁLISIS: MOTIVACIÓN Y FUNDAMENTOS.

No es ajeno a la comunidad científica que la demanda energética de la humanidad ha crecido exorbitantemente desde la revolución industrial. Es ampliamente aceptado que el uso masivo de fuentes no renovables de energía (principalmente carbón, petróleo y gas) es una de las principales causas del cambio climático global que está ocurriendo en estos días, producto de los elevados niveles de emisión de gases de efecto invernadero<sup>23,24</sup>.

Por esta razón, se ha llevado y se lleva a cabo una enorme tarea de concientización del problema asociado al uso de estas fuentes de energía. Durante varios años, la gran mayoría de los países, y especialmente aquellos con las mayores emisiones de gases de efecto invernadero, han entablado duras negociaciones para poder llegar a un acuerdo que fije topes en la emisión de estos gases. En ese contexto, en noviembre de 2016 entró en vigencia el acuerdo de París<sup>25</sup>. Los términos del tratado no aseguran evitar el incremento de la temperatura global a menos de 2°C respecto de los valores preindustriales y no posee fuerza de ley como para asegurar que los países firmantes cumplan el acuerdo. Sin embargo, el acuerdo se muestra como un paso importante para intentar asegurar que en el mediano o largo plazo se logre producir energía de forma “neutra” a nivel mundial.<sup>26,27</sup> La reciente decisión de los EEUU de dar de baja su firma en el acuerdo<sup>28</sup>, pone de manifiesto que un gran trabajo político es necesario para cumplir las metas que amortiguarían el impacto de la actividad humana en el ambiente, al menos en

lo referido al cambio climático producido por el calentamiento global.

Estas problemáticas políticas dan cuerpo a la motivación de la comunidad científica de desarrollar nuevas tecnologías para el uso de fuentes renovables y sustentables de energía que sean cada vez más accesibles, baratas y eficientes. Generalmente, se reconoce que el trabajo de Fujishima y Honda sobre la producción de  $H_2$  y  $O_2$  a partir de irradiar suspensiones de  $TiO_2$  en 1972<sup>29</sup> y las crisis del petróleo de los años '70<sup>30,31</sup> motivaron una gran cantidad de estudios en el área de la fotocatalisis heterogénea que en las últimas décadas ha vuelto a ganar impulso<sup>32,33</sup>. La posibilidad de utilizar la energía solar para producir combustibles, electricidad o remover contaminantes convierte al estudio y desarrollo de nuevos fotocatalizadores en un área de mucho interés dentro de los diferentes esfuerzos que se realizan para aprovechar fuentes renovables de energía, como indica el gran número de trabajos publicados en el área<sup>34,35</sup>.

Antes de proseguir en la explicación del contexto en el que se enmarca este trabajo, es pertinente hacer una breve explicación de qué es la fotocatalisis heterogénea y en qué aspectos se abordarán estudios de dicha índole en lo sucesivo. Como sugiere el nombre, la fotocatalisis es el proceso por el cual se favorecen reacciones que, por cuestiones cinéticas o termodinámicas, no se llevan a cabo a una velocidad medible a menos que incida radiación electromagnética en presencia de un catalizador<sup>36†</sup>. La fotocatalisis heterogénea es aquella en la que se encuentran presentes al menos dos fases. En esos casos, los fotocatalizadores suelen ser sólidos y la reacción deseada ocurre en fase líquida o gaseosa. Para poder entender los tipos de reacciones que estos fotocatalizadores pueden dar lugar, es necesario analizar su estructura electrónica. Esto permite comprender como la energía proveniente de la radiación incidente es aprovechada para dar lugar a reacciones químicas, y será explicado con detalle en el capítulo 2.

Las aplicaciones de la fotocatalisis son muy variadas. Entre ellas, la generación de hidrógeno y oxígeno a partir de agua, conocida como *water splitting*<sup>37-40</sup>, y la reducción de  $CO_2$ <sup>41</sup> son

<sup>†</sup> Es relevante señalar que algunos autores distinguen entre fotocatalisis y fotosíntesis según si el proceso que se favorece es exergónico o endergónico, respectivamente<sup>158</sup>.

procesos muy estudiados. Estos procesos permitirían obtener combustibles o compuestos de carbono de alto valor agregado, como alcanos pequeños, aunque es usual (en reacciones de reducción de  $\text{CO}_2$ ) el análisis de la formación de ácido fórmico, que es una de las primeras especies estables que se produce en el proceso.

Es usual también el estudio de la degradación de especies inorgánicas muy oxidantes como  $\text{Cr(VI)}$ <sup>42,43</sup>, colorantes<sup>44,45</sup> u otros compuestos orgánicos<sup>46</sup> que pueden encontrarse en diversos efluentes industriales. En estos casos, los fotocatalizadores permiten aprovechar la luz solar para eliminar contaminantes, con lo cual se cumple un doble objetivo de usar fuentes sustentables de energía para reducir el impacto ambiental de ciertas actividades industriales.

Muchos semiconductores han sido estudiados para ser empleados como fotocatalizadores. Como ya se mencionó, es frecuentemente señalado el trabajo de Honda y Fukushima sobre la generación de hidrógeno utilizando  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador como punto de inicio del gran interés en el estudio de las características de estos compuestos. Recientemente, perovskitas<sup>47</sup>, nitruros de carbono<sup>48</sup> o grafenos<sup>49</sup> han sido analizados como fotocatalizadores prometedores.

En particular, los armazones metal-orgánicos también han empezado a estudiarse para estas aplicaciones, con varios reportes sobre su capacidad de dar lugar a la generación de hidrógeno<sup>50,51</sup>, la reducción de dióxido de carbono<sup>52</sup>, la degradación de colorantes<sup>53,54</sup> o la reducción de especies activas de cromo<sup>55,56</sup>. Sin embargo, el uso de los *MOFs* como fotocatalizadores es incipiente y existen en la bibliografía problemas no resueltos sobre la interpretación o caracterización de las propiedades de algunos de ellos, como se comentará y discutirá más adelante.

### 1.3 OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO.

La presente tesis tiene por objetivo general comprender las propiedades semiconductoras de los *MOFs* como catalizadores de procesos rédox fotoinducidos. Dicho de otra manera, se busca *contribuir* a responder una pregunta cuya formulación es bastante más sencilla que su respuesta: ¿Pueden los *MOFs* ser utilizados en aplicaciones fotocatalíticas en medios condensados?

Para ese fin, se abordarán los siguientes problemas particulares: Se estudiará el MOF-5, para el cual su actividad como semiconductor ha sido objeto de reciente debate. La elección de este material se basa en su ubicuidad: al ser uno de los primeros *MOF* sintetizados, ha sido objeto de numerosos estudios en aplicaciones muy diversas. Sin embargo, este material, de base zinc, presenta características que no han sido completamente comprendidas, pese al gran interés que ha despertado. Entre ellas se destaca las discusiones sobre el mecanismo de excitación y la identificación de los productos de hidrólisis del MOF-5 al exponerse al agua o la humedad ambiente<sup>‡</sup>. Así, en esta tesis se analizará no solamente la actividad fotocatalítica del MOF-5 sino también de la de sus productos de hidrólisis. Se discutirá la interpretación de la actividad fotocatalítica del MOF-5 (y de sus derivados) y la relación con el mecanismo de excitación de estos materiales. Por esa razón, también se estudiarán las propiedades ópticas de estos materiales y como de estas se desprende información sobre los mecanismos de excitación involucrados.

En segundo lugar, se presentan *MOFs* de base titanio, el MIL-125 (que presenta el mismo ligando que el MOF-5, el ácido tereftálico) y el MIL-125-NH<sub>2</sub> (cuyo ligando es el ácido aminotereftálico). Estos materiales, de desarrollo más reciente, son interesantes porque al ser de base titanio son, en general, más estables que sus contrapartes de zinc. Se analizará de qué manera cambia la actividad fotocatalítica de estos materiales en función de diferentes “modificaciones morfológicas” que se pueden introducir. En el caso del MIL-125, se estudiará como la morfología del material influye en su actividad fotocatalítica. Por otra parte, el MIL-125-NH<sub>2</sub> será empleado para estudiar un método general para mejorar el rendimiento fotocatalítico de los materiales: La preparación de materiales compuestos o *compositos*.

Así, el hincapié de esta tesis está en cómo la actividad de estos *MOFs* cambia con diferentes modificaciones morfológicas. En el caso del MOF-5, estas son involuntarias, dado el carácter lábil de las uniones Zn-O. Sin embargo, identificar la actividad de cada especie formada durante la hidrólisis permite aclarar algunas consideraciones erróneas o vagas existentes en la

<sup>‡</sup> En el capítulo 4 se analiza detalladamente el estado del arte sobre las propiedades más relevantes del *MOF*5 (para los fines de este trabajo).

bibliografía. Para el MIL-125 (y el MIL-125-NH<sub>2</sub>), se analizarán dos estrategias: controlar su morfología, en función del pH de la mezcla de reacción o preparar un material compuesto (*composito*) para obtener un material más eficiente en la fotodegradación de compuestos orgánicos gracias al transporte de los portadores de carga entre las especies que lo componen.

Se prestará, entonces, mucha atención a las síntesis involucradas, y en especial a las consecuencias que las diferentes estrategias que se pueden utilizar tienen sobre el producto obtenido (comparando las técnicas utilizadas con aquellas reportadas en la bibliografía).

#### 1.4 ESTRUCTURA DE LA TESIS

El presente trabajo se estructura en dos grandes partes: El análisis del MOF-5 y sus productos de hidrólisis (Parte II) y el estudio de fotocatalizadores basados en MIL-125 o su derivado MIL-125-NH<sub>2</sub> (Parte III).

Previo a eso, el capítulo 2 explica los fundamentos teóricos necesarios para comprender las discusiones posteriores. La descripción teórica expuesta busca ser breve y concisa, para facilitar la lectura. Por esa razón, se mencionará en cada caso fuentes bibliográficas que desarrollan con mayor profundidad los conceptos analizados. El capítulo 3 resume las técnicas empleadas y algunas de las condiciones experimentales utilizadas en el desarrollo de este trabajo.

El capítulo 4, perteneciente a la parte II, introduce el estado del arte respecto de las propiedades ópticas y fotocatalíticas del MOF-5 y sus productos de hidrólisis. En el siguiente capítulo se presentan los resultados obtenidos del estudio detallado de estos compuestos.

El capítulo 6 introduce la parte III presentando al MIL-125 y sus derivados y discutiendo su uso en aplicaciones fotocatalíticas. Entre dichas aplicaciones se analiza la formación de materiales compuestos o *compositos* y se introduce brevemente las propiedades y aplicaciones de los nitruros de carbono, que serán empleados para preparar el material compuesto. En el capítulo 7 se analiza la actividad fotocatalítica de muestras de MIL-125 de diferente cristalinidad y morfología. En el capítulo 8 se estudian las propiedades fotocatalíticas de un *composito* de MIL-125-NH<sub>2</sub> con un nitruro de carbono, la poliheptazinimida de potasio (PHIK).



Por último, la parte IV presenta las principales conclusiones de este trabajo, junto a las referencias utilizadas y los anexos mencionados a lo largo de la tesis.

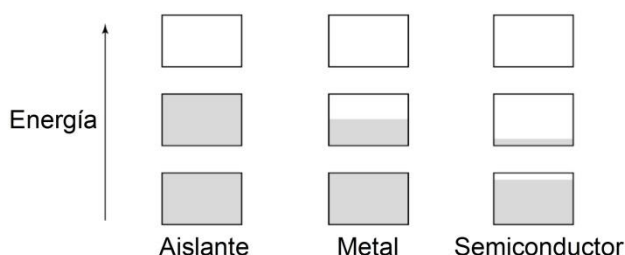


## CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

### 2.1. ¿QUÉ ES UN SEMICONDUCTOR?

En fotocátalisis heterogénea es usual la utilización de sólidos semiconductores\*. Estos pueden diferenciarse de los conductores o aislantes en función de dos criterios, relacionados entre sí. El criterio de la conductividad eléctrica diferencia estas tres especies en función de la movilidad y/o la concentración de los portadores de carga, como los electrones, en dichos sólidos. El criterio de la densidad de estados diferencia estos compuestos en función de la distribución electrónica de estas especies.

A diferencia de las moléculas, en los sólidos la repetición periódica del arreglo que conforma la celda unidad define una estructura de bandas de energía (ver Figura 2.1). Los sólidos conductores presentan una banda de energía que no está completamente llena, lo que permite una gran movilidad a los electrones que ocupan dicha banda. Semiconductores y aislantes presentan una banda completa (banda de valencia) y otra vacía (banda de conducción) y una zona de energía “vacía” intermedia denominada *bandgap*, término inglés para designar al “espacio entre bandas” que se forma. Esta distribución de los electrones en las bandas hace que no tengan tanta movilidad, como si lo tienen el caso de encontrarse en un nivel parcialmente lleno.



**Figura 2.1** Esquema de ocupación electrónica de las bandas permitidas para un aislante, un metal y un semiconductor. Tomado del libro de Charles Kittel<sup>57</sup>.

\* Otros materiales pueden ser usados como fotocatalizadores, como en el caso de los metales, dando lugar a la fotocátalisis plasmónica<sup>159</sup>. También es usual la deposición de metales en materiales semiconductores para aumentar la actividad fotocatalítica de estos últimos<sup>160</sup>.

Semiconductores y aislantes se diferencian en el tamaño del *bandgap*. El criterio de demarcación es más o menos arbitrario, pero se puede considerar aislante a aquella especie cuyo *bandgap* sea superior a 4 eV. La “diferencia conceptual” entre un aislante y un semiconductor es que, en este último, al no ser tan grande el *bandgap*, algunos electrones son promovidos térmicamente desde la banda de valencia a la de conducción, lo cual provee de una ligera conductividad a estos “semiconductores”. Cuanto mayor sea el *bandgap*, menor es la concentración de portadores de carga libres en el semiconductor, lo que lo acerca cada vez más al comportamiento de un aislante (si se mantiene la temperatura constante)<sup>57</sup>.

Los semiconductores no pueden absorber luz a menos que la energía de los fotones incidentes sea igual o superior al *bandgap* del material. Cuando esto ocurre, se produce una separación de cargas en el semiconductor, en la que se promueven electrones de la banda de valencia a la de conducción. Por otra parte, en la banda de valencia queda un “hueco”, una pseudo-especie con carga positiva. Estos electrones y huecos tienen propiedades redox (son reductores y oxidantes, respectivamente). Así, la absorción de luz por parte de un semiconductor lo convierte en una especie mucho más oxidante y reductora a la vez. (Esto mismo ocurre con otras especies, especialmente con colorantes, que son usados en ocasiones como agentes sensibilizadores<sup>58</sup>.)

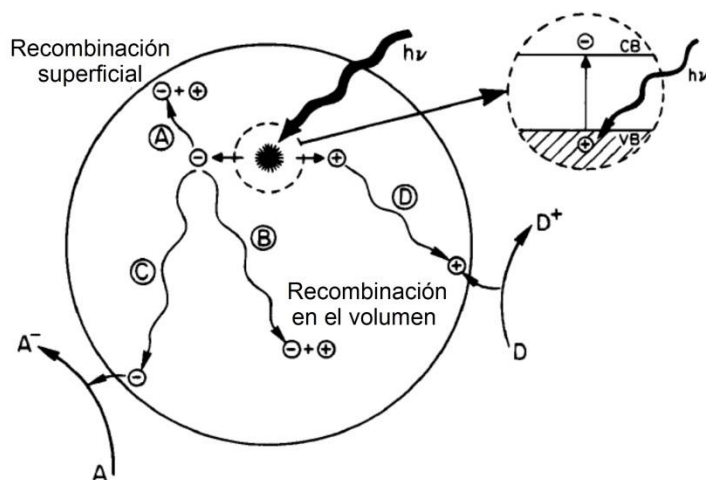
Por dicha razón, una característica muy importante en el uso de semiconductores como fotocatalizadores, es el tamaño del *bandgap*. Si este es lo suficientemente grande, los portadores de carga seguramente sean muy reactivos, pero sólo una pequeña porción del espectro visible podrá ser aprovechada. Es por eso que la determinación del *bandgap* es un paso importante en la caracterización de estos materiales, como se describirá en la sección 2.2.

Por otra parte, como los procesos involucrados en fotocatálisis heterogénea son reacciones redox, es necesario, entre otras cosas, que los portadores de carga generados tengan el potencial adecuado para la reacción que busca llevarse a cabo. Por ejemplo, en el proceso de *water-splitting* el potencial electroquímico de electrones fotogenerados debe ser más negativo que el potencial de reducción del agua para dar lugar a la formación de hidrógeno. Para conocer dichos potenciales es

necesario determinar el potencial de las bandas de conducción y de valencia, como se detallará en la sección 2.3.

Las propiedades morfológicas del material (tamaño de partícula, de cristalito, dopado del material, etc.) influyen también en el destino de los portadores de carga fotogenerados. Para estimar o cuantificar estos efectos, aparece el concepto de rendimiento cuántico, que es el cociente entre la velocidad de la reacción estudiada y el flujo de fotones absorbidos por unidad de tiempo. El valor de dicho rendimiento cuántico depende de que tan proclives son los electrones y huecos a recombinarse (ya sea por caminos radiativos o no radiativos). La recombinación requiere el encuentro de huecos y electrones los cuales se forman usualmente el seno de la partícula del sólido y necesitan llegar a la superficie para poder participar en procesos redox. Durante la migración de estos portadores de carga, pueden ocurrir otros procesos que inhiben a los mismos de dar lugar a las reacciones buscadas<sup>59</sup>, como se esquematiza en la Figura 2.2. Es decir, además de la termodinámica de los portadores de carga para dar lugar las reacciones deseadas, es necesario considerar los procesos de recombinación que pueden inhibir el proceso de interés.

Algunos procesos fotocatalíticos involucran colorantes que, al excitarse por la absorción de luz, inyectan electrones en la banda de conducción del semiconductor, dando lugar a un radical catión. En dichos casos, la recombinación es denominada *retrotransferencia electrónica*, ya que en dicho



**Figura 2.2** Esquema de la excitación de un semiconductor, indicando posibles vías de desactivación. Figura tomada del trabajo de Linsebigler *et al*<sup>59</sup>.

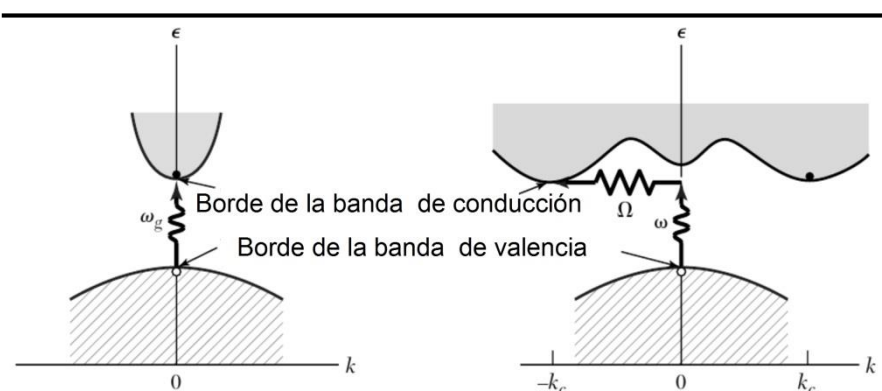
proceso los electrones en el semiconductor se vuelven a transferir al radical catión formado. En el capítulo 7 se discutirá el efecto que tiene los cambios en el tamaño de partícula o de cristalito en la actividad fotocatalítica del MIL-125, que es influenciada por la eficiencia de la inyección de electrones del colorante al semiconductor. En el capítulo 8 se discutirá como la presencia de dos fases en el material compuesto influye en la eficiencia de la fotodegradación de Rhodamina B.

Debe tenerse en cuenta, por otro lado, que la cuantificación de los rendimientos o la eficiencia de estos fotocatalizadores sólidos no es sencilla, ya que es difícil distinguir la luz que absorben de la luz que dispersan. Por esta razón, la comparación de diferentes fotocatalizadores no es directa. Esto será discutido en el presente trabajo<sup>60</sup>, en el capítulo 5, cuando se analice la actividad fotocatalítica del MOF-5 puro.

## 2.2. TIPOS DE SEMICONDUCTORES: DIRECTOS E INDIRECTOS.

El *bandgap* de un semiconductor es un parámetro importante, porque da una idea de qué fracción del espectro electromagnético es capaz de absorber. Se podría decir entonces que, simplemente conociendo el “borde” del coeficiente de adsorción del material en función de la longitud de onda de la radiación incidente  $-\alpha(\lambda)-$ , se obtiene directamente el *bandgap* del mismo. Sin embargo, la estructura de las bandas no está determinada únicamente por sus “posiciones” (en el sentido electroquímico del término) y separaciones energéticas.

En efecto, los semiconductores se dividen en dos grupos: directos e indirectos. La diferencia entre estos viene dada por el *momento cristalino*,  $k$ , de los electrones en los bordes de las



**Figura 2.3** Representación de la excitación de un semiconductor directo (izquierda) y uno indirecto (derecha) en el que  $\omega$  representa la energía de un fotón y  $\Omega$  la energía de un fonón. Figura tomada del libro de Kittel<sup>57</sup>

bandas de conducción y de valencia<sup>57</sup>. Este momento cristalino está asociado a la velocidad de grupo de los electrones en la red cristalina (es decir, no sólo a su módulo, sino también a su dirección). Si el mínimo de la banda de conducción se corresponde con el mismo momento cristalino del máximo de la banda de valencia, la excitación del semiconductor ocurre por la simple absorción de un fotón (Figura 2.3, izquierda). Si dichos mínimo y máximo se encuentran a momentos cristalinos diferentes, la transición va a requerir la emisión/absorción de un *fonon*, que es la unidad cuantizada del momento cristalino (Figura 2.3, derecha). Esto hace que el borde de absorción de los semiconductores indirectos aumente más lentamente que el de los semiconductores directos porque la probabilidad de la transición electrónica en estos últimos es mayor, porque no involucra *fonones* en el proceso<sup>57</sup>.

Una vez conocida la naturaleza del semiconductor, puede estimarse el *bandgap* a partir de los denominados diagramas de Tauc<sup>61</sup>. En estos, se grafica la función  $\alpha(\lambda)/\lambda^n$  versus  $E$ , la energía de los fotones incidentes ( $E = hc/\lambda$ ). Como se verá más adelante (capítulos 5 y 8), la extrapolación del borde de absorción a la línea de base permite estimar el *bandgap* del material. El exponente  $n$  toma un valor de 2 y de  $\frac{1}{2}$  dependiendo de si el semiconductor es directo o indirecto, respectivamente.

### 2.3. POTENCIALES DE BANDAS.

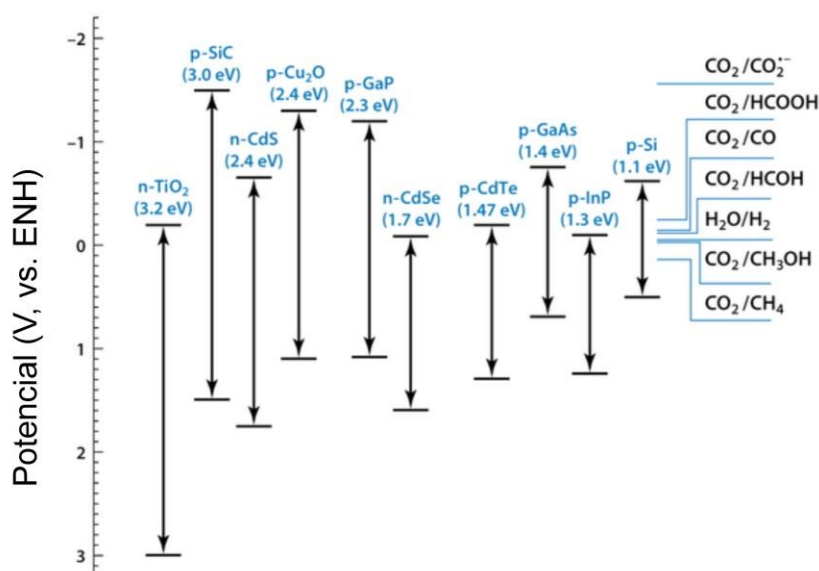
Se ha mencionado que la determinación de la posición de las bandas permite conocer qué tan oxidantes y reductoras son los electrones y huecos generados. La Figura 2.4 muestra las posiciones de las bandas de una serie de semiconductores. En el diagrama se puede ver también los potenciales de reducción de varias especies; la comparación entre la posición de la banda de conducción de un material y el potencial de reducción de determinada dupla permite predecir si la reducción del aceptor de electrones es termodinámicamente favorable. Conocer las posiciones de las bandas también permite tener una primera aproximación al destino de los portadores de carga fotogenerados en materiales compuestos, como se comentará en los capítulos 6 y 8.

Cuando un semiconductor entra en contacto con una solución de electrolitos, las bandas de valencia y de conducción se “doblan” para equilibrar el potencial electroquímico (nivel de Fermi) de las especies en ambas fases (en el semiconductor, los

electrones; en la solución, el nivel de Fermi depende de la proporción de la especie oxidada o reducida del par redox presente) (Figura 2.5). Esta “deformación” de las bandas se debe a la transferencia de carga entre la solución y el semiconductor necesaria para equilibrar los niveles de Fermi.

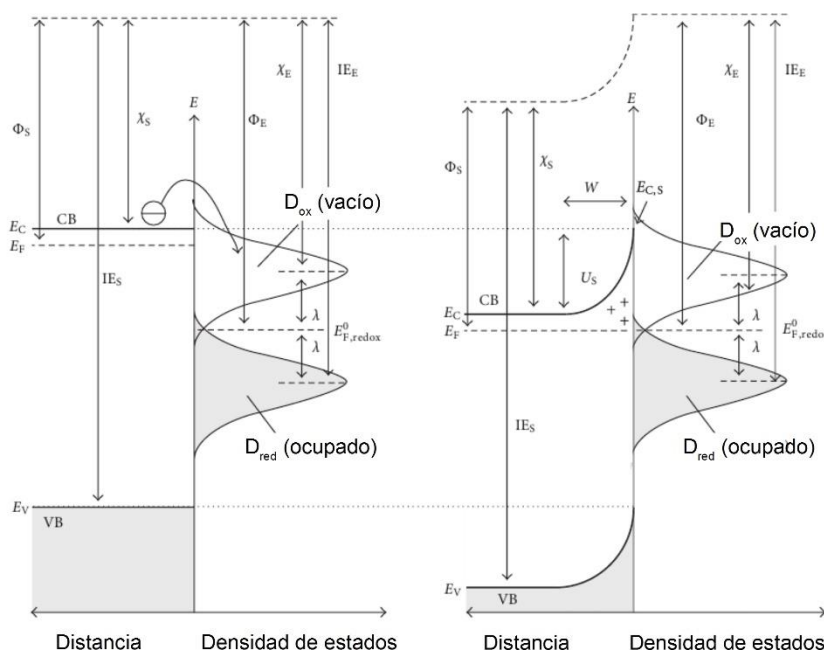
Sin embargo, se puede aplicar un potencial eléctrico que, por ejemplo, cambie el nivel de Fermi en la solución, equiparándolo al del semiconductor: este es el denominado potencial de banda plana. Este potencial de banda plana puede conocerse midiendo la capacitancia de la interface entre el semiconductor y la fase acuosa (suponiendo, por ejemplo, que se comporta como un capacitor de placas paralelas). Esto se debe a que, a diferentes potenciales aplicados, la acumulación de cargas en la superficie del semiconductor va variando. Esta capacitancia,  $C$ , puede medirse a partir de la respuesta eléctrica del sistema a un potencial alterno. Al repetir estas medidas a diferentes potenciales aplicados,  $V$ , se obtiene que la gráfica de  $C^{-2}$  vs  $V$  es una recta, cuya prolongación a valores en los que  $C^{-2} \rightarrow 0$ , permite obtener el potencial de banda plana. Este gráfico se denomina diagrama de Mott-Schottky.

Ahora bien, ¿cómo se relaciona el potencial de banda plana con la posición de las bandas de conducción y de valencia? Los semiconductores puros presentan cantidades muy parecidas de



**Figura 2.4** Posiciones de las bandas de conducción y de valencia de una serie de semiconductores. Entre paréntesis figura el *bandgap* de cada material y el prefijo n y p indica de qué tipo de semiconductor se trata. Figura adaptada del trabajo de Kumar *et al.*<sup>162</sup>



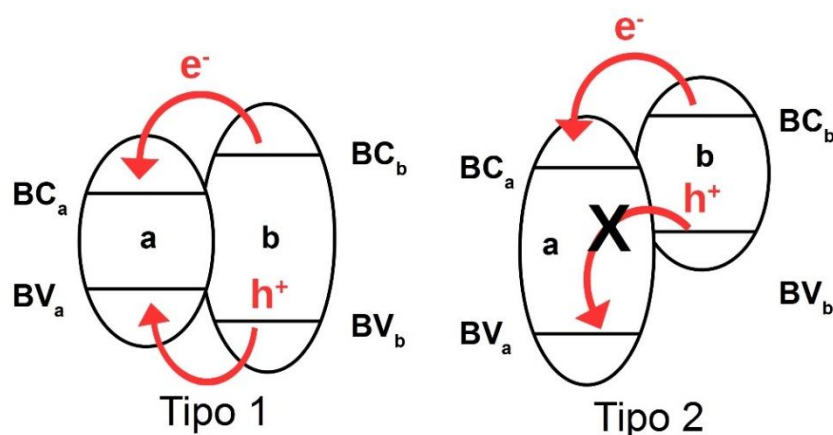


**Figura 2.5** Esquema de los niveles de energía de un semiconductor tipo-n en contacto con una solución de electrolitos antes (izquierda) y después (derecha) de establecerse el equilibrio termodinámico. Figura adaptada del trabajo de Beranek.<sup>78</sup>

electrones y huecos a temperaturas diferentes de cero, debido a la excitación térmica en el material. Sin embargo, la gran mayoría de los semiconductores presentan impurezas que generan excesos de electrones o huecos (dando lugar a semiconductores de tipo n y p, en cada caso). La presencia de estas impurezas acerca el nivel de Fermi a la banda de conducción y de valencia, respectivamente. Eso quiere decir que conocer el nivel de Fermi permite tener una buena estimación de la posición de la banda de conducción o de valencia. De hecho, en los gráficos de Mott-Schottky también permiten determinar qué tipo de semiconductor es el material analizado. Los semiconductores tipo-n dejan de acumular cargas a potenciales positivos, lo que disminuye su capacitancia. Es decir, un gráfico de Mott-Schottky de un semiconductor tipo-n debe tener una pendiente positiva, luego de alcanzar el potencial de banda plana, y viceversa.

#### 2.4. TIPOS DE HETEROESTRUCTURAS.

Como se mencionó anteriormente, en el capítulo 8 se discutirá el uso de MIL-125-NH<sub>2</sub> en la preparación de materiales compuestos en presencia de un nitrato de carbono, la PHIK. Para entender la utilidad y la necesidad de preparar materiales



**Figura 2.6** Esquema de las posiciones relativas de las bandas de conducción y de valencia en las heteroestructuras de tipo 1 y 2. Se muestra también el destino de los portadores de carga generados en el semiconductor *b* cuando es irradiado con luz de energía mayor a la de su *bandgap*.

compuestos es necesario comprender qué tipo de heteroestructuras pueden dar lugar los materiales compuestos de sólidos semiconductores<sup>62</sup>.

La palabra heteroestructura designa a un material compuesto por dos semiconductores que forman una “heterounión”. El término se utiliza para hacer referencia disposición de las bandas al formarse la unión entre las fases cristalinas<sup>63–65</sup> la cual, como se verá, influye en el destino de los portadores de carga fotogenerados. Existen distintos tipos de heteroestructuras que son relevantes para este análisis (Figura 2.6)<sup>62</sup>. Las heteroestructuras de tipo-I poseen un semiconductor cuyas bandas de conducción y de valencia se encuentran “entre” las bandas de conducción y de valencia del otro semiconductor que forma el material compuesto. En las heteroestructuras de tipo-II, uno de los semiconductores presenta el borde de la banda de conducción a un potencial más negativo que el borde de la banda de valencia del otro. El segundo semiconductor tiene a su vez su banda de conducción a un potencial más negativo que el primero.

La importancia de estas distinciones radica en el destino de los portadores de carga. Una de las motivaciones para la preparación de *compositos* es la de separar el par electrón-hueco fotogenerado, para evitar que estos se recombinen. Esto se ve especialmente en la heteroestructura de tipo-II. Los electrones fotogenerados en “b” migran a “a” ya que la  $BC_a$  se encuentra a un potencial más positivo que  $BC_b$ . Sin embargo,

los huecos no pueden migrar del mismo modo. Esto permite que los electrones y huecos estén en fases diferentes, lo que inhibe la recombinación y permite que estos portadores de carga participen en reacciones redox de interés.

Por otra parte, en las heteroestructuras de tipo 1, tanto electrones como huecos fotogenerados migran desde “b” hasta “a” debido a las posiciones de las bandas. Esto lleva a una acumulación de cargas en el semiconductor “a” y, por lo general, no permite aumentar la velocidad de las reacciones fotoinducidas buscadas. Sin embargo, como se verá en el capítulo 8, estas heteroestructuras son útiles cuando el semiconductor “b” es sensibilizado por otro compuesto, por ejemplo, un colorante. Se verá que el electrón inyectado por el colorante en  $BC_b$  puede ser transferido a  $BC_a$ , lo que evita la retrotransferencia electrónica a la especie oxidada que se forma.



## CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS.

### 3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.

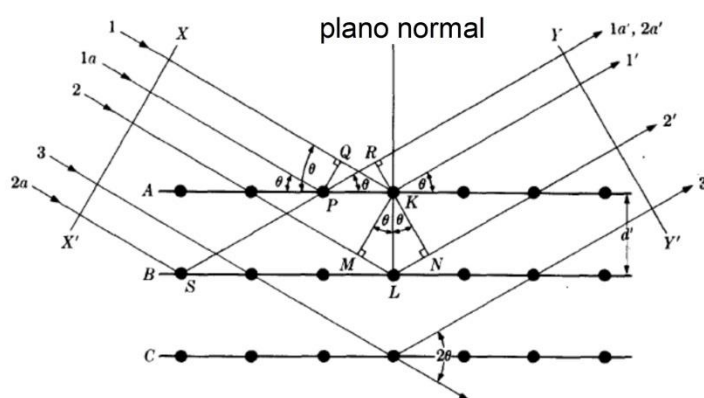
La difracción de rayos-X de polvos es una técnica muy útil para la identificación de fases cristalinas. Las mediciones obtenidas en este trabajo se adquirieron de un difractómetro PANalytical X'Pert utilizando radiación  $K\alpha$  del cobre. Resumidamente<sup>66</sup>, la difracción de rayos-X de polvos consiste en la exposición a radiación una longitud de onda de pocos ångström de un sólido constituido por una serie de cristales orientados al azar. Los átomos que constituyen la red cristalina actúan como centros de difracción. La interferencia entre los haces de luz difractados es constructiva cuando la separación entre planos de difracción cumple la ley de Bragg (ecuación 3.1):

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad [3.1]$$

Donde  $d$  es la distancia interplanar,  $\theta$  es el ángulo de incidencia,  $n$  es cualquier número natural y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación (Figura 3.1).

Así, la medición de la intensidad de luz difractada en función del ángulo de incidencia constituye el difractograma o patrón de rayos-X del sólido analizado.

Distintas estructuras cristalinas presentan diferentes conjuntos de distancias interplanares, los cuales dependen de la geometría de dichas estructuras (triclínica, monoclinica, ortorrómbica, tetragonal, trigonal, hexagonal y cúbica).



**Figura 3.1** Difracción de un haz de luz (Rayos-X) por un cristal.

Además, cada tipo de estructura cristalina contiene un número determinado de “grupos espaciales”, que representan las diferentes maneras de acomodar un determinado número de átomos dentro de cada estructura cristalina.

El gran número de posibles estructuras hace que la difracción de rayos-X sea una técnica adecuada para la identificación de fases cristalinas, en tanto que diferentes sólidos poseen diferentes arreglos en sus átomos dentro de las estructuras cristalinas. Sin embargo, es interesante notar que la existencia de *MOFs* isoreticulares implica que estos poseen difractogramas de rayos-X prácticamente idénticos<sup>67</sup>.

Por otro lado, el ancho de las señales de los difractogramas de Rayos-X provee información sobre qué tan grande es el arreglo periódico (el cristalito) del material, a partir de la ecuación de Scherrer:

$$t = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad [3.2]$$

La variable “t” es el tamaño medio de los cristalitos y “β” es el ancho a mitad de altura del pico<sup>66</sup>. Es importante distinguir entre tamaño de partícula y tamaño de cristalito. En sólidos policristalinos, como los que se estudian en esta tesis, las partículas del sólido están constituidas por subunidades, los cristalitos, que, aunque tienen el mismo arreglo periódico, las orientaciones de estos cristalitos pueden ser diferentes entre sí. El tamaño de cristalito puede influir en el destino de los portadores de carga, debido a los defectos que se generan en los bordes de grano, como se discutirá en el capítulo 7,

### 3.2. ESPECTROSCOPIAS VIBRACIONALES.

Las espectroscopías vibracionales utilizadas en este trabajo fueron la ubicua espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR, por su acrónimo en inglés) y la espectroscopía Raman<sup>68</sup>. En ambas, se detectan las diferencias de energía entre niveles de distintos modos vibracionales del analito estudiado, lo cual provee información sobre la existencia de algunos enlaces químicos o grupos funcionales, que es el principal uso que se le da a esta técnica en la presente tesis. Los análisis FTIR fueron llevados a cabo utilizando un espectrómetro Nicolet 6700 (Thermo Electron Corporation) en el modo de reflectancia total atenuada. La resolución de las medidas fue de 2 cm<sup>-1</sup>.

La espectroscopía FTIR es un tipo de espectroscopía de absorción, es decir, es una técnica en la que se mide la cantidad de luz que una muestra absorbe a diferentes longitudes de onda. La forma “usual” de llevar adelante esta técnica es irradiar la muestra con luz monocromática, medir la intensidad de luz absorbida y repetir la medición irradiando con luz de una longitud de onda diferente. La espectroscopía IR de transformada de Fourier consiste en irradiar la muestra con luz policromática, determinar la intensidad de luz absorbida, y repetir la medición con otro haz también policromático, pero en la que la intensidad relativa de la luz a diferentes longitudes de onda es diferente. Posteriormente los diferentes resultados crudos se analizan mediante la transformada de Fourier como algoritmo para determinar la intensidad de la luz absorbida a cada longitud de onda.

El modo de reflectancia total atenuada es una manera especial de adquirir los espectros de FTIR. En vez de preparar una pastilla de la muestra, a través de la cual pasa el haz de luz analizador, el sólido (o líquido) se coloca en la superficie de un soporte de diamante\*. El haz analizador rebota en la interface entre el diamante y la muestra y una pequeña fracción de la luz es absorbida de ese modo.

La espectroscopía Raman se basa en un principio diferente. En esta técnica, la muestra es iluminada con luz monocromática proveniente de un láser. En general, la muestra dispersa la luz elásticamente en un fenómeno conocido como dispersión de Rayleigh. Sin embargo, hay una pequeña posibilidad de que la luz excite la muestra hasta un nivel “virtual” de mayor energía y que la relajación no lleve la muestra hasta el nivel vibracional en el que se encontraba originalmente. Esto hace que la luz dispersada no tenga la misma energía que la luz incidente, en un proceso conocido como dispersión de Stokes-Raman.

Los mecanismos asociados a estas dos técnicas hacen que las reglas de selección para las transiciones vibracionales sean diferentes. Por esa razón, algunas transiciones entre niveles vibracionales que son “invisibles” en FTIR pueden observarse en espectroscopía Raman, y viceversa. Es decir, ambas técnicas son complementarias en cuanto a la información que puede recabarse sobre los modos vibracionales de una molécula.

\* En el equipo empleado el soporte es de diamante, aunque puede estar hecho de otros materiales.

### 3.3. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE.

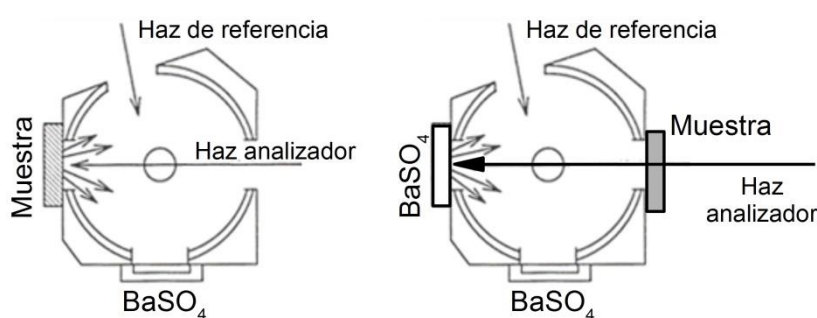
En la presente tesis, la espectroscopía UV-Visible se utiliza para analizar el *bandgap* de sólidos<sup>61</sup> o para determinar cuantitativamente el contenido de un colorante en una solución.<sup>69</sup>

En el caso de soluciones, las mismas se colocan en celdas de cuarzo y son expuestas a luz policromática que luego es dispersada para separar los haces de diferentes longitudes de onda,  $\lambda$ . Un analizador de arreglo de diodos detecta la intensidad de la luz en función de  $\lambda$  para obtener el espectro de la solución. Esto se logró haciendo uso de un espectrofotómetro Agilent 8453 - G1103A. La absorbancia obtenida puede relacionarse directamente con la concentración del colorante en la muestra a través de la ley de Lambert-Beer:

$$A(\lambda) = \frac{I_a}{I}(\lambda) = \varepsilon(\lambda).l.C \quad [3.3]$$

Dónde A es la absorbancia de la solución (adimensional) a determinada longitud de onda ( $\lambda$ ),  $I_a$  es la intensidad de luz absorbida, I es la intensidad de luz incidente,  $\varepsilon$  es el coeficiente de extinción\* (usualmente en unidades de  $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ), l es la longitud de camino óptico (en cm) y C es la concentración de la especie analizada (en  $\text{mol.l}^{-1}$ ).

Los sólidos se analizan de una forma bastante diferente, debido a que dispersan una buena parte de la luz (en el caso de



**Figura 3.2** Diagrama de la esfera integradora utilizada para los análisis de espectrofotometría UV-Visible de reflectancia difusa en modo de reflectancia (izquierda) y de transmisión (derecha). Figura tomada de un manual de la empresa Shimadzu<sup>163</sup>.

\* El coeficiente de extinción es una constante de proporcionalidad que vincula la concentración con la absorbancia y está relacionado con la probabilidad de la transición electrónica del analito y es diferente a distintas longitudes de onda.



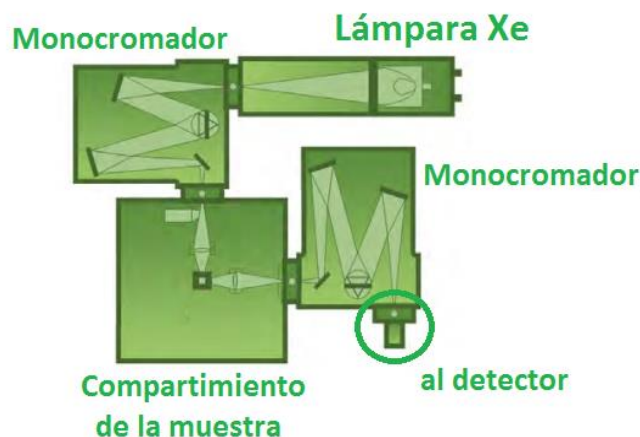
las soluciones, se supone que la luz sólo puede ser absorbida o transmitida). Por esa razón, debe emplearse una “esfera integradora” como accesorio en los espectrofotómetros convencionales. En el equipo utilizado en esta tesis, un espectrofotómetro Shimadzu UV-2450, pasan dos haces de luz monocromática por la esfera integradora: Un haz analizador y otro de referencia. El haz analizador es reflejado por la muestra a analizar (y una fracción es absorbida) mientras que el haz de referencia es reflejado por un estándar de BaSO<sub>4</sub>, como puede verse en la Figura 3.2 (izquierda). Las muestras se preparan simplemente colocando los sólidos entre dos vidrios de cuarzo. En el caso del MOF-5, que es sensible a la humedad ambiente, el sólido se centrifugó de una dispersión en N,N-dimetilformamida e inmediatamente se lo colocó, húmedo, entre dos vidrios de cuarzo, para ser analizado.

Ambos haces son colectados y comparados para obtener la fracción de luz reflejada  $R = I_r/I$ , donde  $I_r$  es la intensidad de la luz reflejada por la muestra. Algunas muestras permiten el paso de una fracción de la luz y eso puede determinarse analizando la misma en modo de transmisión (Figura 3.2, derecha). En ese caso, la luz transmitida por la muestra es reflejada completamente por una muestra de BaSO<sub>4</sub>. Así, puede determinarse la fracción de luz transmitida  $T = I_t/I$ , donde  $I_t$  es la intensidad de la luz transmitida.

Con las fracciones de luz reflejada y transmitida puede obtenerse una función  $\alpha(\lambda)$ , la fracción de luz absorbida definida como:

$$\alpha(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda) \quad [3.4]$$

Con esta función puede determinarse el borde de absorción de los sólidos, a partir del cual se halla el *bandgap*, ya que el sólido sólo puede absorber luz de una energía mayor que dicha diferencia entre las bandas de conducción y de valencia. Es habitual que se utilice la función de Kubelka-Munk ( $F_{KM}$ ) para determinar el borde de absorción, pero no siempre es aplicable, porque esta teoría requiere que la transmitancia de la muestra sea nula (además del hecho que asume que la dispersión de la luz es constante cuando se utiliza la  $F_{KM}$  para determinar el *bandgap*)<sup>70</sup>. En el capítulo 5 se discute cómo se determina el *bandgap* a partir de los espectros UV-Visible de los sólidos con más detalle.



**Figura 3.3** Esquema del equipo utilizado para la determinación de los espectros de fotoluminiscencia. Figura modificada del manual de Horiba.

---

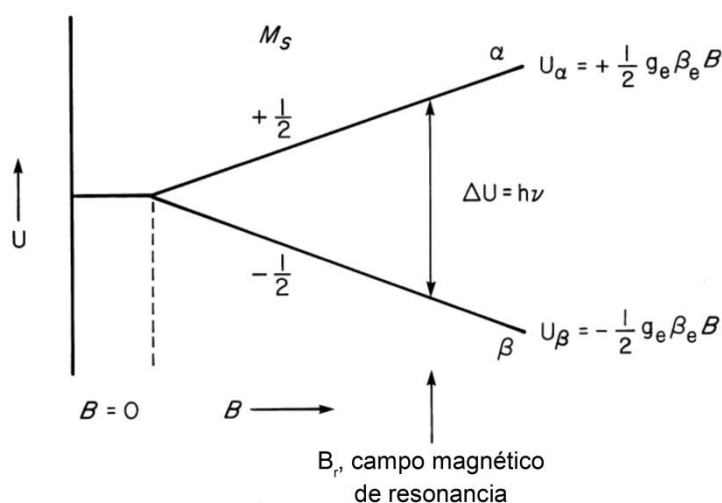
#### 3.4. MEDIDAS DE FOTOLUMINISCENCIA.

En el capítulo 5, se muestran los resultados de análisis de fotoluminiscencia de muestras de MOF-5 y sus productos de hidrólisis. Dichos estudios se llevaron a cabo empleando un equipo de fluorescencia PTI QM4 (Horiba) que opera con una lámpara de xenón. En este equipamiento las muestras, sólidas, se prepararon de igual manera que para su análisis por espectroscopía UV-Visible por reflectancia difusa, es decir, se colocaron entre dos vidrios de cuarzo. La radiación de la fuente de xenón se hizo incidir con un ángulo de  $30^\circ$  respecto del plano normal de las placas de cuarzo. La Figura 3.3 muestra esquemáticamente cómo es la configuración de lámpara, monocromadores y el compartimiento de la muestra<sup>71</sup>.

Como se verá más adelante, los sólidos analizados emiten radiación, luego de ser excitados, a una longitud de onda más larga que la radiación incidente. Esto se debe a que parte de la energía absorbida se pierde en relajaciones vibracionales, no radiativas. La emisión de luz depende, no sólo de la estructura electrónica de los materiales, sino también de su morfología, ya que los defectos que el sólido puede tener influyen mucho en las características de la emisión fotoluminiscente<sup>72</sup>.

#### 3.5. RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (RPE).

La resonancia paramagnética electrónica es una técnica que permite detectar especies que contienen electrones desapareados o electrones de conducción (en metales y



**Figura 3.4** Esquema del efecto Zeeman. El aumento del campo magnético,  $B$ , aumenta la separación entre los niveles de energía asociados a los dos estados de spin,  $\alpha$  y  $\beta$ . Cuando la energía de la radiación incidente coincide con la de la separación de los estados (que depende de  $B$ ) se produce la absorción. Figura tomada del libro de Weil y Bolton<sup>50</sup>.

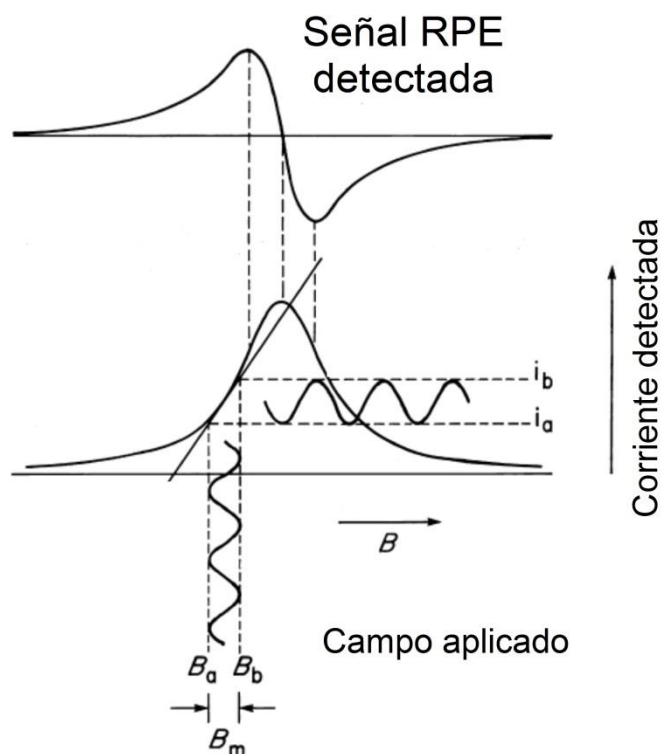
semiconductores)<sup>73</sup>. Se basa fundamentalmente en el efecto Zeeman, el cual consiste en la ruptura de la degeneración de estados spin debido a la acción de un campo magnético. Dos estados de spin, que suelen denominarse como  $\alpha$  y  $\beta$ , para valores de  $m_s \pm \frac{1}{2}$ , pueden separarse energéticamente en presencia un campo magnético,  $B$ . La separación en energía aumenta con la intensidad de  $B$  (Figura 3.3). En esas condiciones, un haz de luz con la energía suficiente para promover un electrón de un estado de spin al superior puede ser absorbido por la muestra, según la relación:

$$h\nu = g\beta_e B \quad [3.5]$$

Donde  $h$  es la constante de Planck ( $6.63 \times 10^{-34}$  J.s),  $\nu$  es la frecuencia de la radiación incidente (en Hz),  $B$  es la intensidad de campo magnético (en T),  $\beta_e$  es una constante llamada magnetón de Bohr ( $9.27 \times 10^{-24}$  J.T<sup>-1</sup>) y  $g$  es una constante característica de cada especie llamada factor  $g$  o factor de Landé. Para el electrón libre, por ejemplo,  $g_e = 2.0023$ .

Los análisis de RPE se llevaron a cabo utilizando un equipo Bruker ELEXSYS E500T operando en la banda X\*. En una

\* Una sección del espectro de microondas ubicado entre 7 y 12 GHz.



**Figura 3.5** Esquema de un barrido típico de campo magnético durante la detección de una señal de RPE. La variación de  $B$ , alrededor de un valor medio  $B_m$ , permite comparar corrientes de intensidades diferentes. La diferencia en las intensidades de las corrientes es una medida de la pendiente de la curva de absorción en cada punto, lo cual da por resultado la adquisición de un espectro que tiene la forma de la derivada primera. Figura tomada del libro de Weil y Bolton<sup>73</sup>.

medida típica, la muestra se coloca en una cavidad en la que se conducen microondas. Dicha cavidad tiene un iris que es ajustado para lograr la condición de resonancia dentro de la cavidad. Posteriormente, el imán, cuyos polos se ubican a los costados de la cavidad van cambiando la intensidad de campo magnético a una frecuencia de microondas constante. El barrido del campo magnético no es lineal, sino que consiste en una función de tipo periódica que en promedio va aumentando con el tiempo (Figura 3.4). Esto hace que el espectro obtenido tenga la forma de la derivada primera de un espectro de absorción típico.

En el presente trabajo de tesis, las mediciones de RPE se emplearon para determinar cuantitativamente la concentración de (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il)oxidanyl (TEMPO) y para determinar la presencia de electrones de conducción en sólidos, como se verá en los capítulos 5 y 8, respectivamente.

### 3.6. DISPERSIÓN DINÁMICA DE LA LUZ: MEDIDAS DE POTENCIAL $\zeta$ .

La dispersión dinámica de la luz es una técnica muy utilizada para la determinación de la distribución de tamaños de partículas de un sólido<sup>74</sup>. Esta técnica se llevó a cabo usando un Malvern - Zetasizer Nano ZS. La misma se basa en el hecho de que partículas de tamaños similares a la longitud de onda de un haz de luz incidente la dispersan de manera anisotrópica. Esto hace que la intensidad de luz detectada a determinado ángulo vaya variando con el tiempo, debido a la difusión de las partículas. Del estudio de la autocorrelación de la intensidad de la luz dispersada puede determinarse el coeficiente de difusión de las partículas, el cual permite estimar el radio hidrodinámico, a partir de la ecuación de Stokes-Einstein.

El potencial  $\zeta$  es una medida de la carga eléctrica de la doble capa eléctrica que rodea a una partícula cargada. Esta carga asociada a las partículas afecta su movilidad, la cual puede ser determinada en experimentos que se lleven a cabo aplicando un campo eléctrico a la dispersión y determinando la velocidad de las partículas. Esta movilidad permite estimar el potencial  $\zeta$  a partir de la ecuación de Henry o la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski en función del tamaño relativo de la doble capa eléctrica respecto del tamaño de partícula.

### 3.7. MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO.

La microscopía de barrido electrónico (o SEM, por su acrónimo en inglés) es una técnica muy utilizada para el análisis de la topografía de diferentes muestras<sup>75,76</sup>. En este trabajo se utilizará en algunas ocasiones para caracterizar el tamaño y forma de las partículas de los sólidos obtenidos. Las imágenes se obtuvieron con un microscopio LEO 1550-Gemini.

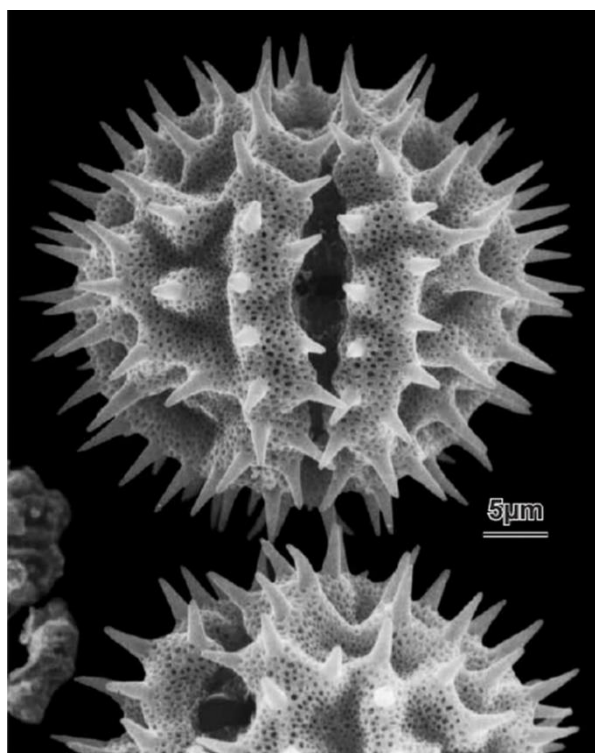
Este tipo de microscopía se basa en el bombardeo de la muestra a analizar con un haz de electrones. Estos electrones pueden producir la remoción de electrones de los átomos de la muestra, generando un haz de electrones secundarios (detectables solo en la cercanía de la zona de incidencia del haz) que son los principales responsables de la alta resolución de esta microscopía. La resolución del SEM depende también del ancho del haz de electrones incidentes, como de la corriente del mismo. Por otra parte, como la apertura del haz es muy pequeña, las imágenes SEM tienen una gran profundidad de campo, lo que la convierte en una técnica útil incluso para

analizar muestras que podrían ser estudiadas por microscopía óptica. Esta profundidad de campo puede observarse en la Figura 3.5, que muestra granos de polen con un nivel detalle muy interesante porque toda la imagen se encuentra en foco.

### 3.8. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICOS.

La termogravimetría consiste en la determinación de la masa de una muestra a medida que se varía la temperatura de la misma<sup>77</sup>. Esto permite hacer una primera aproximación a la determinación de la composición de un sólido\*, ya que las pérdidas de peso a temperaturas menores a 100°C puede adjudicarse a la eliminación de moléculas de agua (u otros solventes) adsorbidas en el sólido. Por otra parte, a temperaturas elevadas se produce la combustión del material orgánico. Por esa razón, esta técnica será utilizada para determinar el contenido de titanio en muestras de MIL-125 (capítulo 7), ya que el producto de combustión de este material es  $\text{TiO}_2$ .

---



**Figura 3.6** Imagen de SEM de granos de polen. Figura obtenida del trabajo de Skvarla *et al.*<sup>164</sup>

\* En ocasiones, pueden analizarse líquidos no volátiles.

Los análisis realizados se llevaron a cabo con un Shimadzu TGA-50H. Los barridos se llevaron a cabo en atmósfera de aire, con una velocidad de aumento de temperatura de  $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ , hasta alcanzar los  $800^{\circ}\text{C}$ .

### 3.9. ANÁLISIS DE MOTT-SCHOTTKY.

En este trabajo se determinó la posición de la banda de valencia y conducción de MIL-125-NH<sub>2</sub> por medio del análisis de Mott-Schottky<sup>78</sup>, que se basa en la determinación del denominado potencial de banda plana del semiconductor. Para eso se prepararon films de los materiales estudiados a partir de soluciones etanólicas ( $8\text{ g.l}^{-1}$ ) por *spin-coating* (mediante un *spin-coater* Laurell WS400-E) sobre un vidrio conductor de óxido de estaño dopado con flúor.

Brevemente, la técnica de *spin-coating* consiste en colocar una solución o dispersión ( $100\text{ }\mu\text{l}$ , en este caso) sobre un sustrato que al ser girado rápidamente da lugar a una película homogénea y delgada (el espesor depende de la velocidad de la rotación y la viscosidad del solvente).<sup>79</sup>

Las películas preparadas se colocaron en una solución de sulfato de sodio (99%, Acros Organics) 0.5 M. El análisis de la impedancia se realizó con un equipo Voltalab 40 a una frecuencia de 1 kHz usando un cable de platino y electrodo de calomel saturado como electrodos de trabajo y de referencia, respectivamente.

### 3.10. MODELADO MOLECULAR.

El modelado molecular<sup>80</sup> es una poderosa herramienta para la predicción o comprensión de las propiedades fisicoquímicas de compuestos químicos. Sus aplicaciones van desde el cálculo teórico de variables termodinámicas de diferentes especies, hasta la explicación de interacciones enzima-sustrato, el cálculo del *bandgap* de un semiconductor o la determinación de los mecanismos de relajación de especies fotoluminiscentes.

Una parte importante del modelado molecular, que constituye el primer paso a dar a la hora de predecir las propiedades de una sustancia, es la optimización de estructuras químicas. La misma consiste en la aplicación de un algoritmo determinado para cambiar la geometría de una estructura dada con el objetivo de obtener una configuración que represente un mínimo en la superficie de energía potencial.

Los métodos disponibles para realizar cálculos de optimización o de las propiedades ópticas son variados. En este trabajo se emplearán métodos de la teoría del funcional de la densidad (o DFT, por su acrónimo en inglés). Los métodos de DFT se basan en los teoremas de Hohenberg y Khon que establecen que la energía de un sistema es un funcional de la densidad electrónica y que puede aplicarse el teorema variacional utilizando funciones de densidad electrónica de prueba. Para aplicar el método de DFT es necesario apelar a diferentes funcionales para modelar el valor de la densidad electrónica y su gradiente en cada punto del espacio, ya que no se conocen los funcionales exactos, excepto para el gas de electrones libres. La distinción más relevante entre funcionales a los efectos de esta tesis es entre los funcionales puros y los funcionales híbridos. Los funcionales puros, obtenidos de hacer suposiciones directamente sobre cómo se comporta la función de distribución electrónica, suelen describir correctamente la correlación electrónica (o la interacción instantánea entre los electrones del sistema). Sin embargo, se reconoce que una fuente de error de estos funcionales propuestos es la pobre descripción del intercambio electrónico (que es la interacción cuántica que se produce entre partículas que son idénticas). Para solucionar esto último, se han propuesto una serie de funcionales híbridos que agregan términos de intercambio, que provienen de la teoría de Hartree-Fock, a los funcionales puros.

El uso primordial del modelado molecular en esta tesis es el cálculo de las propiedades ópticas de diferentes materiales. Esto requiere el uso de cálculos de DFT dependientes del tiempo o TDDFT. La dependencia en el tiempo aparece por el efecto que produce la perturbación de una onda electromagnética en el sistema. Este tipo de cálculos son más desafiantes, ya que no hay un teorema variacional que pueda aplicarse para el cálculo de los estados excitados. No obstante, es posible llegar a resultados que se correspondan razonablemente con los resultados experimentales e incluso explicar procesos muy complejos como la relajación de especies excitadas en las que las superficies de energía potencial de diferentes estados excitados “se cruzan”<sup>81</sup>. No obstante, es normal que se requiera una retroalimentación constante de resultados experimentales para poder interpretar los resultados obtenidos de los cálculos<sup>81</sup>.



## **PARTE II: MOF-5**



## CAPÍTULO 4. MOF-5: SÍNTESIS, ESTABILIDAD Y PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS.

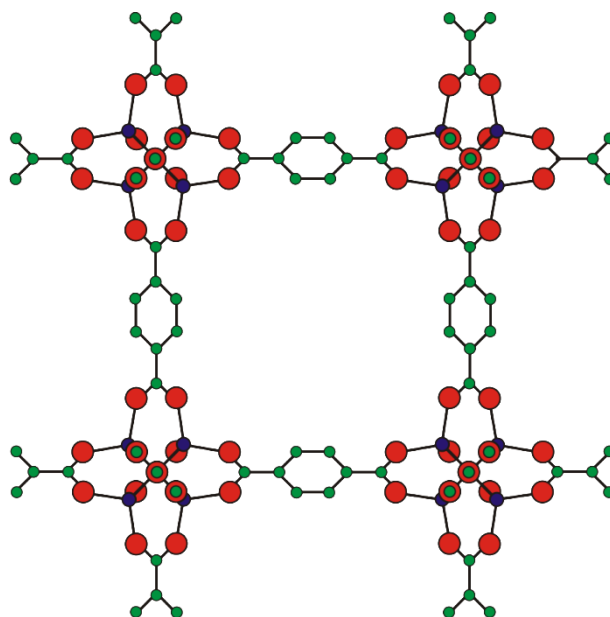
---

### 4.1. ESTRUCTURA Y ESTRATEGIAS DE SÍNTESIS

El MOF-5 es un armazón metal-orgánico de base zinc. Está constituido por *clusters* tetraédricos de  $Zn_4O$  unidos entre sí por seis unidades de tereftalato o 1,4-benzenodicarboxilato, definiendo así un sistema cristalino cúbico, cuyo grupo espacial es  $Fm-3m$ <sup>82</sup> (ver Figura 4.1). Fue uno de los primeros armazones metal-orgánicos en ser sintetizado que mostró tener porosidad permanente.

El primer reporte de este material se presentó en el artículo del grupo de O. Yaghi en la revista *Nature* en 1999<sup>82</sup>. En dicho trabajo se menciona que el método de preparación involucra la difusión de trietilamina (TEA) en una solución de nitrato de zinc y ácido tereftálico (1,4-benzenodicarboxílico,  $H_2BDC$ ) en *N,N*-dimetilformamida (DMF). El MOF-5 así obtenido presentaba una gran área superficial, como se verificaba por medidas de isotermas de adsorción de gases.

---



**Figura 4.1** Estructura del MOF-5. Los círculos azules representan átomos de zinc; los rojos, de oxígeno; y los verdes, de carbono. Los átomos de hidrógeno no se muestran por simplicidad.

Posteriormente, Huang *et al.*<sup>83</sup>. (2003) reportaron la síntesis del mismo material en tiempos muy cortos (30 minutos) y a temperatura ambiente. Su estrategia utilizaba TEA para aumentar la velocidad de la reacción. También identificaron que el agua producía una disminución del área superficial, acompañada por cambios en el difractograma de rayos X.

Otras técnicas para obtener el MOF-5 fueron desarrolladas por Yaghi y colaboradores. Entre ellas se destaca la reportada por Kaye *et al.*<sup>84</sup>. (2007) La misma consiste en el calentamiento a 80°C de una solución de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}_2\text{BDC}$  en N,N-dietilformamida (DEF) o DMF. En dicho trabajo también se reportó que el agua no sólo cambiaba el patrón de rayos X del MOF-5, sino que, además, disminuía la capacidad de almacenar hidrógeno. También son importantes las síntesis propuestas por Tranchemontagne *et al.*<sup>85</sup> (2008), en las cuales se preparan varios armazones metal-orgánicos, entre los que se encuentra el MOF-5. Su estrategia también incluía el uso de TEA, y el agregado lento de una solución de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  sobre una de  $\text{H}_2\text{BDC}$ , ambos en DMF. Si se compara las síntesis de Kaye y Tranchemontagne, se encuentra que la principal diferencia es la morfología del sólido. Mientras que la síntesis de Kaye *et al.* da lugar a partículas cúbicas de pocos milímetros de lado, el material de Tranchemontagne es un polvo cuyas partículas son mucho más pequeñas, del orden de los micrómetros.

#### 4.2. PROPIEDADES ÓPTICAS Y PRIMERAS APLICACIONES EN FOTOCATÁLISIS

En 2004, se reportaron las propiedades ópticas del MOF-5<sup>21</sup> preparado por la estrategia de Huang *et al.*<sup>83</sup> Dicho material presentaba el borde de absorción a 380 nm y una fuerte fotoluminiscencia con un máximo a 514 nm. Debido a la observación de la emisión verde, similar a la que presenta el óxido de zinc,  $\text{ZnO}$ , se propuso que la excitación del MOF-5 se debía a una transferencia de carga ligando-metal (*LMCT*, del inglés *ligand to metal charge transfer*) y que la emisión fotoluminiscente ocurría desde el *clúster* de  $\text{Zn}_4\text{O}_{13}$  (es decir, la unidad  $\text{Zn}_4\text{O}$  con los doce oxígenos de los seis grupos carboxilatos que lo coordinan), ya que este se comportaría como un punto cuántico (*quantum dot*, *QD*) de  $\text{ZnO}$ .

Más adelante, nuevos trabajos continuaron caracterizando no sólo las propiedades ópticas, sino también la actividad fotocatalítica del MOF-5<sup>86-88</sup>. Estos trabajos situaron el *bandgap*

del MOF-5 en 3.4 eV y fortalecieron la idea de que el *cluster*  $\text{Zn}_4\text{O}_{13}$  se comportaba como un QD. Alvaro *et al.*<sup>86</sup> buscaron comparar la actividad fotocatalítica del MOF-5 con otros semiconductores, como el ZnO o el  $\text{TiO}_2$ . Encontraron que la actividad del MOF-5 para fotodegradar fenol en soluciones acuosas era menor que la del ZnO o el  $\text{TiO}_2$ , si se comparaban dispersiones de la misma concentración en masa de semiconductor. Como las unidades de tereftalato eran consideradas como “fotocatalíticamente inactivas”, compararon la actividad de los materiales haciendo una normalización con el número de átomos metálicos de cada material. Con esa consideración, la actividad del MOF-5 resulta superior al de los otros semiconductores. Es importante notar que este concepto de que la excitación del MOF-5 se debe a una transferencia ligando-metal va a quedar muy arraigada en la bibliografía y va a tener consecuencias en cómo comparar la eficiencia de la actividad fotocatalítica del MOF-5 con otros materiales.

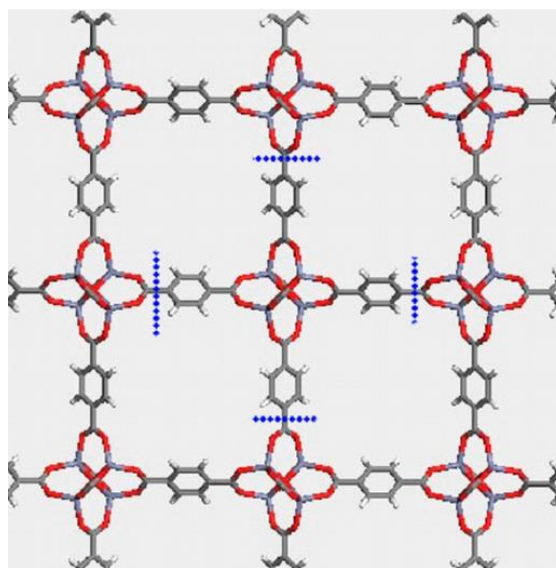
#### 4.3. PUREZA DEL MOF-5 Y SUS VERDADERAS PROPIEDADES ÓPTICAS

La comprensión de las propiedades semiconductoras del MOF-5 cambió significativamente en 2010 a partir del trabajo de Feng *et al.*<sup>22</sup>. En dicho artículo, se probó que la síntesis de Huang *et al.*<sup>83</sup>, utilizada en todos los trabajos mencionados en la sección 4.2, daba lugar a impurezas de ZnO, debido a la gran cantidad de TEA que se empleaba\*. Así, la emisión verde del MOF-5 obtenido se debía al ZnO y no a los supuestos puntos cuánticos del armazón metal-orgánico. El MOF-5 puro<sup>†</sup>, por el contrario, mostraba una emisión similar a la del ácido tereftálico (ambos cercanos a 400 nm), por lo que se infirió que dicha emisión está centrada en los ligandos.

Este reporte puso en duda mucho de lo que se daba por descontado respecto de las propiedades ópticas y electrónicas del MOF-5. Por un lado, se encontró luego que el *bandgap* del

\* En realidad, Hafizovic *et al.*<sup>94</sup>, en un análisis muy detallado de los difractogramas de rayos X, probaron por primera vez la existencia de impurezas en el *MOF-5* preparado por dicha técnica, pero no relacionaron dichas impurezas con la emisión fotoluminiscente o el carácter semiconductor del material.

† Preparado con la técnica de Kaye *et al.*<sup>84</sup>



**Figura 4.2** Estructura cristalina del MOF-5, con marcas indicando los “cortes” que dan lugar al *cluster* representativo del MOF. Figura tomada del trabajo de Ji *et al.*<sup>91</sup>

MOF-5 puro estaba situado entre 3.8<sup>89</sup> y 4.0<sup>90</sup> eV, contra los 3.4 eV reportados para el MOF-5 impuro. Además, se empezó a discutir la naturaleza de la excitación del MOF-5 en trabajos teóricos subsiguientes, siendo el más contundente en ese sentido el trabajo de Ji *et al.*<sup>91</sup>. En dicho artículo, los autores modelan el MOF-5 usando un fragmento representativo. Dicha unidad consta de un *cluster* de Zn<sub>4</sub>O rodeado de seis unidades de grupos benzoato (ver Figura 4.2). Al estudiar la excitación de este fragmento de MOF-5 por TDDFT encontraron que los orbitales moleculares de frontera (HOMO y LUMO) se encuentran ambos localizados en los ligandos (ver capítulo siguiente). Esto muestra que la excitación del MOF-5 ocurre mediante a una transferencia de carga ligando-ligando (*LLCT*), a diferencia de lo que se concluía en algunos de los trabajos mencionados anteriormente, lo cual explica la similitud entre el espectro del H<sub>2</sub>BDC y el MOF-5.

No obstante, es notable como algunos conceptos y resultados de los trabajos que usaban un MOF-5 impuro han persistido en la literatura. Por ejemplo, varios trabajos teóricos<sup>92,93</sup> han comparado sus valores calculados para el *bandgap* del MOF-5 contra el valor de 3.4 eV, en vez de las estimaciones más recientes (que, como se mencionó, se encuentran entre 3.8 y 4 eV). Sin embargo, se puede considerar que más problemática es la consideración de que la excitación del MOF-5 proviene de una transferencia de carga ligando-metal. Como se mencionó

anteriormente, la comparación de la actividad fotocatalítica de sólidos no es simple ni directa, lo que llevó a Alvaro *et al.* a comparar el *MOF*-5 con otros semiconductores en función del contenido de metal. Del mismo modo, en un trabajo de 2011 (luego de las publicaciones de Hafizovic<sup>94</sup> y Feng<sup>22</sup>), Khajavi *et al.*<sup>95</sup> consideraron la actividad de una serie de *MOFs* normalizando la foto-oxidación de propeno en función del número de *clusters* de  $Zn_4O$ , dado que esta unidad sería la responsable de la actividad fotocatalítica de los *MOFs*.

Por otra parte, la observación de que algunas síntesis del *MOF*-5 pueden dar lugar a impurezas de  $ZnO$ , llevó a otros investigadores a analizar con detalle la fotoactividad del *MOF*-5 preparado en condiciones adecuadas. Feldblyum *et al.*<sup>96</sup> determinaron la posibilidad de generar fotocorrientes a partir de films de *MOF*-5 preparados sobre óxido de estaño dopado con flúor (*FTO*). Allí, encontraron que se requiere luz de 320 nm o más corta para generar fotocorriente. Sin embargo, en el desarrollo de su trabajo se encontraron con un problema usual del *MOF*-5: su inestabilidad en agua.

#### 4.4. EFECTO DEL AGUA EN EL *MOF*-5

Desde los primeros reportes sobre síntesis y/o propiedades del *MOF*-5 se encontró que este posee una limitada estabilidad en agua. Este problema se ha observado a partir de cambios en los difractogramas de Rayos-X<sup>83,84,97,98</sup>, en la emisión fotoluminiscente<sup>22</sup> y en la disminución del área superficial<sup>84</sup>.

A partir de los difractogramas de Rayos-X, se puede observar la transformación de la fase de *MOF*-5 al exponerse al agua o la humedad ambiente. El análisis más detallado lo han llevado a cabo Hausdorf *et al.*<sup>98</sup>. Ellos observaron que el *MOF*-5 da lugar a dos patrones diferentes dependiendo del tiempo de exposición al agua\*. El primero de ellos fue asignado como *MOF*-69C<sub>desolv</sub><sup>†</sup> por dos razones. Por un lado, el armazón metal-orgánico *MOF*-69C da lugar al mismo difractograma cuando se lo calienta, eliminando *N,N*-dietilformamida (DEF) (solvente usado en la síntesis que estaría encapsulado en los poros del material). Además, el *MOF*-69C puede ser obtenido a partir del *MOF*-5, calentando una dispersión de este *MOF* en DEF y agua

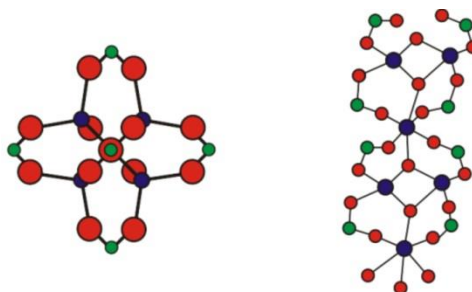
\* Los difractogramas serán analizados en detalle en el capítulo 5.

† *MOF*-69C “desolvatado”

a diferentes temperaturas, por lo que habría cierta facilidad en la interconversión entre estas tres especies (*MOF-5*, *MOF-69C* y *MOF-69C<sub>desolv</sub>*). Por otra parte, el segundo difractograma fue asignado a una fase de tereftalato de zinc hidratada (*ZnBDCxH<sub>2</sub>O*).

En lo que prueba ser una intrigante confusión, varios trabajos posteriores al de Hausdorf sostuvieron que el *MOF-5* en presencia del agua da lugar al *MOF-69C*<sup>99–101</sup>, en vez de *MOF-69C<sub>desolv</sub>*. Es posible que esta confusión aparezca por el hecho de que es posible obtener *MOF-69C* agregando agua a la mezcla de reacción que da *MOF-5*, según un método similar al de Kaye<sup>84</sup>, como reportara Rosi *et al.* por primera vez<sup>102\*</sup>. Por otra parte, no se ha probado fehacientemente que el primer producto de hidrólisis guarde semejanza con el *MOF-69C*. Este armazón metal-orgánico presenta una *cluster* muy diferente al del *MOF-5* (Ver Figura 4.3) y parece más razonable pensar que el primer producto de hidrólisis ha de parecerse al *MOF-5* pero con algunos enlaces entre el *cluster* de *Zn<sub>4</sub>O* y los ligandos *H<sub>2</sub>BDC* rotos. Otros autores lo han supuesto así<sup>83,88</sup>, aunque no se han llevado a cabo análisis que lo prueben. En el siguiente capítulo se discutirá las diferencias entre el *MOF-5* y el *MOF-69C* y argumentaremos en favor de que el primer producto de hidrólisis del *MOF-5* es, en realidad, una forma distorsionada del mismo, con algunos enlaces *Zn-O* rotos.

Por otra parte, el segundo difractograma que se obtiene al exponer el *MOF-5* al agua es similar al primero pero con algunas “señales extra”. Esto es *a priori* indicativo de que el producto final de hidrólisis es en realidad una mezcla de fases, como se probará más adelante.



**Figura 4.3** Estructuras de los *clusters* del *MOF-5* (izquierda) y del *MOF-69C*.

\* Es decir, a la mezcla de *H<sub>2</sub>BDC*, *ZnNO<sub>3</sub>* en *DMF* se le agrega pequeños volúmenes de agua y se calienta la mezcla a 80°C para obtener *MOF-69C* en vez de *MOF-5*.



Hasta el momento, no se ha determinado con detalle la estructura de los productos de hidrólisis del MOF-5. Greathouse *et al.*<sup>103</sup> estudiaron por mecánica molecular la interacción del MOF-5 con moléculas de agua y encontraron que la estructura colapsa a concentraciones mayores al 4% de agua, pero no arribaron a ninguna estructura estable para proponer para el MOF-5.

En este contexto se plantean las preguntas que se abordarán en el siguiente capítulo. ¿Cuál es la actividad catalítica del MOF-5 puro y cómo se relaciona con la actividad de otros semiconductores? ¿Cuáles son los productos de hidrólisis del MOF-5? ¿Cuál es su actividad fotocatalítica? ¿Qué propiedades ópticas presentan estos materiales? ¿Puede obtenerse información del mecanismo de excitación de estas especies a partir del análisis de sus espectros absorción y su fotoluminiscencia, junto al modelado molecular de sus propiedades?



## CAPÍTULO 5. MOF-5: ESTUDIO DE SU HIDRÓLISIS Y LAS CONSECUENCIAS EN LAS PROPIEDADES ÓPTICAS Y FOTOCATALÍTICAS.

---

### 5.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

El MOF-5 se preparó mediante el procedimiento propuesto por Tranchemontagne *et al.*<sup>85</sup> La elección de dicha estrategia se debió a que esta se realiza a temperatura ambiente, lo que evita algunos inconvenientes relacionados con la degradación térmica de la N,N-dimetilformamida (DMF), que se evidencia en la coloración naranja que adquiere el MOF-5 en algunos casos<sup>84</sup>.

En una síntesis típica, 0.3 g de H<sub>2</sub>BDC (Sigma-Aldrich) y 0.5 ml de trietilamina (TEA, Sintorgán) se disolvieron en 25 ml de DMF (Sintorgán). Además, se preparó una solución de 1.0 g de acetato de zinc dihidrato (Fluka) en otros 30 ml de DMF. Esta última solución se agregó a la anterior, bajo agitación fuerte, a razón de 2 mL por minuto. La dispersión obtenida se agitó durante otras dos horas, para luego ser centrifugada (9000 rpm, 15 min.) y redispersada tres veces con DMF. El MOF-5 se guardó en dispersión porque resulta más sencillo manipularlo de ese modo que teniendo que secarlo y guardarlo en una caja seca.

Para el análisis de la actividad fotocatalítica se debe conocer la concentración de MOF-5 en la dispersión. Eso se logró mediante la centrifugación y lavado con cloroformo (CHCl<sub>3</sub>) de una fracción de la dispersión “madre”. Luego de lavarse dos veces, se dejó secar el sólido húmedo en CHCl<sub>3</sub> en un desecador. Finalmente se pesó el sólido remanente y se calculó la concentración de la dispersión original.

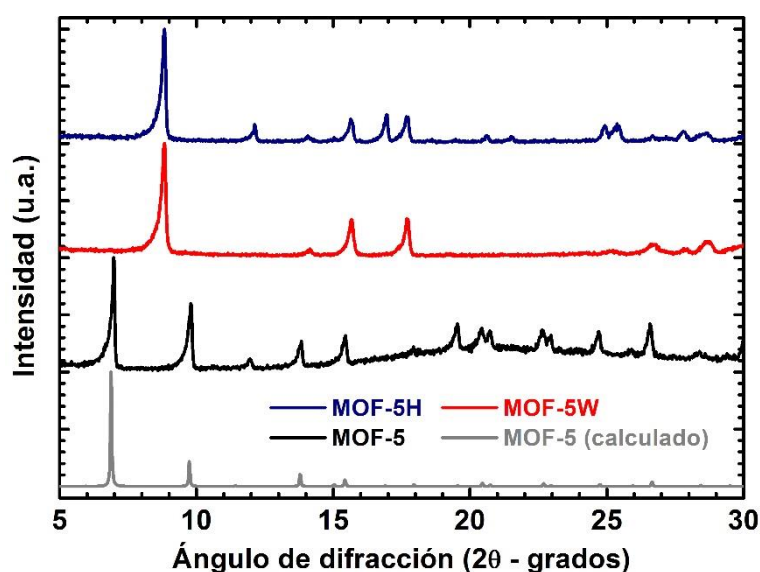
Cómo se adelantó en la sección 4.4, el MOF-5 da lugar a dos tipos de productos, los cuales se forman a diferentes tiempos de exposición a la humedad. Los productos de la hidrólisis del MOF-5 pueden obtenerse ya sea dispersando el *MOF* en agua o exponiéndolo a una atmósfera de humedad controlada. Ambos métodos dan lugar a los dos productos, que serán llamados MOF-5W y MOF-5H, dependiendo del tiempo de exposición en

cada caso. Para obtener el primer producto de hidrólisis, el MOF-5W, se optó por centrifugar una dispersión de MOF-5 y resuspenderla en agua dos veces. El MOF-5W fue almacenado en agua (por tiempos cortos). En cambio, el MOF-5H se lo preparó luego de centrifugar la dispersión en DMF de MOF-5 y lavarla con  $\text{CHCl}_3$  dos veces, para finalmente guardar el sólido (ya seco) en un recipiente cerrado de humedad ajustada entre 80 y 90% durante siete días. Dicho nivel de humedad se obtenía colocando un vaso de precipitados con una mezcla de agua: etilenglicol en relación 1:1 en dicho recipiente. La identidad de cada especie se confirmó por DRX.

## 5.2. ANÁLISIS DE LOS DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS-X

La Figura 5.1 muestra los patrones de difracción de Rayos-X (DRX) del MOF-5 y sus dos productos de hidrólisis. También se muestra el difractograma calculado a partir de la carta cristalográfica reportada para el MOF-5<sup>82</sup>, usando el programa PowderCell 2.3<sup>104</sup>. Todos los patrones están normalizados para su mejor comparación.

Una de las cosas que puede llamar la atención es una señal ancha, alrededor de  $2\theta = 20^\circ$ , en el patrón del MOF-5. Esto se debe a que dicho difractograma se obtuvo a partir del sólido húmedo en DMF, el solvente usado para el almacenamiento del material. El MOF-5 puede ser aislado luego de centrifugar la



**Figura 5.1** Patrones de difracción de Rayos-X calculado (gris) y experimental (negro) del MOF-5, MOF-5W (rojo) y MOF-5H (azul).

dispersión, redispersar el sólido en  $\text{CHCl}_3$  y dejar secar el mismo en un recipiente cerrado con muy baja humedad. Teniendo en cuenta que es un proceso laborioso y que luego se lo redispersaría en DMF para llevar a cabo otras mediciones, no se procedió de este modo en general. La Figura 5.2 muestra el difractograma de Rayos-X de una muestra de *MOF-5* secado de esa manera. Puede apreciarse la desaparición de la banda ancha a  $20^\circ$  debida al solvente y una inversión de los primeros dos picos, que puede deberse a la adsorción de agua durante la obtención del difractograma, ya que dichas señales a ángulos bajos son muy susceptibles a la presencia de moléculas huésped en los poros del material, al igual que ocurre con las zeolitas<sup>94</sup>. En efecto, en otros trabajos puede observarse que la modificación de la morfología del *MOF-5*, ya sea por la introducción de meso o macroporos<sup>105</sup> o por la síntesis del mismo en las cavidades de un material mesoporoso, como el SBA-15<sup>106</sup>, produce el mismo efecto en su patrón de DRX.

Se puede observar, de la Figura 5.1, que la hidrólisis del *MOF-5* tiene dos etapas. Primero, el difractograma cambia ostensiblemente debido a la transformación del *MOF-5* en una nueva fase, el *MOF-5W*. Sin embargo, el *MOF-5W* también sufre transformaciones cuando la exposición al agua o la humedad es prolongada. Este nuevo material, que será denominado *MOF-5H*, presenta claramente los picos atribuibles al *MOF-5W*, junto a otros nuevos que no han sido identificados en la literatura antes de la aparición del primer artículo científico obtenido a partir del presente trabajo doctoral<sup>107</sup>.

Como se menciona en el capítulo anterior, algunos autores han sugerido que lo que se ha denominado en este trabajo como *MOF-5W* es el *MOF-5* con algunos enlaces Zn-O rotos<sup>83,88</sup>.

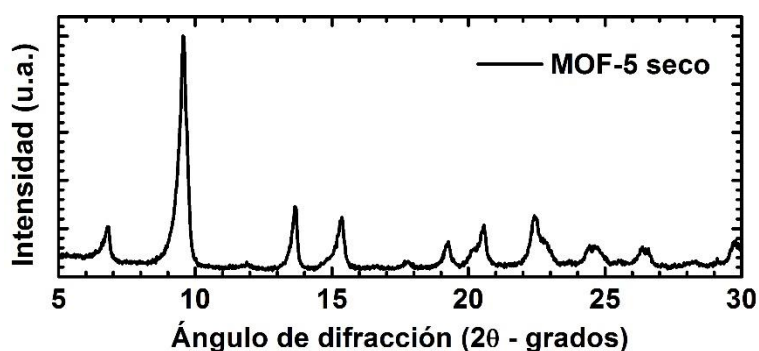
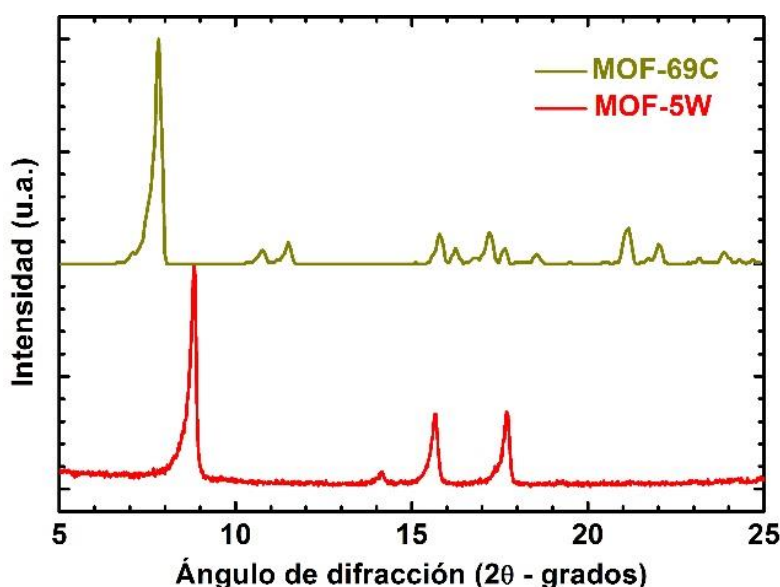


Figura 5.2 Patrón de difracción de Rayos-X de una muestra de *MOF-5* seca.

Hausdorf *et al.*<sup>98</sup> han argumentado que el MOF-5W es *MOF-69*<sub>desolv</sub> y otros han llegado a decir directamente que es *MOF-69C*<sup>\*</sup>. La Figura 5.3 muestra los difractogramas del MOF-5W y el *MOF-69C* (digitalizado del trabajo de Hausdorf *et al.*<sup>98</sup>). Como puede verse, no hay correspondencia entre los dos difractogramas, por lo que puede descartarse fácilmente la afirmación hecha en algunos trabajos relativamente recientes de que el MOF-5 da lugar a *MOF-69C* cuando se lo expone a la humedad.

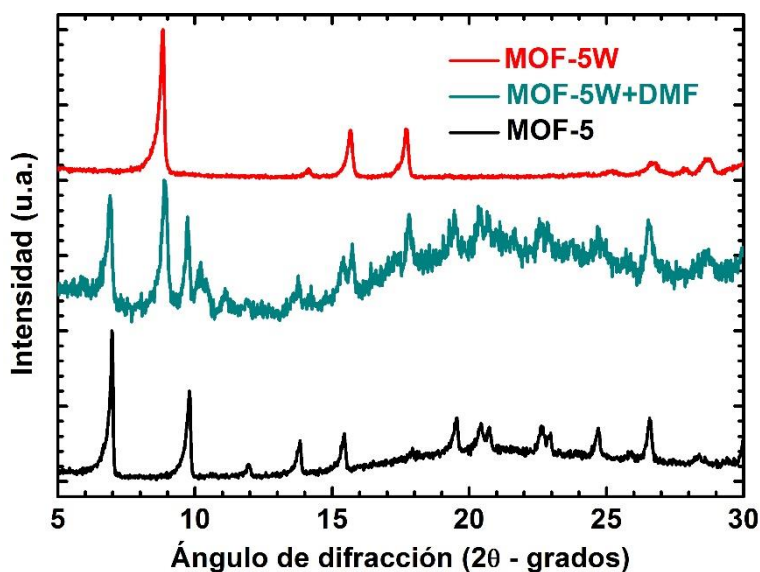
Sin embargo, todavía queda abierta la cuestión de si el MOF-5 da lugar al *MOF-69C* “desolvatado”. Cabe destacar que, por lo general, la desolvatación de un material poroso no suele dar lugar a la aparición de nuevos picos en el patrón de Rayos-X. La distorsión de la red por la ruptura de algunos enlaces periféricos Zn-O, parece ser una explicación más razonable en ese sentido. Además, como se mencionó previamente, el *MOF-69C* presenta un *cluster* significativamente diferente al del MOF-5. Finalmente, el hecho de que el MOF-5 puede recuperarse parcialmente a partir de MOF-5W simplemente dispersando el sólido en DMF a temperatura ambiente (Figura 5.4), sugiere que estas especies deben ser estructuralmente parecidas<sup>†</sup>, lo cual permitiría la fácil interconversión.



**Figura 5.3** Patrones de difracción de Rayos-X del *MOF-69C* (dorado) y del MOF-5W (rojo).

\* Ver capítulo 4.

† Más adelante se analiza la información estructural que brindan los espectros vibracionales (Raman y FT-IR)



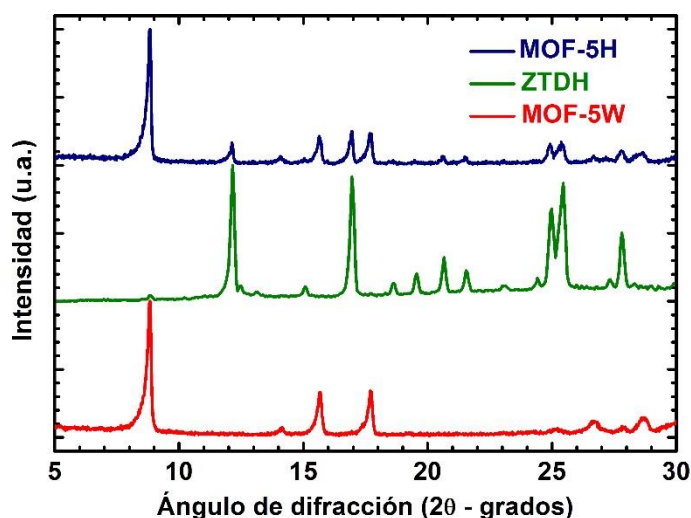
**Figura 5.4** Patrones de difracción de Rayos-X del *MOF-5* (negro), *MOF-5W* (rojo) y el sólido obtenido luego de resuspender el *MOF-5W* en DMF (naranja).

La exposición prolongada del *MOF-5W* al agua o la humedad da lugar al *MOF-5H*, que presenta los mismos picos que el *MOF-5W*, junto a otros nuevos. El análisis de la bibliografía sobre tereftalatos de zinc llevó a encontrar el trabajo de Thirumurugan *et al.*<sup>108</sup>, en el cual se caracterizan varios tereftalatos de zinc con diferentes grados de hidratación. En dicho trabajo, se encontró que el tereftalato de zinc dihidrato (TZDH) presenta picos en las mismas posiciones que las nuevas señales que aparecen en el *MOF-5H*. Para corroborar esto, se llevó a cabo la síntesis del TZDH\* y se analizó el sólido (Figura 5.5). El solapamiento perfecto entre los picos sin identificar del *MOF-5H* y aquellos del TZDH no deja lugar a dudas: el *MOF-5H* es una mezcla del *MOF-5W* y el TZDH y no una fase única como se sugiriera en trabajos anteriores<sup>98</sup>.

### 5.3. ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS VIBRACIONALES (RAMAN - FTIR)

Para preparar la muestra de *MOF-5* para los análisis vibracionales y evitar que se produzca la degradación por acción de la humedad ambiente, se centrifugó la dispersión en

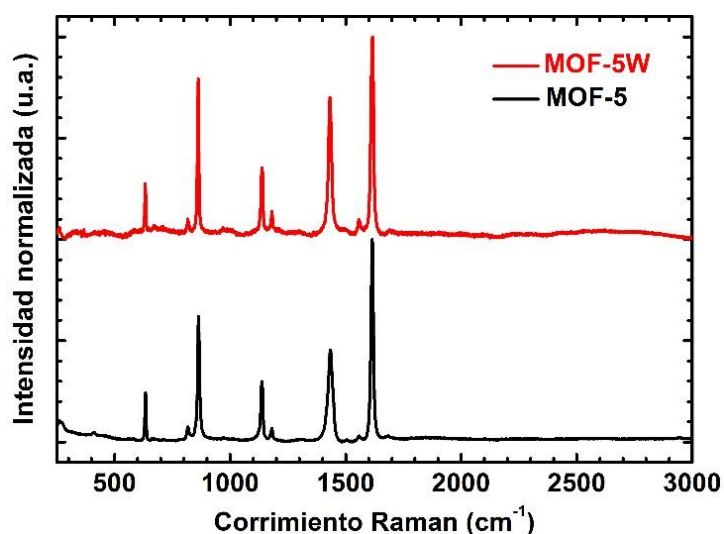
\* Se utilizó la síntesis del trabajo citado<sup>108</sup> que consiste en disolver 1.1 g de sulfato de zinc tetrahidrato, 0.3 g de hidróxido de sodio y 0.7 g de H<sub>2</sub>BDC en 20 ml de agua y calentar la solución en un reactor cerrado a 75°C durante 72 h. El sólido se lava con agua y se deja secar.



**Figura 5.5** Patrones de difracción del MOF-5W (rojo), TZDH (verde) y MOF-5H (azul).

DMF y se reemplazó el solvente por  $\text{CHCl}_3$ . Luego se dejó secar el sólido en presencia de  $\text{NaCl}$  (el cual no interfiere en la adquisición de los espectros Raman y de FTIR). El cloruro de sodio permite manipular el *MOF* sin que sufra alteraciones durante la adquisición de su espectro Raman y FTIR, como se verificó por análisis de DRX posteriormente (ver Anexo 5.1).

La Figura 5.6 muestra los espectros Raman del MOF-5 y el MOF-5W. Se puede observar la gran similitud de ambos espectros, lo cual es indicativo de similitudes estructurales. La señal a  $1435\text{ cm}^{-1}$  se debe a vibraciones  $\text{Zn-O}_{\text{lig}}^{109}$  (dónde  $\text{O}_{\text{lig}}$  representa el oxígeno periférico, del grupo carboxilato de los grupos  $\text{BDC}^{2-}$ ). Esto muestra que ambas especies siguen



**Figura 5.6** Espectros Raman del *MOF*-5 (negro) y el MOF-5W (rojo).



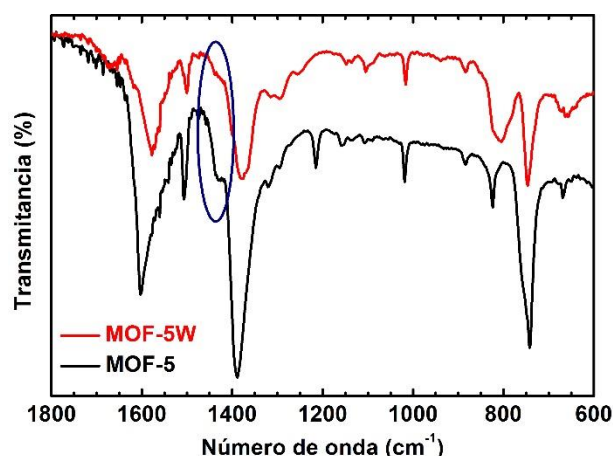


Figura 5.8 Espectros FTIR del *MOF-5* (negro) y el *MOF-5W* (rojo).

presentando enlaces  $\text{Zn-O}_{\text{lig}}$ . Por otra parte, la señal a  $1435\text{ cm}^{-1}$  desaparece en el espectro FTIR (Figura 5.7, marcado en azul). Esto se ha asociado en general a la ruptura de enlaces  $\text{Zn-O}^{109}$ . Estos dos efectos contrapuestos en la señal a  $1435\text{ cm}^{-1}$  apuntan a que la acción del agua es la de hidrolizar parcialmente dichos enlaces, como especulan otros autores<sup>83,88</sup>.

Habiendo identificado algunos de los aspectos de la estructura del *MOF-5W*, en contraste con reportes previos y con la determinación de las dos fases presentes en el *MOF-5H*, se

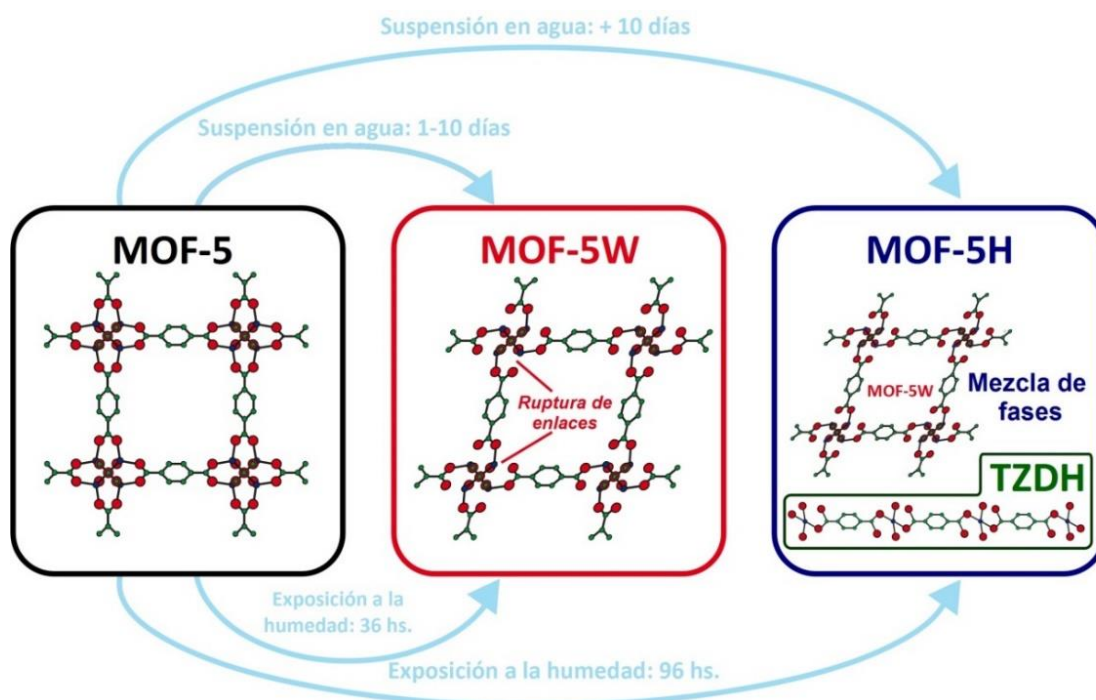


Figura 5.7 Descripción gráfica del proceso de hidrólisis del *MOF-5* y las características de los productos obtenidos.

puede representar gráficamente como se dan las transformaciones del MOF-5 en presencia de agua o de humedad ambiente, como se muestra en la Figura 5.8. En las siguientes secciones del trabajo se analizarán las propiedades ópticas de los materiales y sus propiedades fotocatalíticas.

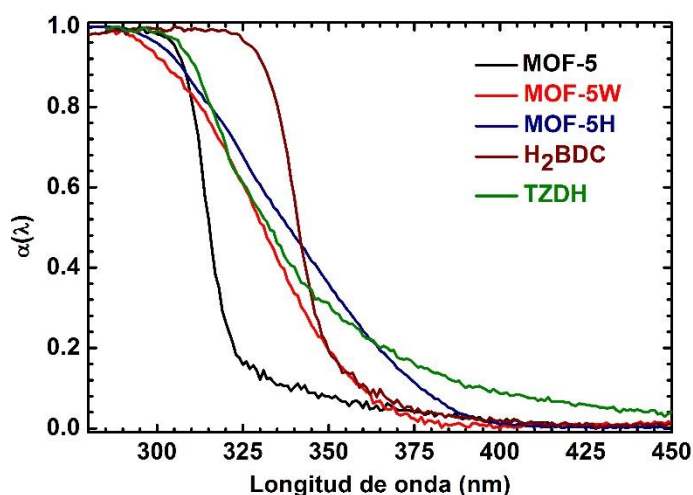
#### 5.4. PROPIEDADES ÓPTICAS.

Los espectros de absorción de luz UV-Visible del MOF-5, MOF-5W y H<sub>2</sub>BDC se obtuvieron a partir de los sólidos colocados entre dos placas de cuarzo. En el caso del MOF-5, el sólido se centrifugó de la dispersión en DMF y se lo analizó húmedo. Se obtuvieron los espectros de reflectancia difusa en modos de transmisión y reflectancia. En la Figura 5.9 se presentan los espectros como la proporción de luz absorbida,  $\alpha(\lambda)$ , calculada como (ver Sección 3.3):

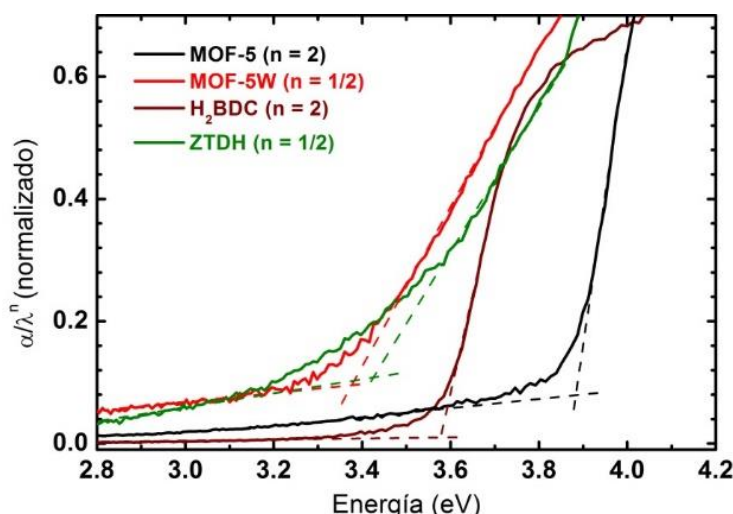
$$\alpha(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda) \quad [5.1]$$

Donde  $R(\lambda)$  y  $T(\lambda)$  son las fracciones de luz absorbida y transmitida.

A partir de los espectros puede estimarse el bandgap de las especies analizadas. Hay varias maneras de estimar el *bandgap* a partir del espectro de un sólido, como muestra el trabajo de Nowak *et al.*<sup>61</sup> Aquí se presentan los gráficos de Tauc utilizando la función  $\alpha(\lambda)$ , obtenida por la ecuación 5.1. El exponente a la que se eleva la frecuencia depende del tipo de transición (Sección 2.2). En base a los perfiles de absorción UV-Visible, se designa al MOF-5 y al H<sub>2</sub>BDC como semiconductores directos



**Figura 5.9** Espectros UV-Visible del MOF-5 (negro), MOF-5W (rojo), MOF-5H (azul), H<sub>2</sub>BDC (marrón), TZDH (verde).

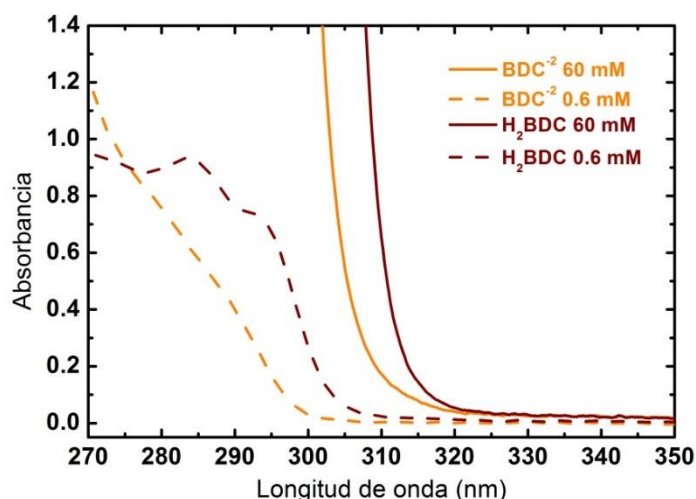


**Figura 5.10** Diagramas de Tauc para los semiconductores directos *MOF-5* (negro) y  $H_2BDC$  (marrón) e indirectos *MOF-5W* (rojo) y *TZDH* (verde).

y al *MOF-5W*, junto al *TZDH*, como indirectos. La Figura 5.10 muestra los gráficos de Tauc de los diferentes compuestos.

La comparación entre los espectros UV-Visible del *MOF-5* y el  $H_2BDC$  ha sido usada en el trabajo de Lin *et al.*<sup>89</sup> para justificar la supuesta transferencia de carga ligando-metal (TCLM) existente en el *MOF-5*. En dicho artículo, se compara una muestra de *MOF-5* con una solución diluida de ácido tereftálico. Los diagramas de Tauc arrojaban valores de 3.8 y 4.0 eV, respectivamente. En función de este corrimiento al rojo se justificó dicho mecanismo de transferencia de carga. Sin embargo, los *bandgaps* de los sólidos (que se obtienen de la Figura 5.10) arrojan la relación inversa: el *MOF-5* absorbe luz a longitudes de onda más cortas que el  $H_2BDC$ . Estas diferencias pueden ser atribuibles a las interacciones  $\pi$ - $\pi$ <sup>89</sup> de los anillos bencénicos, cuya magnitud cambia según si las moléculas orgánicas se encuentran en fase sólida o en soluciones concentradas o diluidas.

Por ejemplo, soluciones de ácido tereftálico de diferentes concentraciones presentan diferentes bordes absorción UV-Visible, como se puede ver en la Figura 5.11. Esto hace que la comparación entre el *MOF-5* y el  $H_2BDC$  no sea tan directa para justificar la naturaleza de la excitación del armazón metal-orgánico. La comparación hecha por Lin *et al.*<sup>89</sup> está basada en medidas hechas en fases diferentes, mientras que la medida en fase sólida presenta el problema que las distancias promedio entre los anillos aromáticos del *MOF-5* es mayor que en  $H_2BDC$ , debido a que, las moléculas orgánicas del armazón metal-

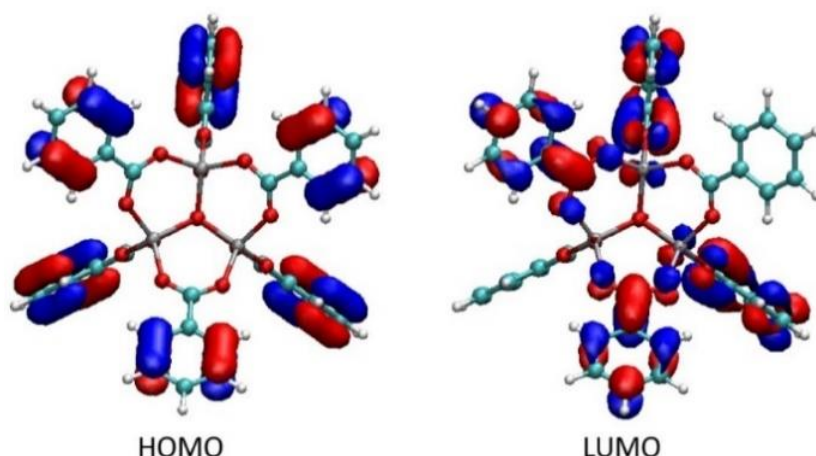


**Figura 5.11** Espectros UV-Visible de soluciones acuosas de tereftalato de sodio (naranja) y soluciones de ácido tereftálico en DMF (marrón) de concentraciones 60 mM (líneas continuas) o 0.6 mM (líneas cortadas).

orgánico están separadas por sus microporos, cosa que no ocurre en el ácido tereftálico. Además, la comparación de la absorción UV de soluciones del tereftalato de sodio con soluciones del ácido, muestra que también podría haber un corrimiento al rojo de estas últimas simplemente por la protonación del ácido. Este efecto de la protonación del ligando explicaría, por ejemplo, el corrimiento al rojo del MOF-5W. No obstante, queda claro que la comparación de los espectros de absorción no puede ser utilizada directamente o de manera aislada para comprender el mecanismo de excitación estas especies. Necesariamente hay que apelar a modelos computacionales que permitan explicar estas tendencias.

#### 5.5. MODELADO DE LA ABSORCIÓN

En la sección 4.3 se mencionó el trabajo de Ji *et al.*<sup>91</sup> empleado para modelar la absorción del MOF-5 (y que es la base para modelar en este trabajo la absorción de luz del MOF-5W). Dicha estrategia utiliza un *cluster* representativo para calcular la absorción visible del MOF-5. En este trabajo, se optimizó la misma estructura para modelar el MOF-5. Dicho cálculo fue realizado empleando el programa Gaussian 09, revisión C.01. Se empleó el funcional BLYP en todos los casos, excepto cuando se indique lo contrario. La función base empleada fue cc-PVDZ. El fragmento optimizado obtenido resultó ser similar a la descrita en el trabajo de referencia (ver Anexo 5.2). El cálculo



**Figura 5.12** Orbitales de frontera del *MOF-5*. Por simplicidad, se muestra sólo uno de los tres LUMOs degenerados.

---

de frecuencias confirmó que la estructura obtenida correspondía a un mínimo de energía.

Una vez verificado que la geometría del *cluster* era aceptable se realizó el cálculo de TDDFT para encontrar las energías de las transiciones electrónicas y las funciones de onda de los orbitales de frontera. La Tabla 4.1 compara algunos *bandgaps* obtenidos en la sección anterior con las energías de las transiciones calculadas usando los funcionales BLYP y B3LYP.

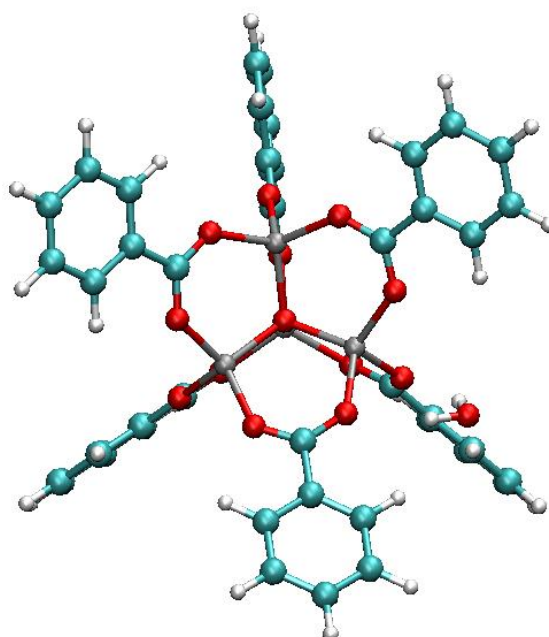
La primera observación importante es la relativa correspondencia entre los *bandgaps* estimados experimentalmente y los calculados, que muestran también que la absorción del MOF-5 está corrida al azul respecto del ácido tereftálico, H<sub>2</sub>BDC\*. El análisis de los orbitales de frontera del MOF-5 (Figura 5.12) se condice con el resultado de Ji *et al.*<sup>91</sup> que muestra que la excitación está centrada en los ligandos y no en el *cluster* Zn<sub>4</sub>O, como sugirieran otros trabajos<sup>21,86,88-90</sup>. El HOMO está localizado en los seis ligandos, mientras que el LUMO está compuesto por tres estados degenerados, en los que la densidad electrónica se ubica en cuatro de las seis *SBU*s orgánicas.

\* La optimización y el cálculo de frecuencias del H<sub>2</sub>BDC también confirman que la geometría es adecuada para el cálculo de TDDFT. Ver estructura optimizada y distancias de enlace en el Anexo 5.3.

Material	Bandgap experimental (eV)	Bandgap calculado (eV)	
		BLYP	B3LYP
MOF-5	3.86	4.02	4.78
MOF-5W (MOF-5_H2O)	3.37	3.62	4.74
H <sub>2</sub> BDC	3.58	3.57	4.36

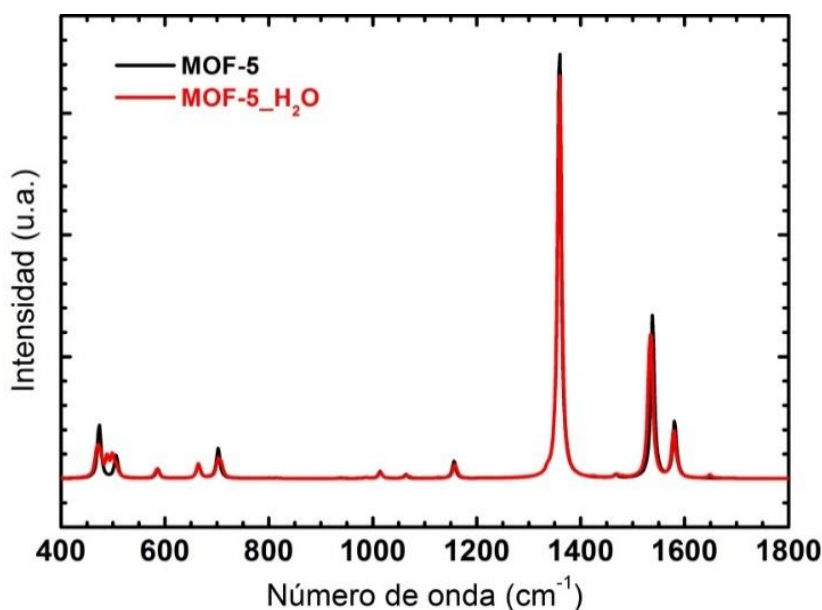
**Tabla 4.1** Comparación de los *bandgaps* obtenidos experimentalmente y los calculados a partir de los fragmentos (empleando los funcionales BLYP y B3LYP). En rojo, los resultados del *cluster* MOF-5\_H<sub>2</sub>O, que busca modelar las propiedades del MOF-5W, cuya estructura se desconoce.

Para poder estudiar el efecto de la hidrólisis del MOF-5 en sus propiedades ópticas, sería óptimo contar con la estructura del MOF-5W. Sin embargo, la estructura de la misma, como se ha comentado, no ha sido resuelta ni experimental ni teóricamente. En la Sección 5.2 se descartó la idea de que el MOF-5W corresponde al *MOF-69C<sub>desolv</sub>*, pero no se cuenta con una estructura definida para poder modelar sus propiedades. Por otro lado, se comentó en el capítulo 4 que el trabajo de Greathouse *et al.*<sup>103</sup> no da por resultado final una estructura para el MOF-5W. En ese contexto, se propone abordar las propiedades del MOF-5W con un modelo sencillo obtenido luego agregar una molécula de agua a la estructura optimizada



**Figura 5.13** Estructura optimizada del *MOF-5\_H<sub>2</sub>O*. Obsérvese la molécula de agua en la parte inferior derecha de la estructura.





**Figura 5.14** Espectros IR calculados del *MOF-5* (negro) y del *MOF-5\_H<sub>2</sub>O* (rojo).

---

del *MOF-5* (en la cercanía del cluster de  $\text{Zn}_4\text{O}$ ). La estructura se optimizó hasta llegar a un mínimo de energía y se verificó mediante un cálculo de frecuencias que la especie obtenida corresponde a un estado estable. La estructura obtenida a partir de este modelo será denominada *MOF-5\_H<sub>2</sub>O*. Su forma optimizada se muestra en la Figura 5.13, mientras que las distancias interatómicas y ángulos de enlace junto a las frecuencias obtenidas se muestran en el Anexo 5.4.

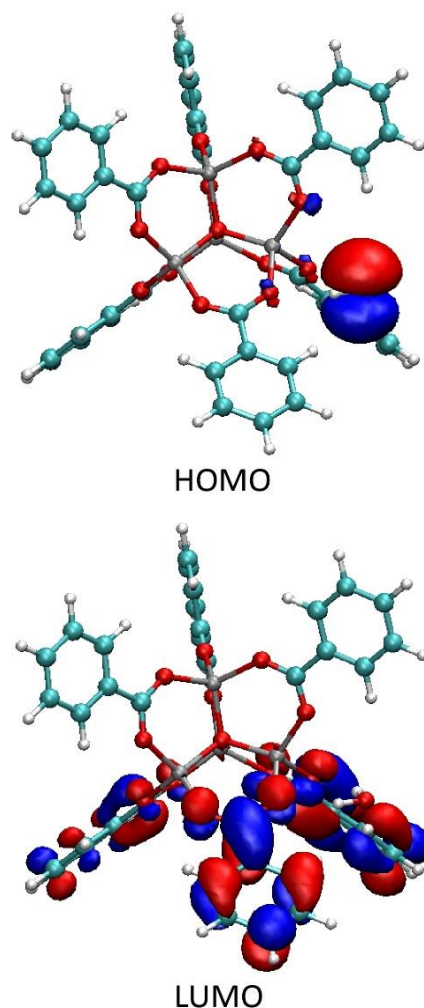
Una característica destacable es que el espectro FTIR calculado para el *MOF-5\_H<sub>2</sub>O* es casi idéntico al calculado para el *MOF-5* (Figura 5.14). Después de todo, puede apreciarse en la Figura 5.13 que la molécula de agua no rompe los enlaces periféricos  $\text{Zn-O}$ , por lo que no hay grandes cambios en los modos vibracionales de los *clusters* modelados.

Pese a las similitudes entre los espectros FTIR calculados, la absorción de luz cambia considerablemente al ir del *MOF-5* al *MOF-5\_H<sub>2</sub>O*. El *bandgap* calculado por TDDFT sobre la estructura optimizada del *MOF-5\_H<sub>2</sub>O* es similar al experimental (correspondiente al *MOF-5W*), y más importante, también está corrido al rojo respecto del cálculo de la absorción UV del *MOF-5* (Tabla 4.1). El análisis de los orbitales de frontera, que se muestra en la Figura 5.14, explica este

corrimiento al rojo. El LUMO sigue localizado en los ligandos\* pero el HOMO ahora se encuentra sobre la molécula de agua.

Es interesante tener en cuenta los resultados de los cálculos usando el funcional híbrido B3LYP. Los *bandgaps* estimados a partir de los cálculos de TDDFT que se hicieron con dicho funcional son significativamente mayores que los obtenidos con BLYP, que arroja valores mucho más cercanos a los experimentales. En particular, es notable que los orbitales de frontera obtenidos con el funcional B3LYP (Figura 5.16) para el MOF-5\_H<sub>2</sub>O estén centrados en los ligandos ignorando, si se quiere, la molécula de agua (comparar con Figura 5.15). Además, los *bandgaps* estimados para el MOF-5 y el MOF-5\_H<sub>2</sub>O son muy similares entre sí al usar B3LYP como funcional.

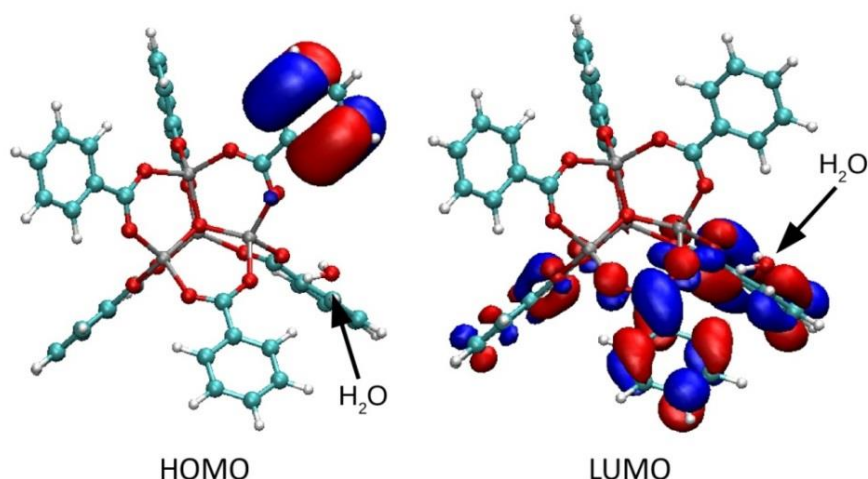
---



**Figura 5.15** Orbitales de frontera del MOF5\_H<sub>2</sub>O.

\* No obstante, la aparición de la molécula de agua rompe la simetría, y con ello, la degeneración de los estados que constituían el LUMO en el MOF-5.





**Figura 5.16** Orbitales de frontera del *MOF-5*<sub>H<sub>2</sub>O</sub> obtenidos por TDDFT con el funcional B3LYP.

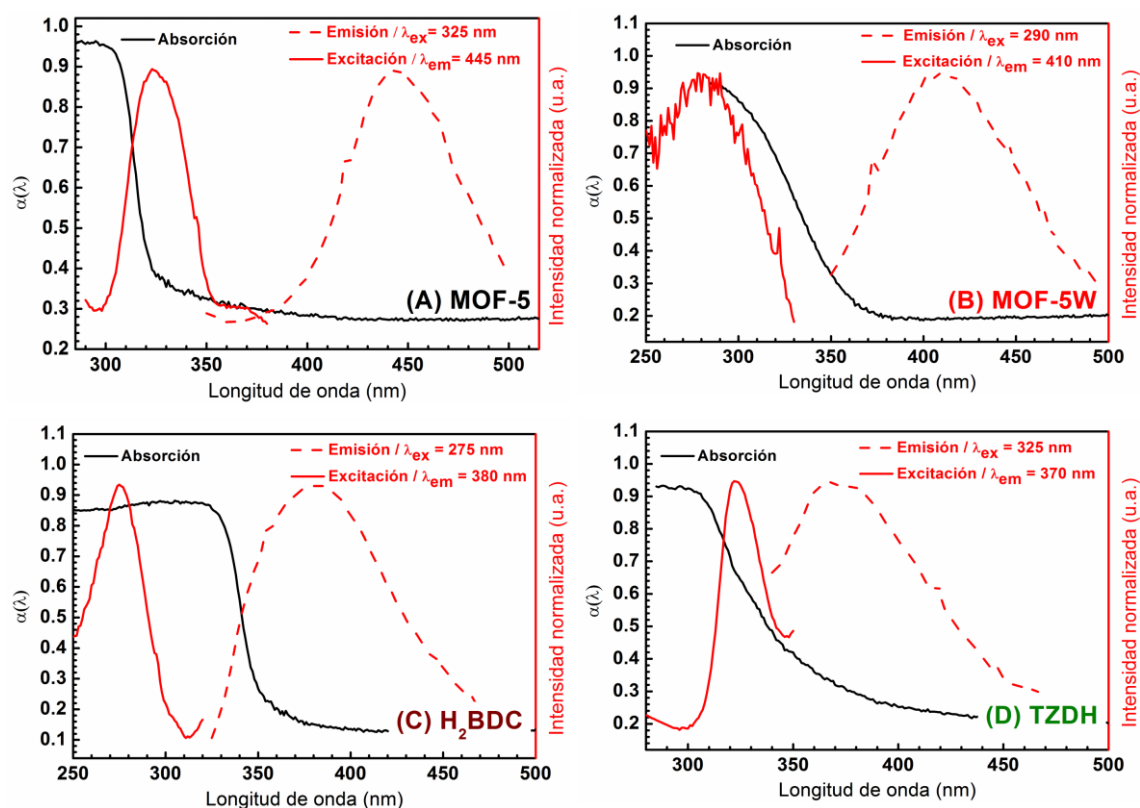
Esta tendencia contrasta con el corrimiento al rojo observado experimentalmente, además la similitud de los *bandgaps* calculados con los experimentales. Esto se explica, en parte\*, por el hecho de que el cálculo con el funcional B3LYP no considera el efecto de la molécula de agua en las propiedades electrónicas del *MOF-5*<sub>H<sub>2</sub>O</sub>. Sin embargo, conviene recordar que este modelo no predice la ruptura de los enlaces Zn-O, aunque las medidas de FTIR prueban que esto ocurre, al menos parcialmente. Por esa razón, se postula que sería más correcto adscribir el corrimiento al rojo de la absorción del *MOF-5W* a la protonación del ligando, en vez de al agua presente en el modelo propuesto.

Para complementar el análisis hecho a partir del modelado de las estructuras, se estudió entonces la fotoluminiscencia de los materiales sintetizados.

#### 5.6. ANÁLISIS DE LA FOTOLUMINISCENCIA

La Figura 5.17 muestra, entre otros, el espectro de excitación y emisión del *MOF-5*, mientras que la Tabla 5.2 resume los

\* El otro punto importante en la discrepancia en el *bandgap* calculado es el hecho de que el funcional B3LYP de por sí ya sobreestima el borde de absorción cuando el ligando orgánico está involucrado, como se ve en el *MOF-5* y el *H<sub>2</sub>BDC*.



**Figura 5.17** Espectros de absorción UV visible (líneas negras), de excitación (líneas rojas continuas) y de emisión fotoluminiscente (líneas rojas cortadas) de: (A) MOF-5, (B) MOF-5W, (C) H<sub>2</sub>BDC y (D) TZDH.

resultados. A simple vista se observa que el máximo de excitación del MOF-5 se encuentra en una región del espectro en el que la absorción de luz es muy baja. Esta característica no ha sido discutida previamente, aunque varios han analizado la fotoluminiscencia del MOF-5<sup>22,89</sup>. Las citadas referencias usan, sin embargo, el método de Kaye *et al.*<sup>84</sup> para preparar el MOF-5, en vez de la de Tranchemontagne *et al.*<sup>85</sup>, empleada aquí. Aunque el *bandgap* del sólido obtenido por aquella estrategia es ligeramente diferente<sup>89</sup>, la tendencia observada es la misma. Mientras que Feng *et al.*<sup>22</sup> reportan el máximo de excitación a 325 nm, Lin *et al.*<sup>89</sup> muestran que el borde de absorción del MOF-5 se encuentra a 318 nm. Este corrimiento al rojo del máximo de excitación respecto del borde de absorción indica la emisión fotoluminiscente del MOF-5 se produce por transiciones *interbandgap*. Por lo visto, esto es independiente del método de síntesis elegido para la obtención del armazón metal-orgánico, ya que el MOF-5 preparado en este trabajo presenta la misma tendencia.

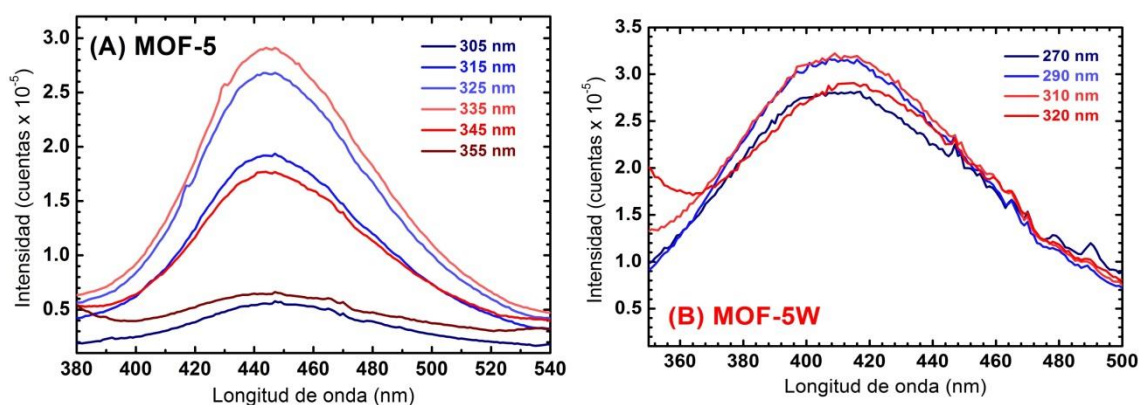
Material	<i>Bandgap</i> (nm)	Máximo de excitación (nm)	Máximo de emisión (nm)
MOF-5	318	325	450
TZDH	363	325	370
H <sub>2</sub> BDC	344	275	390
MOF-5W	367	280	405

**Tabla 5.2** Bandgaps y máximos de excitación y emisión de los materiales puros analizados.

El máximo de emisión del MOF-5 fue empleado para determinar su pureza o, más específicamente, si hay ZnO en el material. La muestra obtenida emite a 450 nm, con lo que se descarta la presencia de óxido de zinc (que emite a 550 nm<sup>21,22,88</sup>). El máximo de emisión hallado difiere con aquel encontrado por Feng *et al.* (400 nm), pero esto puede deberse precisamente a diferencias en la morfología. La emisión fotoluminiscente en los sólidos depende de la existencia de estados superficiales atrapados (generados por defectos en el material)<sup>110</sup>, lo cual depende a su vez de la cristalinidad. Como las estrategias mencionadas para obtener el MOF-5 dan lugar a sólidos con morfologías distintas<sup>22</sup>, es muy probable que residan allí las diferencias observadas. Por otra parte, el máximo de emisión no cambia al modificar la longitud de onda de excitación (Figura 5.18A), lo cual demuestra que no hay más de una especie emitiendo luz en esa región del espectro. Si así fuera y si los máximos de emisión y excitación de ambas especies fuesen diferentes, entonces el máximo de emisión de la muestra debería ir cambiando al variar la longitud de onda de irradiación, como se verá más adelante.

La fotoluminiscencia del MOF-5W presenta un máximo de emisión a 400 nm (Figura 5.17B), es decir, está corrida al azul respecto de la emisión del MOF-5. Al contrario del MOF-5, hay una correlación mucho más marcada entre la absorción y el espectro de excitación, el cual presenta su máximo a 290 nm. El análisis de la emisión a diferentes longitudes de onda de excitación también revela que la especie es la única que emite radiación, pues el máximo de emisión se mantiene constante (Figura 5.18B).

Todo esto hace ver que las propiedades ópticas del MOF-5W se asemejan bastante a aquellas del ácido tereftálico (cuyos espectros aparecen en la Figura 5.17C). Ya se mostró que los *bandgaps* eran similares y se puede observar que los máximos

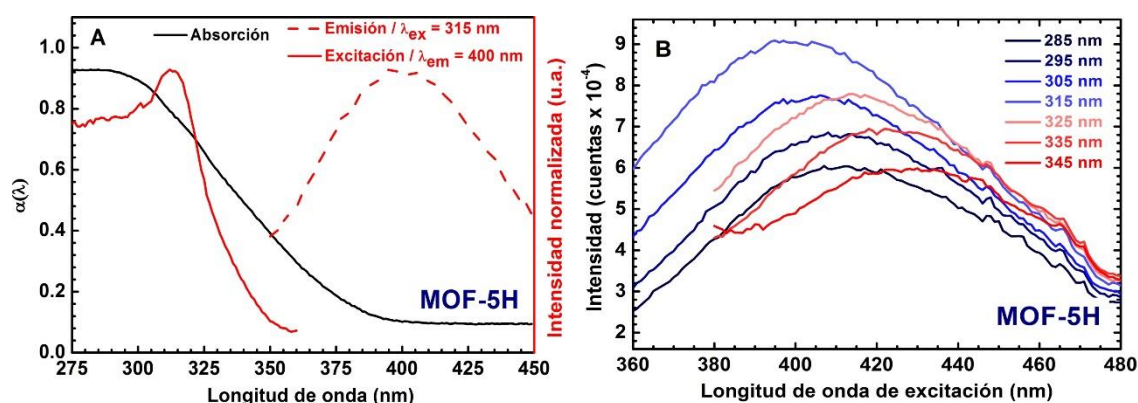


**Figura 5.18** Espectros de emisión de (A) *MOF-5* y (B) *MOF-5W* a diferentes longitudes de onda de excitación.

de excitación también lo son. Todo esto permite inferir que la protonación de los grupos carboxilato por la hidrólisis del *MOF-5* controla las propiedades ópticas del *MOF-5W*. Al contrastar esto con el modelo computacional utilizado, resulta razonable pensar que las propiedades ópticas del *MOF-5W*, más que estar determinadas por una especie de transferencia de carga agua-ligando, está dominada por una transferencia de carga ligando-ligando, y los corrimientos de la absorción y la excitación se deben a la protonación de estos, como se mencionara anteriormente.

La emisión del *MOF-5W* y el  $\text{H}_2\text{BDC}$  son similares, pero esto puede ser más bien fortuito, y no debido a que el *MOF-5W* presenta unidades de ácido tereftálico por la hidrólisis de enlaces  $\text{Zn-O}$ . Feng *et al.*<sup>22</sup> encontraron que la exposición a la humedad de su muestra de *MOF-5* (cabe recordar que lo sintetizaron por otro método<sup>84</sup>) emite a 450 nm. Nuevamente, estas diferencias se han de deber muy probablemente a las diferencias en la morfología y en los estados superficiales. De hecho, el tereftalato de zinc dihidrato (TZDH), presenta una emisión (Figura 5.17D) semejante a la del  $\text{H}_2\text{BDC}$ , lo cual no se condice con los efectos asociados a la protonación o desprotonación de la especie orgánica en la estructura electrónica de la misma.

No obstante, la excitación del tereftalato de zinc dihidrato es similar a aquella del *MOF-5*. Esto aboga nuevamente por la influencia de la protonación o no de los ligandos en las propiedades ópticas de estos materiales. Curiosamente, el TZDH también presenta su máximo de excitación en una región



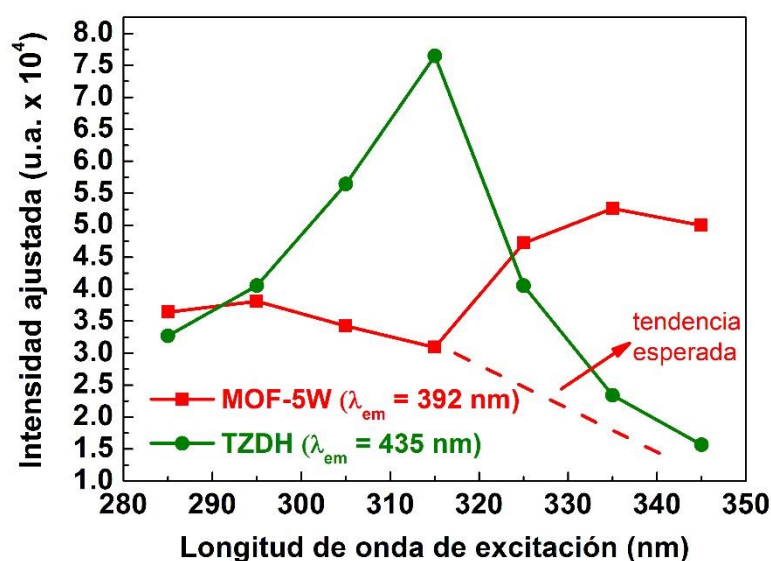
**Figura 5.19** (A) Espectros de absorción UV visible (línea negra), de excitación (línea roja continua) y de emisión fotoluminiscente (líneas rojas cortadas) del MOF-5H. (B) Espectros de emisión del MOF-5H a diferentes longitudes de onda de excitación.

dónde la absorción no es tan alta, aunque es a energías más altas que su *bandgap*.

Por último, queda analizar la fotoluminiscencia del MOF-5H. La Figura 5.19A muestra que la mayor emisión se produce bajo excitación de 400 nm y que el máximo de excitación se encuentra a 315 nm, un valor intermedio entre aquel del MOF-5W y del TZDH (las especies que lo componen). Al estudiar cómo cambia la emisión a diferentes longitudes de onda de excitación (Figura 5.19 B) se observa que el máximo de emisión cambia significativamente. Esto era esperable, ya que las dos especies que constituyen este material emiten luz en regiones diferentes, pero cercanas.

Se deconvolucionaron los espectros de emisión para distinguir la emisión de los dos compuestos que constituyen el MOF-5H. Los detalles pueden consultarse en el Anexo 5.5. Las dos señales ajustadas presentan máximos de emisión a 436 y 389 nm. La primera es atribuible al MOF-5W y la segunda al TZDH, aunque ambos se encuentran desplazadas hacia el rojo, respecto de los máximos obtenidos al analizar los sólidos puros. Los corrimientos en las emisiones de estos materiales podrían ser indicativos de ciertas interacciones entre ambos que alteren los estados superficiales, aunque dicha posibilidad no se exploró en mayor detalle.

A partir de las señales deconvolucionadas, se analizó la contribución de cada una a los diferentes espectros de emisión obtenidos al modificar la longitud de onda de excitación (Figura 5.20). Así, se encontró que la contribución del tereftalato de zinc



**Figura 5.20** Contribución relativa de cada especie constituyente del MOF-5H (MOF-5W y TZDH) a su emisión a las diferentes longitudes de onda de excitación.

dihidrato era máxima a 315 nm, muy cercano a los 325 nm correspondientes al máximo de excitación del material puro. Debido a que el máximo de excitación del MOF-5W se encuentra a 280 nm, se hubiese esperado que, a longitudes de onda mayores de 320, la contribución de esta especie tendiese a decaer (ver línea de guiones en la Figura 5.20). Sin embargo, el MOF-5W tiene una contribución apreciable en la emisión del MOF-5H hasta longitudes de onda bastante mayores que 280 nm (el máximo de excitación del MOF-5W). Esto puede deberse a la presencia del TZDH, ya que, como se mencionó en la sección 2.4, la formación de heteroestructuras producen cambios en el destino de los portadores de carga fotogenerados. Para el MOF-5H, estos posibles procesos no fueron estudiados en mayor detalle. Sin embargo, en la próxima sección se puede observar otro efecto de la interacción del MOF-5W y TZDH.

## 5.7. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

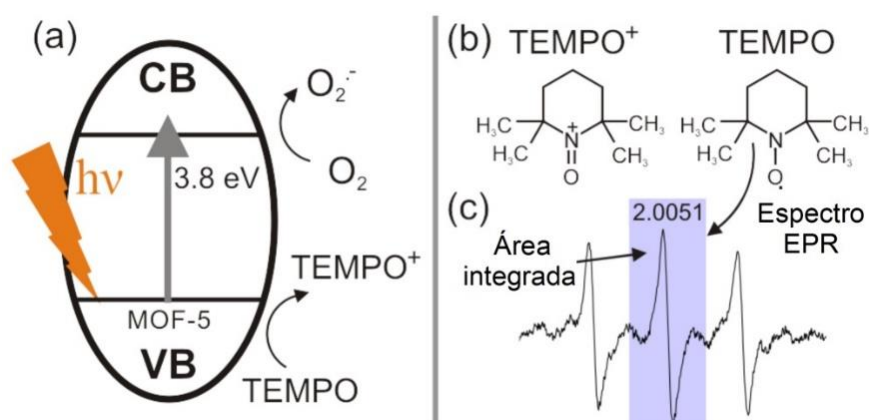
Finalmente, se estudió la actividad fotocatalítica de los materiales preparados para la fotodegradación de TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-piperidinoxi, ver Figura 5.21B) en DMF. El TEMPO es un radical libre estable que presenta un espectro de resonancia paramagnética electrónica sencillo, que consiste en un triplete debido a la constante de acoplamiento hiperfina del nitrógeno ( $a_N = 17.1$  G,  $s = 1$ ). Se encontró la señal central a  $g = 2.0051$ , tanto en DMF como en agua. Se eligió este compuesto



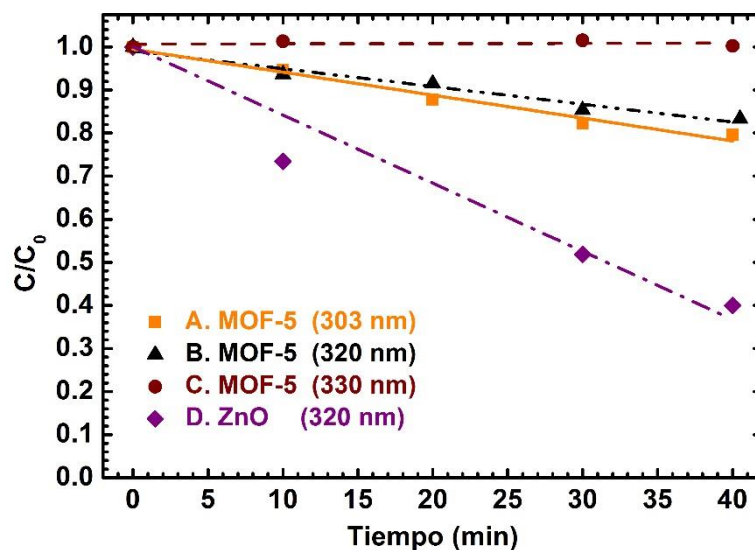
como especie a fotodegradar debido a que su evolución temporal puede seguirse con relativa facilidad por la técnica RPE, que presenta además una alta sensibilidad. Como se mencionó anteriormente, la presencia de agua en los sistemas en los que se usa al MOF-5 como fotocatalizador debe ser evitada para que no se produzca la formación de los productos de hidrólisis, como muy posiblemente haya ocurrido en reportes anteriores<sup>86,88</sup>.

Se prepararon dispersiones de 4.8g/l de fotocatalizador y una concentración inicial de TEMPO de 3.3  $\mu\text{M}$  (en DMF o en agua, según se indique). La irradiación se realizó con una lámpara de Hg/Xe de 1000W de alta presión, conectado a un monocromador (Schoeffel-Kratos). La longitud de onda de emisión de la lámpara fue variada entre 303 y 330 nm. El ancho de banda de la luz emitida era de 10 nm. Se tomaron muestras de 20 o 10  $\mu\text{l}$  a diferentes tiempos para analizar por RPE el contenido de TEMPO. La concentración de esta especie se cuantificó integrando la señal central del espectro de RPE (Figura 5.21C). En las condiciones empleadas, no se observó degradación considerable del TEMPO en los tiempos empleados de reacción en ausencia de fotocatalizador. El mecanismo propuesto para la fotodegradación del TEMPO es su oxidación por parte de los huecos fotogenerados, mientras que los electrones serían removidos por el oxígeno disuelto (Figura 5.21A).

La Figura 5.22 muestra las diferencias en la velocidad de degradación de TEMPO en DMF y en presencia de MOF-5 a diferentes longitudes de onda. Es interesante notar que con



**Figura 5.21** (A) Mecanismo propuesto para la degradación de TEMPO. (B) Estructuras del  $\text{TEMPO}^+$  y el TEMPO. (C) Espectro RPE típico del TEMPO, señalando el área de integración.



**Figura 5.22** Curvas de degradación de TEMPO utilizando MOF-5 como fotocatalizador (en DMF) bajo radiación de (A) 303 nm, (B) 320 nm, (C) 330 nm y utilizando (D) ZnO como fotocatalizador bajo radiación de 320 nm.

radiación de 330 nm no hay fotodegradación apreciable, pero a 320 nm ya se observa que el TEMPO se fotodegrada, lo cual está en conformidad con el valor determinado de *bandgap* en este trabajo, y no con los reportes que lo ubicaban a alrededor de 3.4 eV (365 nm).

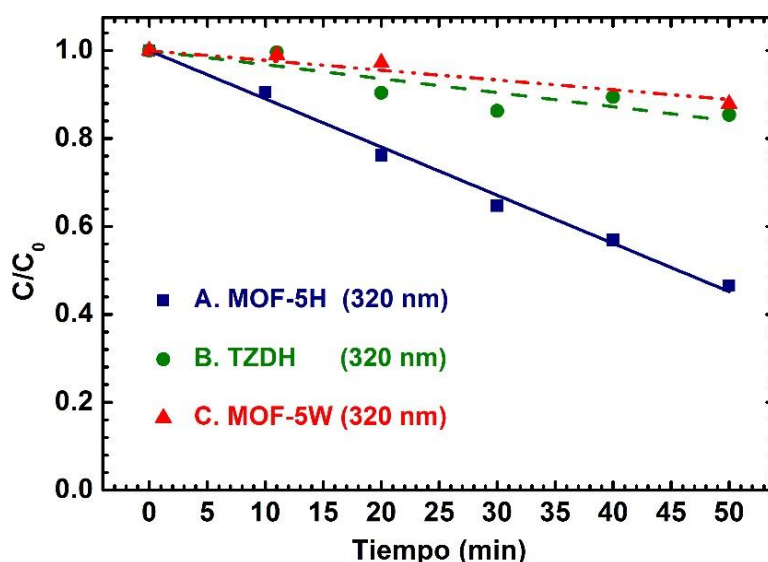
Se comparó la eficiencia del MOF-5 con óxido de zinc. Bajo radiación de 320 nm la velocidad de degradación de TEMPO del MOF-5 4 veces menor que la que se obtiene usando ZnO. Alvaro *et al.*<sup>86</sup> encontraron que el óxido de zinc degrada fenol en fase acuosa tres veces más rápido que el MOF-5. Pese a que la reacción es más lenta con MOF-5, el trabajo señala que la comparación debe hacerse comparando la cantidad de átomos metálicos presentes ya que las “unidades de tereftalato (...) [son] fotocatalíticamente inactivas”. Al normalizar por átomos de zinc presentes en cada fotocatalizador, el MOF-5 tiene un mejor rendimiento. Sin embargo, como se ha discutido, los ligandos cumplen un rol importante en la actividad óptica de este armazón metal-orgánico. Además, este no es el único caso en el que este tipo de comparaciones se lleva adelante. Khajavi *et al.*<sup>90</sup> también comparan una serie de armazones metal-orgánicos contra sus respectivas “monounidades”<sup>\*</sup> en función

<sup>\*</sup> Las “monounidades” son sólidos obtenidos en las mismas condiciones de síntesis que los respectivos *MOFs*, pero con ligandos monodentados en vez de bidentados, lo que da lugar a sólidos no porosos constituidos por una



del número de *clusters* presentes, por la misma razón. Está claro que estos autores buscan evitar el problema asociado con la incapacidad de cuantificar la cantidad de luz absorbida por los sólidos para hacer comparaciones en la eficiencia cuántica de estos procesos. Sin embargo, la naturaleza de la excitación del MOF-5 pone en duda la valía de dicho tipo de comparación.

Por otra parte, se mencionó anteriormente que en el trabajo de Álvaro *et al.* se llevó adelante la fotodegradación de fenol en *fase acuosa*. Esto sugiere que seguramente no había MOF-5 en esas condiciones sino MOF-5W y, posiblemente, TZDH. La Figura 5.23 muestra la degradación de TEMPO en presencia de los productos de hidrólisis del MOF-5: El MOF-5W, el MOF-5H y el TZDH. Se puede apreciar que la degradación no es muy rápida al emplearse MOF-5W y TZDH. Sin embargo, estos resultados no pueden compararse directamente con los anteriores, debido a que el solvente de reacción es agua en esos casos y no DMF. No obstante, es destacable el aumento en la velocidad de fotodegradación al emplearse MOF-5H. Esto sugiere la existencia de un efecto sinérgico entre las dos fases que lo constituyen, lo cual se corresponde con la posibilidad de que el MOF-5H puede ser una heteroestructura más que a una simple mezcla de MOF-5W y TZDH, como se mencionara en la sección anterior al analizar la contribución del MOF-5W en la emisión del MOF-5H.



**Figura 5.23** Curvas de degradación de TEMPO en presencia de (A) MOF-5H, (B) TZDH y (C) MOF-5W como fotocatalizador, bajo irradiación de 320 nm.

serie de *clusters* rodeado de ligandos orgánicos. Estas unidades forman sólidos cristalinos pero no poliméricos, como los *MOFs*.

## 5.8. CONCLUSIONES.

Se determinó el destino del MOF-5 cuando se lo expone a la humedad. Se distinguieron dos productos en la hidrólisis de este material, el MOF-5W y el MOF-5H. El primero es una especie distorsionada del MOF-5, con algunos enlaces Zn-O rotos, pero en la que se mantiene la estructura general del MOF-5. El MOF-5H es una mezcla de fases, en las que se encuentra el MOF-5W y el tereftalato de zinc dihidrato. Por primera vez, se caracterizaron los espectros de absorción UV-Visible de los productos de hidrólisis del MOF-5, lo cual arrojó los primeros indicios sobre el efecto de la protonación del ligando en las propiedades ópticas de estos materiales.

Se propuso un modelo para analizar el MOF-5W (de estructura desconocida) por medios computacionales, a partir de un modelo propuesto anteriormente<sup>91</sup> para el MOF-5. Esta especie de prueba convergió a un mínimo estable que permitió hacer una caracterización de sus propiedades ópticas. El estudio computacional del MOF-5 y el MOF-5\_H<sub>2</sub>O, como modelo del MOF-5W, permitió explicar el fenómeno del corrimiento al rojo del borde de absorción de este último. El estudio de la fotoluminiscencia del MOF-5, sus productos de hidrólisis y el H<sub>2</sub>BDC corroboró el rol que cumple el ligando en las propiedades ópticas de estos materiales. Además, se encontró que los espectros de emisión proveen información acerca del grado de hidrólisis, según si la especie analizada es MOF-5W (cuyo máximo no depende de la longitud de onda de excitación) o MOF-5H. De los espectros de emisión de este último pudo diferenciarse la contribución del MOF-5W y el TZDH en su emisión fotoluminiscente.

Se evaluó la actividad fotocatalítica del MOF-5 para la degradación del TEMPO y se la comparó con aquella del ZnO. Curiosamente, se obtuvieron resultados similares a los obtenidos por Alvaro *et al.*<sup>86</sup>, aunque en este sistema se aseguró la integridad estructural del MOF-5. En medio acuoso, el MOF-5H presenta una actividad mucho mayor a la de sus fases puras, lo cual podría ser indicativo de un efecto sinérgico entre las dos fases, como se ha observado en otros sistemas<sup>111,112</sup>. Ciertamente, el estudio y la comprobación de dicha sinergia puede ser objeto de futuras investigaciones.

En general, los aportes realizados han apuntado a aclarar diversas cuestiones problemáticas que han aparecido y

permanecido en la literatura. La posibilidad de obtener impurezas de ZnO en las síntesis a temperatura ambiente del MOF-5 y el efecto del agua en su estabilidad han dado lugar a consideraciones que merecen ser revisadas. En ese sentido, este trabajo puede guiar futuras investigaciones destinadas a determinar la estructura del MOF-5W y a un estudio más detallado de las condiciones en las que este material se forma. Por otra parte, el reconocimiento de la relevancia del rol del ligando en las propiedades ópticas de estos materiales puede llevar a estudios que analicen como modificar dichas propiedades ajustando las características de la unidad orgánica del *MOF*.



# **PARTE III: ARMAZONES METAL-ORGÁNICOS DE BASE TITANIO**



## CAPÍTULO 6. ARMAZONES METAL-ORGÁNICOS DE BASE TITANIO: ESTRATEGIAS DE SÍNTESIS Y SU USO EN MATERIALES COMPUESTOS.

---

### 6.1. OBTENCIÓN DEL MIL-125 Y SUS DERIVADOS.

La síntesis de armazones metal-orgánicos basados en diferentes metales, ciertamente abrió la puerta a la preparación de un *MOF* basado en titanio. El primer trabajo que reportó la obtención exitosa de un *MOF* de estas características fue el de Dan-Hardi *et al.* en 2009<sup>113</sup>. El sólido obtenido, de fórmula  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4(\text{BDC}^*)_6$ , ha sido denominado MIL<sup>†</sup>-125. Este material poroso fue preparado mediante una síntesis solvotermal en la que isopropóxido de titanio y ácido tereftálico se disuelven en una mezcla de DMF y metanol (MeOH). La solución es luego calentada a 150°C durante tres días para obtener el *MOF*.

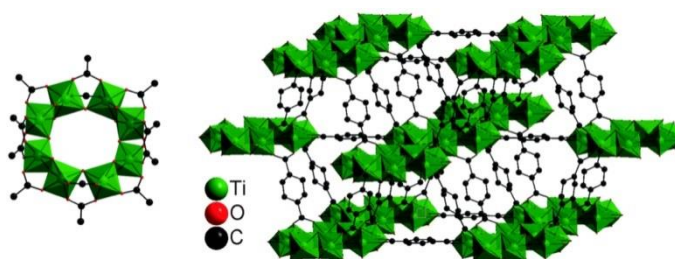
El MIL-125 está constituido por octámeros de  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4$  rodeados por 12 SBUs de iones tereftalato. Cuatro de ellos se anclan en el mismo plano del *oxo-cluster* mientras los restantes ocho se ubican en partes iguales por encima y por debajo del plano del octámero. Esto da lugar a una estructura tetragonal perteneciente al grupo espacial  $I4/mmm$  (ver Figura 6.1).<sup>113</sup>

Sin embargo, la síntesis descripta<sup>113</sup> da lugar a un material con una proporción de titanio superior a la esperada, debido a la formación de  $\text{TiO}_2$  amorfo. Esto se debe a la gran reactividad del isopropóxido de titanio, que da lugar a reacciones de hidrólisis muy fácilmente.

Otra estrategia de síntesis del MIL-125 ha sido desarrollada por Hendon *et al.*<sup>67</sup> en la cual se supera el problema de la gran reactividad del isopropóxido de titanio y se estudia el efecto que tiene el uso de derivados del ácido tereftálico en la síntesis. Este protocolo de síntesis incluye el uso de un precursor diferente de

\* Anteriormente se definió BDC = tereftalato =  $^-\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2^-$ .

† MIL es un acrónimo de “Material del Instituto Lavoisier”



**Figura 6.1** Estructura de la unidad octámerica del MIL-125 (izquierda) y estructura cristalina (grupo espacial  $I4/mmm$ ) del MIL-125. Figura tomada del trabajo de Devic *et al.*<sup>165</sup>

titanio. El isopropóxido de titanio se disuelve en una mezcla de acetonitrilo y ácido piválico\*. Esta solución se calienta a 150°C durante tres días para dar lugar a un *oxocluster* coordinado por ácido piválico, de fórmula  $Ti_8O_8(OOCC(CH_3)_3)_{16}$ . Este precursor se usa, entonces, en reemplazo del isopropóxido de titanio para la síntesis del MIL-125.

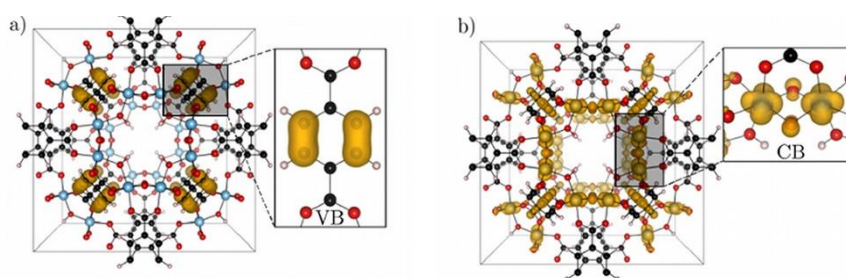
En el capítulo 7 se discutirá algunas dificultades que plantea el uso de este *oxocluster*. Por ello, se mostrará el efecto que tiene el uso de trietilamina (TEA) en la mezcla de síntesis para favorecer la formación del MIL-125. Se estudiará como la cristalinidad de las muestras de MIL-125 obtenidas influye en sus propiedades fotocatalíticas. Más específicamente, en su capacidad para fotodegradar un colorante, la Rhodamina B.

Una de las características sobresalientes del MIL-125 es el efecto fotocromático observable cuando se irradia con luz UV una suspensión desoxigenada del sólido en presencia de un donador de electrones como el alcohol bencílico. El sólido pasa del color blanco característico a un color oscuro muy intenso, debido a la acumulación de especies de Ti(III) en los *oxo-clusters*. La presencia de Ti(III) se puede confirmar por medidas de RPE, en las cuales se observa una señal ancha a temperatura ambiente centrada en  $g = 1.938$ <sup>113</sup>.

La síntesis del MIL-125 puede ser modificada para dar lugar a otros armazones metal-orgánicos. Si se emplea ácido 2-aminotereftálico ( $H_2BDC-NH_2$ ) en vez de ácido tereftálico, se obtiene un sólido amarillo, el MIL-125- $NH_2$ . Este material es isorecticular al MIL-125, por lo que presenta el mismo patrón de Rayos-X, pero su absorción está corrida al rojo, del mismo modo que la absorción de luz del  $H_2BDC-NH_2$  está corrida al rojo

\* Ácido piválico = ácido trimetilacético =  $(CH_3)_3COOH$





**Figura 6.2** Densidad electrónica asociada a los orbitales de frontera correspondiente a (a) la banda de valencia y (b) la banda de conducción del MIL-125. Imagen tomada del trabajo de Hendon *et al.*<sup>67</sup>

---

respecto de la del H<sub>2</sub>BDC. Esto, sumado a las evidencias que se obtienen del estudio de los orbitales de frontera, prueba que la absorción de luz está influenciada por el ligando orgánico. Los cálculos teóricos muestran, en efecto, que la banda de valencia “se compone de los orbitales 2p del ácido tereftálico”<sup>67</sup> (Figura 6.2). El estudio de la banda de conducción prueba lo que ya mostraban los análisis de RPE: es decir, que en la banda de conducción la densidad electrónica se encuentra sobre los átomos de titanio.

## 6.2. USO DE MIL-125 Y MIL-125-NH<sub>2</sub> EN APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS.

Aunque el MIL-125, al igual que el MIL-125-NH<sub>2</sub>, es estable en presencia de agua<sup>100</sup>, no ha sido muy utilizado en aplicaciones fotocatalíticas debido a su alto *bandgap* (3.6 eV)<sup>67</sup>. Uno de los pocos usos del MIL-125 en aplicaciones fotocatalíticas incluye la fotodegradación de azul de metileno<sup>114</sup>, que ocurre gracias a la inyección de electrones desde el colorante al *MOF*, cuando se utiliza luz visible como fuente de irradiación. Es interesante notar que el MIL-125 (y el MIL-125-NH<sub>2</sub>) se ha empleado como precursor de óxido de titanio, el cual se obtiene por pirólisis del material<sup>115,116</sup>. Esta técnica, sin embargo, es más usual para la preparación de ánodos de TiO<sub>2</sub> para baterías de ión de litio o sodio<sup>117-119</sup>.

En cambio, el MIL-125-NH<sub>2</sub> ha sido objeto de amplio estudio para aplicaciones en fotocatálisis debido a que su menor *bandgap* (2.6 eV)<sup>67</sup> le permite absorber una parte significativa del espectro visible. Así, este *MOF* ha sido empleado para la oxidación de aminas<sup>120</sup> y de alcohol bencílico<sup>121</sup>, la evolución de hidrógeno<sup>50,51,122,123</sup>, y la reducción de CO<sub>2</sub><sup>52</sup>, entre otros. Inclusive, se ha estudiado la posibilidad de derivatizar el

MIL-125-NH<sub>2</sub>, para la formación de azo-compuestos, lo que permite obtener materiales de un menor *bandgap*<sup>124</sup>.

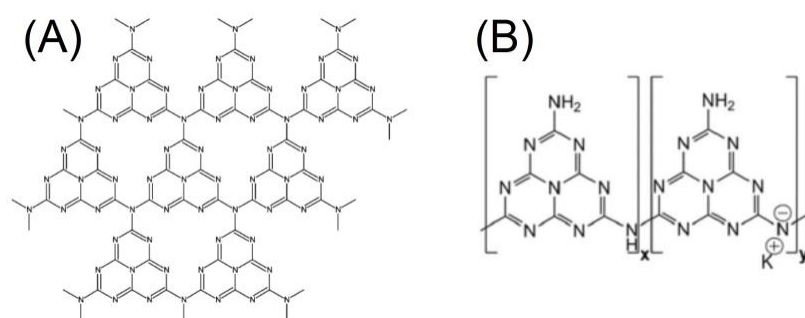
El alto *bandgap* del MIL-125 hace que (en el ámbito de la fotocatalisis heterogénea) se lo haya utilizado principalmente en la preparación de materiales compuestos<sup>125-128</sup>. El MIL-125-NH<sub>2</sub> ha sido usado en la preparación de materiales compuestos, pero en menor medida<sup>129</sup>. En dichos *compositos*, otro material es el responsable de absorber luz visible, el cual luego transfiere los electrones fotogenerados al MIL-125. Por ejemplo, Wang *et al.*<sup>128</sup> prepararon un material compuesto constituido por un nitruro de carbono y MIL-125 para degradar Rhodamina B. La degradación del colorante por parte del *composito* era significativamente superior a la de los componentes puros. A partir del análisis de la fotoluminiscencia del nitruro de carbono se adjudicó la mayor actividad fotocatalítica a la transferencia de electrones fotogenerados en el nitruro de carbono al MIL-125,

Motivados por el incipiente desarrollo de materiales compuestos entre nitruros de carbono y *MOFs* de base titanio, se indagó la posibilidad de desarrollar síntesis sencillas de estos materiales avanzados, además de indagar otras formas de estudiar el destino de los portadores de carga, a partir de la posibilidad de detectar especies de Ti(III) en condiciones de acumulación de electrones (ver capítulo 8).

Para eso, es necesario comentar brevemente qué son los nitruros de carbonos y por qué es necesario mejorar sus propiedades fotocatalíticas con estrategias como la de preparar materiales compuestos.

### 6.3. NITRUIROS DE CARBONO Y PREPARACIÓN DE *COMPOSITOS*.

Los nitruros de carbono son semiconductores libres de metales de fórmula general C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (aunque la familia de compuestos comprende otros materiales con estequiometrías ligeramente diferentes) que han recibido mucha atención últimamente para su uso en aplicaciones fotocatalíticas. En particular, los nitruros de carbono grafiticos (g-CN), cuya estructura general se representa en la Figura 6.3A, han sido utilizados extensivamente para tales fines. Una de las principales ventajas que estos materiales presentan es su bajo *bandgap*. Sin embargo, sus bajas áreas superficiales y la alta velocidad de recombinación de los portadores de carga



**Figura 6.3** (A) Estructura basada en la tri-*s*-triazina de un nitruro de carbono gráfico. (B) Estructura de la poliheptazinimida de potasio (PHIK). Figuras tomadas de los trabajos de Thomas *et al.*<sup>166</sup> y Dontsova *et al.*<sup>133</sup>, respectivamente.

fotogenerados ha hecho que se haya dedicado mucho esfuerzo por mejorar o cambiar las condiciones de síntesis para obtener mejores materiales.

Típicamente, los g-CN se obtienen por calentamiento de cianamida o dicianamida en una atmósfera inerte. Una modificación importante ha sido la obtención de g-CN mesoporosos o mpg-CN, *via* el mezclado de nanopartículas de sílica en el precursor<sup>130</sup>. Dichas nanopartículas pueden ser removidas posteriormente disolviéndolas con fluoruro de amonio. El material, al presentar una mayor área superficial presenta una mayor actividad catalítica y fotocatalítica, como lo demuestra algunos estudios de evolución de hidrógeno utilizando este material<sup>131,132</sup>.

Otra modificación importante, reportada recientemente, es el uso de otros precursores como triazoles para obtener nitruros de carbono. Dontsova *et al.*<sup>133</sup> prepararon una serie de nitruros de carbono, entre los cuales se destaca aquel obtenido por el calentamiento de 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol en una mezcla eutéctica de LiCl y KCl. El material obtenido (PHIK) está constituido por capas de poliheptazinimida de potasio cargadas negativamente con iones K<sup>+</sup> entre ellas (Figura 6.3B). Este nitruro de carbono ha mostrado una actividad interesante para la evolución fotoinducida de hidrógeno.

La preparación de materiales compuestos supone algunos desafíos y existen varios métodos para sintetizar un material sobre la superficie de otro, como deposición por láser pulsado<sup>65</sup> o la deposición química por vapor<sup>134</sup>. En particular, la obtención de *compositos* de MIL-125 (o MIL-125-NH<sub>2</sub>) con nitruros de

carbono es un campo poco explorado. Recientemente han aparecido unos pocos trabajos en los que se reporta la preparación de materiales compuestos de este tipo para la degradación de colorantes<sup>128</sup> o la evolución de hidrógeno<sup>135</sup>. Sin embargo, es importante notar que la formación de materiales compuestos no es trivial.

Si un material se obtiene por síntesis solvotermales, no se puede asegurar que en cualquier condición dicho sólido cristalice sobre la superficie de un material ya preparado previamente. De hecho, la presencia de un material ya preparado en la mezcla de reacción para la obtención de un segundo compuesto puede inhibir la formación de este. En particular, la presencia nitrado de carbono grafitico en la mezcla de reacción para sintetizar MIL-125 inhibe la formación del *MOF* (ver trabajo ya comentado de Wang *et al*<sup>128</sup>. y comparar los difractogramas de Rayos-X con las de las muestras de MIL-125 que se analizan en el capítulo 7\*).

Por otra parte, el tipo de síntesis que da lugar al PHIK (el calentamiento a 550°C de los precursores) no puede llevarse a cabo en presencia de un material como el MIL-125-NH<sub>2</sub>, debido a que este se descompone térmicamente a temperaturas menores. Finalmente, algunos métodos involucran dispersar los sólidos en un solvente, sonicar la dispersión y luego evaporar el solvente<sup>135</sup>. No obstante, en el capítulo 8 se presentará un protocolo incluso más sencillo. Allí, se estudiará la preparación de un *composito* de este material con MIL-125-NH<sub>2</sub>. Esto se logrará simplemente mezclando ambos sólidos en agua y se probará las razones por las cuales el *composito* se forma espontáneamente al dispersar los sólidos.

\* Esto se analiza brevemente en la sección 7.2

## CAPÍTULO 7. *MOFs* DE BASE TI: EFECTO DEL AGREGADO DE TEA EN LA SÍNTESIS DEL MIL-125 EN SUS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS.

### 7.1 SÍNTESIS DE LAS MUESTRAS DE MIL-125.

La síntesis del MIL-125 se basó en la estrategia de Hendon *et al.*<sup>67</sup>, la cual requiere la obtención de un *oxocluster* de titanio. Dicho material se preparó disolviendo 17.5 g de ácido píválico (trimetilacético) y 5 ml de isopropóxido de titanio en 60 ml de acetonitrilo. La solución fue colocada en un reactor de acero inoxidable con un recipiente interno de teflón a 120°C durante 3 días. El sólido obtenido fue lavado tres veces con acetonitrilo y se dejó secar al aire. En segundo lugar, se obtuvo el MIL-125 disolviendo 1.13 g de *oxocluster* (0.53 mmol) y 1.41 g (8.44 mmol) de ácido tereftálico una mezcla de 68 ml de DMF y 23 ml de MeOH. A esta mezcla de reacción se le agregaron diferentes cantidades de trietilamina: 0, 1, 2, 3 y 4 equivalentes (0 ml, 1.2 ml, 2.4 ml, 3.5 ml y 4.7 ml, respectivamente) para obtener diferentes muestras. Las soluciones así preparadas se colocaron en un reactor de acero inoxidable a 120°C durante 3 días. Se repitió además la síntesis con dos equivalentes de TEA durante un periodo de tiempo más prolongado (7 días). La Tabla 7.1 resume las condiciones de síntesis que fueron ajustadas para obtener cada muestra y los rótulos dados a cada una, para referencia futura.

Equivalentes de TEA	Tiempo (días)	Rótulo
0	3	MIL-125_TEA0
1	3	MIL-125_TEA1
2	3	MIL-125_TEA2
2	7	MIL-125_TEA2_7d
3	3	MIL-125_TEA3
4	3	MIL-125_TEA4

**Tabla 7.1** Resumen de las condiciones de síntesis modificadas para la obtención de las diferentes muestras. Ver en el texto la temperatura, solventes y masas de los reactivos.

Los sólidos obtenidos fueron lavados con DMF tres veces y luego con MeOH dos veces, para finalmente ser secados a temperatura ambiente.

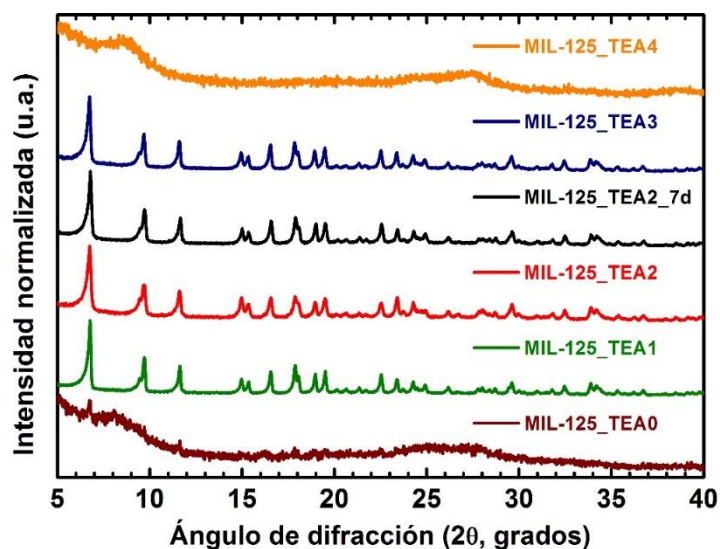


Figura 7.1 Difractogramas de Rayos-X de los diferentes sólidos sintetizados.

---

## 7.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

Los sólidos fueron analizados por difracción de Rayos-X para determinar las fases presentes en cada material, como se ve en la Figura 7.1. A simple vista se puede apreciar que los sólidos obtenidos usando entre 1 y 3 equivalentes de TEA presentan los picos característicos del MIL-125, confirmando la presencia del *MOF*<sup>13</sup>. En cambio, las muestras MIL-125\_TEA0 y MIL-125\_TEA4 presentan unos pocos picos muy anchos. La señal ubicada a  $2\theta = 8^\circ$  aproximadamente ha sido asociada a la presencia del MIL-125<sup>128</sup> o, incluso, a la de otros armazones metal-orgánicos<sup>136</sup>.

De los difractogramas surge que el uso de TEA permite obtener el MIL-125 a una temperatura menor que la originalmente reportada<sup>67</sup> ( $120^\circ\text{C}$  contra  $150^\circ\text{C}$ , usando como precursor metálico el *oxocluster* complejoado por ácido píválico). De hecho, en otros ensayos se logró obtener el MIL-125 llevando la mezcla de reacción a tan sólo  $80^\circ\text{C}$ , durante cuatro días, utilizando 2 equivalentes de TEA (ver difractograma en el Anexo 7.1).

Por otra parte, se analizó como las condiciones de síntesis de los sólidos que presentan el patrón característico del MIL-125 influyen en el tamaño de cristalito de cada material. Dichos tamaños se estimaron a partir de la ecuación de Scherrer para las señales a  $2\theta = 16.57^\circ$ ,  $18.97^\circ$ ,  $19.51^\circ$ . El ancho a mitad de altura se encontró mediante ajustes gaussianos a cada pico. El

error de del tamaño de cristalito ( $t$ ) se estimó a partir de la incertidumbre en la determinación de cada ancho encontrado al ajustar un pico gaussiano a cada señal ( $\Delta t_{ajuste}$ ) y la desviación estándar del promedio de tamaño de cristalito obtenido entre las tres señales ( $\Delta t_{picos}$ ) según la ecuación:

$$\Delta t^2 = \Delta t_{ajuste}^2 + \Delta t_{picos}^2 \quad [7.1]$$

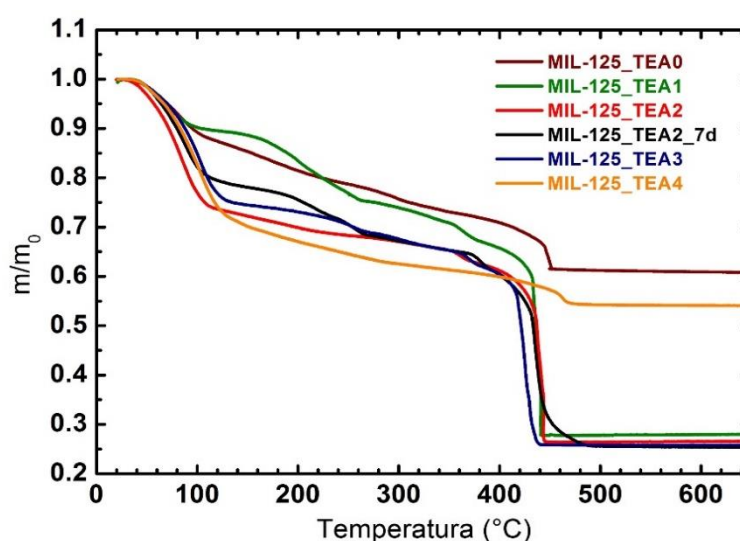
La Tabla 7.2 resume los resultados encontrados.

Muestra	Tamaño de cristalito (nm)
MIL-125_TEA1	$58 \pm 5$
MIL-125_TEA2	$44 \pm 4$
MIL-125_TEA2_7d	$49 \pm 5$
MIL-125_TEA3	$50 \pm 5$

**Tabla 7.2** Tamaños de cristalito de las muestras de MIL-125 obtenidas, estimados a partir de la ecuación de Scherrer a partir de los patrones de DRX experimentales.

El tamaño de cristalito de un sólido viene dado por la competencia de dos procesos contrapuestos en la formación de los sólidos cristalinos: La nucleación y el crecimiento de los cristales<sup>137</sup>. El uso de un solo equivalente de TEA en la síntesis del MIL-125 da cristalitas de mayor tamaño. La disminución del tamaño de cristalito con el aumento de la cantidad de TEA a dos equivalentes es explicable por el aumento en la velocidad de la reacción de hidrólisis y, por ende, de nucleación de los cristales. Es llamativo que la tendencia no es monótona: el agregado de tres equivalentes de TEA da lugar a cristalitas mayores que los obtenidos en la muestra MIL-125\_TEA2. Por otra parte, la muestra MIL-125\_TEA2\_7d presenta un tamaño de cristalito mayor que la muestra MIL-125\_TEA2. Es decir, un mayor tiempo de reacción favorece el crecimiento de los cristales, lo cual es esperable. Sin embargo, el uso de tres equivalentes de TEA también favorece preferencialmente el crecimiento de los cristalitas (en comparación con la síntesis que emplea sólo dos equivalentes). Como se verá más adelante, una tendencia similar se observará al analizar los tamaños de partículas de los sólidos.

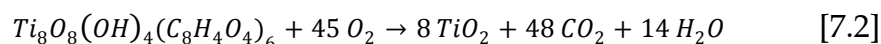
Para probar si efectivamente las muestras MIL-125-TEA0 y MIL-125\_TEA4 poseen el armazón metal-orgánico, se hicieron análisis TGA y FTIR de los materiales. La Figura 7.2 muestra el resultado de los análisis termogravimétricos de las muestras. La



**Figura 7.2** Termogramas de los sólidos sintetizados.

pérdida de masa a  $T < 200$  °C se debe normalmente a la pérdida de moléculas adsorbidas en el material<sup>113</sup>. Se calculó, entonces, el porcentaje de Ti como  $TiO_2$  en la muestra a partir del peso de cada muestra a  $T = 500$ °C dividido por el peso de la misma  $T = 400$ °C, antes de la descomposición del *MOF*.

La Tabla 7.3 resume el contenido de titanio de cada muestra. Como referencia, la reacción de combustión del MIL-125 es:



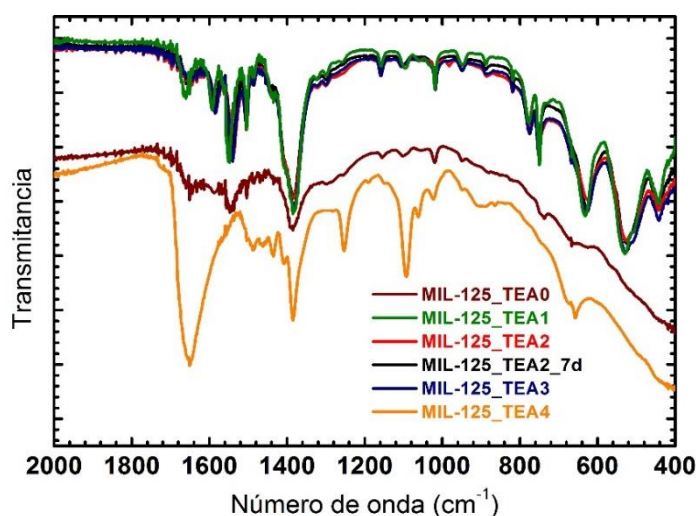
El cociente del peso de ocho unidades de  $TiO_2$  sobre el peso del MIL-125 es de 41%. Al observar el contenido de titanio en cada muestra se observa que las muestras cuyo difractograma de Rayos-X se corresponde con aquel del MIL-125 poseen un 42-43% de  $TiO_2$ . Sin embargo, las otras dos muestras contienen entre un 86 y un 90 % de su peso en  $TiO_2$ .

Muestra	Características del patrón de DRX	Contenido de $TiO_2$ .
MIL-125_TEA0	Pocas señales	86%
MIL-125_TEA1	Corresponde al MIL-125	42%
MIL-125_TEA2	Corresponde al MIL-125	43%
MIL-125_TEA2_7d	Corresponde al MIL-125	42%
MIL-125_TEA3	Corresponde al MIL-125	43%
MIL-125_TEA4	Pocas señales	90%

**Tabla 7.3** Contenido de titanio en cada una de las muestras.

Así como los resultados de los análisis termogravimétricos sugieren que tanto el MIL-125\_TEA0 y el MIL-125\_TEA4 están constituidos por  $TiO_2$  amorfo, los espectros de FTIR de las





**Figura 7.3** Espectros FTIR de las muestras obtenidas. Los espectros de MIL-125\_TEA0 y MIL-125\_TEA4 fueron desplazados para mejor visualización de la figura.

muestras también arrojan diferencias similares entre los sólidos. La Figura 7.3 muestra los espectros obtenidos. Las muestras cuyos difractogramas se corresponden perfectamente a aquel del MIL-125, presentan espectros FTIR muy similares.

El MIL-125\_TEA0 presenta algunas bandas típicas del ligando a  $1545\text{ cm}^{-1}$  o  $1385\text{ cm}^{-1}$ . Esto permite concluir que se ha formado una pequeña fracción de MIL-125. De hecho, una inspección detallada en el DRX del MIL-125\_TEA0 permite observar pequeñas señales correspondientes al MIL-125. En cambio, el MIL-125\_TEA4 presenta señales muy diferentes. Estas bandas sugieren la presencia de otras especies en esta muestra. Esto puede ser explicado por el hecho de que el exceso de TEA puede inducir a la descomposición de la dimetilformamida, y que los productos de dicho proceso pueden quedar adsorbidos en el material obtenido. El hecho de que esta descomposición ocurre puede verificarse por el hecho de que el MIL-125\_TEA4 tiene un aspecto amarillento, que es indicativo de la hidrólisis del solvente en la síntesis de *MOFs* que son típicamente blancos, como se mencionara en los capítulos 4 y 5<sup>84</sup>.

Los sólidos fueron caracterizados también por espectroscopía Raman (Figura 7.5). Los espectros de las muestras cristalinas de MIL-125 son muy parecidos entre sí, con la excepción del espectro de MIL-125\_TEA1. En dicho espectro, sólo pueden apreciarse las señales más intensas del MIL-125. Ha sido reportado anteriormente<sup>138,139</sup> que la intensidad de las señales Raman disminuyen con el aumento del tamaño de partícula.

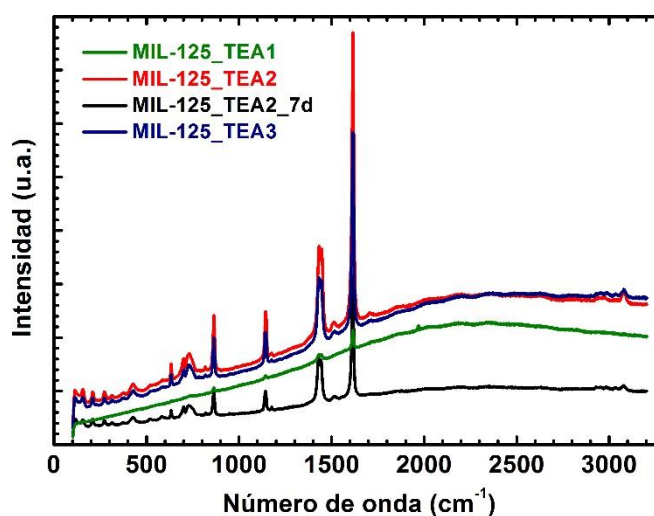


Figura 7.5 Espectros Raman de las muestras de MIL-125 cristalinas.

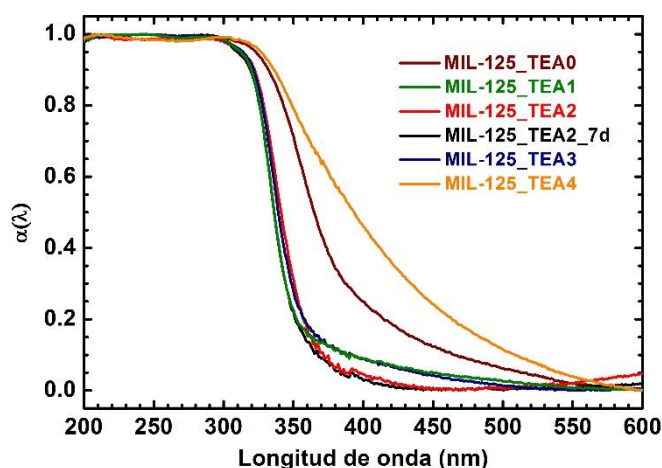
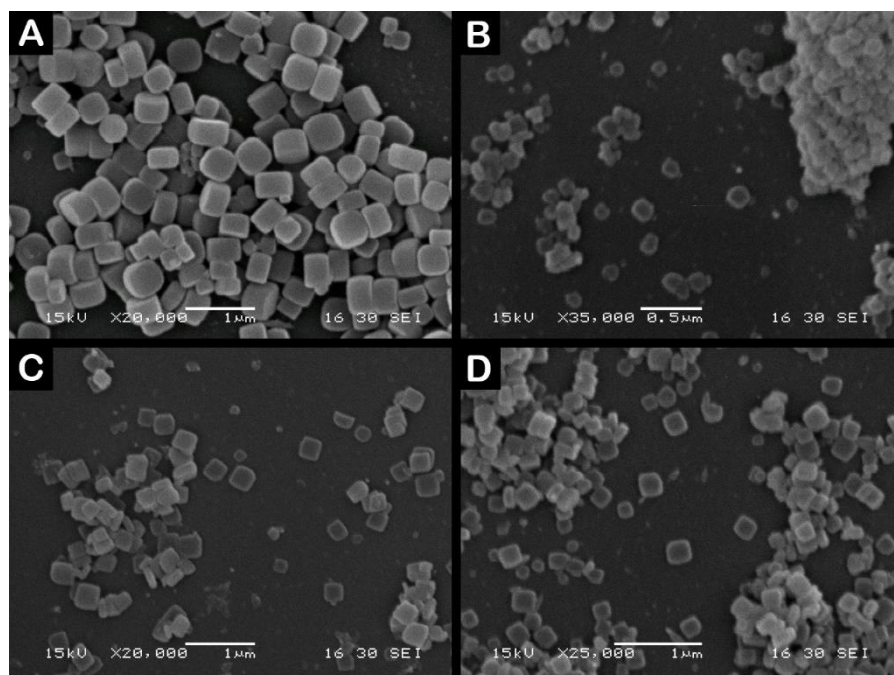


Figura 7.4 Espectros UV-Visible de los sólidos sintetizados

Esto sugiere que el MIL-125\_TEA1 no sólo presenta un mayor tamaño de cristalito sino que el tamaño de partícula es también mayor, como se verá más adelante. Por otro lado, el espectro Raman de la muestra MIL-125\_TEA0 (Anexo 7.2), presenta algunas de las señales características del MIL-125, lo cual nuevamente sugiere que esta muestra contiene algunas unidades del *MOF*, pese a estar compuesta principalmente por TiO<sub>2</sub>.

Se analizaron las propiedades ópticas de los sólidos sintetizados (Figura 7.4). Todas las muestras cristalinas presentan el borde de absorción en la misma región del espectro UV (alrededor de 350 nm). El espectro de la muestra MIL-125\_TEA0 está ligeramente corrida al rojo, mientras que el MIL-125\_TEA4 absorbe en la región visible del espectro, debido



**Figura 7.6** Imágenes SEM de (A) MIL-125\_TEA1, (B) MIL-125\_TEA2, (C) MIL-125\_TEA2\_7d y (D) MIL-125\_TEA3.

a que la hidrólisis del solvente de reacción le da un color amarillento.

Las determinaciones anteriores permiten distinguir claramente las muestras que se obtuvieron agregando cero o cuatro equivalentes de TEA en la mezcla de reacción del resto de los sólidos. Los difractogramas de Rayos-X y los termogramas correspondientes sugieren que el MIL-125 se formó en escasas cantidades en estas dos muestras, si es que se formó. Los espectros de FTIR difieren de las muestras cristalinas por esta misma razón y, en el caso del MIL-125\_TEA4, muestran que un exceso de TEA da lugar a la hidrólisis de la dimetilformamida, la cual queda adsorbida al material, tornándolo ligeramente amarillento, como se evidencia del espectro UV-Visible. Por esa razón, enfocaremos la atención principalmente a las muestras cristalinas de MIL-125\*.

Se analizaron dichas muestras por microscopía de barrido electrónico (*SEM*, Figura 7.6). Las medidas de *SEM* permiten distinguir claramente tres morfologías de partículas diferentes. En primer lugar, el MIL-125\_TEA1 está formado por partículas *cuasi*-cúbicas de unos 450 nm de lado. Por otra parte, las

---

\* Es decir, MIL-125\_TEA1, MIL-125\_TEA2, MIL-125\_TEA2\_7d y MIL-125\_TEA3.

muestras MIL-125\_TEA2\_7d y MIL-125\_TEA3 son muy similares entre sí: están constituidas por partículas de un 230 nm de lado y la relación de aspecto parece ser mayor que la de las partículas del MIL-125\_TEA1, es decir el cociente entre el lado y la profundidad es más grande. El MIL-125\_TEA2 tiene un aspecto similar al de las dos muestras anteriores, pero de menores dimensiones. Las partículas no tienen una forma completamente definida y el diámetro (o longitud de la diagonal) promedio de estas es de alrededor de 130 nm. La Tabla 7.4 muestra los valores estimados de ancho (o diámetro para el MIL-125\_TEA1) a partir de las imágenes de la Figura 7.6.

Aunque los anchos de las partículas son más difíciles de determinar, por ser menores y por las características de las fotos, pareciera que la forma de las partículas de MIL-125\_TEA2, MIL-125\_TEA2\_7d y MIL-125\_TEA3 son similares, aunque el MIL-125\_TEA2 presente partículas más pequeñas. La única muestra que evidencia una forma *cuasi*-cúbica es el MIL-125\_TEA1.

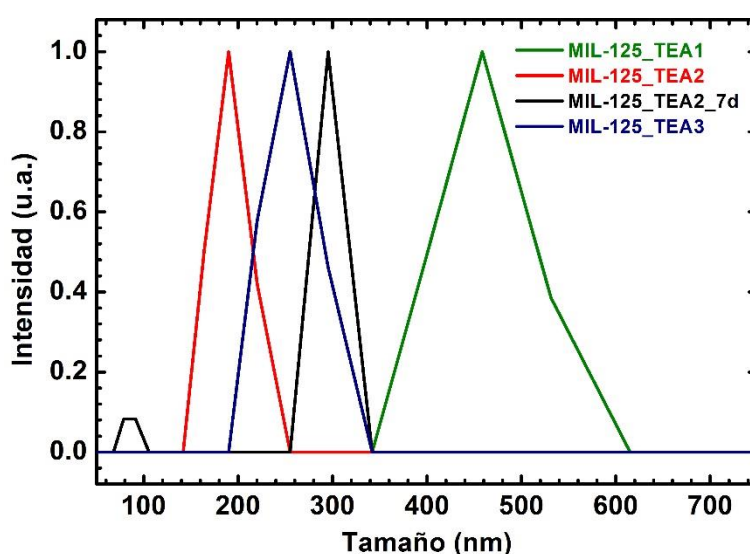
Muestra	Ancho (SEM) (nm) [N° medidas]	Profundidad (SEM) (nm) [N° medidas]	Relación de aspecto	Tamaño (DLS) (nm)
MIL-125_TEA1	450 ± 40 [16]	285 ± 32 [19]	1.6	460 ± 110
MIL-125_TEA2	130 ± 30 [16]	57 ± 2 [3]	2.3	190 ± 50
MIL-125 TEA2_7d	230 ± 20 [23]	79 ± 13 [6]	3.0	300 ± 40
MIL-125_TEA3	230 ± 20 [19]	107 ± 13 [10]	2.2	250 ± 80

**Tabla 7.4** Dimensiones de las partículas de las muestras de MIL-125, estimadas a partir las imágenes SEM y del análisis de DLS.

La determinación de los tamaños de partícula se complementó con análisis de dispersión dinámica de la luz (*DLS*, Figura 7.7) cuyos resultados se resumen también en la Tabla 7.4. En general, los tamaños estimados por DLS son mayores a los que surgen de la determinación por imágenes de SEM, a excepción del MIL-125\_TEA1 (460±110 nm contra 450±40 nm). Sin embargo, los resultados congruentes a los obtenidos por las imágenes *SEM* en cuanto a los tamaños relativos de las partículas. Es notable que en el análisis de *DLS* del MIL-125\_TEA2\_7d, se puede observar una pequeña contribución de partículas de 90 nm. Esto puede deberse a la presencia de algunas partículas pequeñas, que pueden observarse en las imágenes de *SEM*. Sin embargo, estas

partículas no parecen constituir un porcentaje muy alto del total de la muestra, como lo evidencia el hecho de que el pico del análisis de DLS es bastante pequeño.

Los tamaños de partículas están correlacionados con los valores de tamaño de cristalito. Así, la muestra preparada con un solo equivalente presenta tanto las partículas como los cristalitos más grandes. También se repite la tendencia, ejemplificada principalmente por las imágenes de SEM, que el MIL-125\_TEA2 parece ser una especie de intermediario en la obtención del MIL-125\_TEA2\_7d, que presenta la misma morfología que el MIL-125\_TEA3.



**Figura 7.7** Distribución de tamaños de partículas de las muestras de MIL-125 cristalinas, obtenidas por análisis de DLS.

---

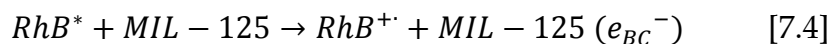
### 7.3 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LAS MUESTRAS

Se estudió el efecto que tiene la morfología de las partículas de MIL-125 en su actividad fotocatalítica en la fotodegradación de un colorante, la Rhodamina B.

La fotodegradación de la Rhodamina B se llevó a cabo irradiando 15 ml de una dispersión de MIL-125 (1.0 g/l) en una solución acuosa de Rhodamina B (95%, Sigma-Aldrich) de concentración 100 mg.l<sup>-1</sup> con un LED azul (470 nm, 50 W, Epistar). La dispersión se agitó en la oscuridad durante al menos dos horas, antes de comenzar con la irradiación. Durante la iluminación de la dispersión se tomaron alícuotas de 125 µl a diferentes tiempos. Dichas alícuotas se diluyeron con 1050 µl de agua y se centrifugaron (12000 rpm, 5'). Finalmente, 1000 µl de

los sobrenadantes se transfirieron a respectivas celdas de plástico, se les agregaron otros 1000 µl de agua y se analizó el espectro visible de las soluciones resultantes. Por otro lado, se determinó que irradiar Rhodamina B en ausencia del fotocatalizador no da lugar a una degradación significativa del colorante.

Como los fotocatalizadores no absorben la luz del LED\*, el mecanismo involucrado en la degradación de este colorante tiene como paso central la inyección de electrones por parte de la Rhodamina B excitada. En este esquema, el primer paso [7.3] es el de la excitación del colorante debido a la absorción de luz. La Rhodamina B excitada es más reductora que en el estado fundamental e inyecta electrones en la banda de conducción del MIL-125 [7.4]. Estos electrones son luego transferidos al oxígeno disuelto [7.5]. La formación del anión radical superóxido da lugar a la subsiguiente oxidación del catión radical de la Rhodamina B [7.6]<sup>†</sup>.

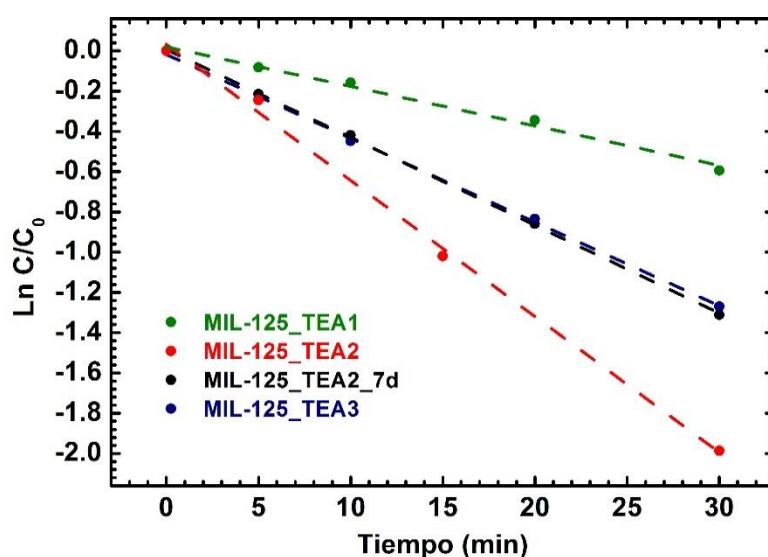


Conviene aclarar que hay varias rutas para la degradación de la Rhodamina B. En general se distinguen dos procesos principales, la de-etilación del colorante y la oxidación de los anillos aromáticos<sup>140,141</sup>. En este capítulo, y el siguiente, no se analizarán estos procesos en forma individual, sino que se estudiará el decaimiento total de la RhB y cómo los mecanismos de transporte de portadores de carga en las diferentes muestras de MIL-125 pueden explicar el aumento en la eficiencia de degradación observado.

En este mecanismo, la influencia del fotocatalizador está dada principalmente en la capacidad de transferir los electrones de la banda de conducción al oxígeno disuelto antes que se produzca

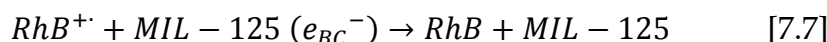
\* El MIL-125-TEA4 puede llegar a absorber una fracción de la luz pero, además de no presentar una velocidad muy alta de degradación de Rhodamina B, dicha muestra no será analizada en profundidad porque su composición no se corresponde con la del MIL-125.

<sup>†</sup> La formación del radical anión superóxido puede dar lugar a otras especies reactivas de oxígeno que participan en la oxidación del colorante. Ver Han *et al*<sup>161</sup>.



**Figura 7.8** Curvas de degradación de la Rhodamina B en presencia de las diferentes muestras de MIL-125 cristalinas.

la retrotransferencia electrónica al producto de oxidación de la Rhodamina B (Reacción 7.7):



La Figura 7.8 muestra las curvas de degradación de la Rhodamina B. Como la concentración del colorante disminuye exponencialmente (Anexo 7.3), se grafica el logaritmo del cociente entre la concentración a cada tiempo sobre la concentración inicial para obtener las constantes de velocidad.

Los resultados muestran que la RhB se degrada más rápidamente en presencia del MIL-125\_TEA2, que es material que presenta los tamaños de partícula y de cristalito más pequeños. La tendencia muestra que a mayor tamaño de partícula y de cristalito, más lentamente se degrada el colorante (Figura 7.9).

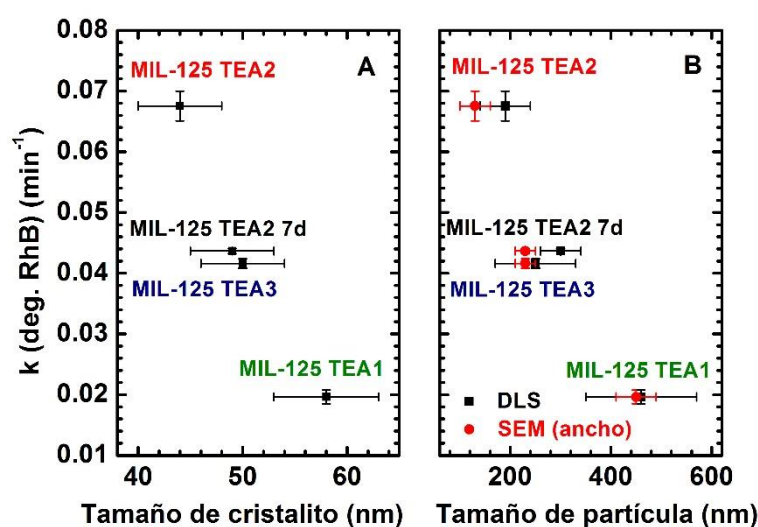
Por un lado, esto puede adjudicarse a las diferentes áreas superficiales de las muestras. Aunque el MIL-125 es un material microporoso, los tamaños de los poros y los canales que los conectan no son lo suficientemente grandes como para que moléculas más grandes que gases como el N<sub>2</sub> puedan alojarse en su interior<sup>113</sup>. Por esta razón, el tamaño de partícula tiene una influencia importante en la superficie expuesta para la adsorción del colorante. En efecto, las isothermas de adsorción de Rhodamina B por parte de las diferentes muestras de MIL-125 demuestran que el MIL-125\_TEA2 es el material que absorbe más colorante (ver Anexo 7.4). En concordancia con la



tendencia en la fotodegradación de RhB, las muestras MIL-125\_TEA2\_7d y MIL-125\_TEA3 absorben menos que la obtenida con 2 equivalentes de TEA, pero más que la muestra MIL-125\_TEA1. Estas diferencias en la capacidad de adsorción del colorante influyen en la inyección de electrones del colorante al semiconductor ya que la Rhodamina B libre que absorbe la luz incidente se relaja sin inyectar electrones en el MIL-125 (Reacción 7.8):



En la Figura 7.9 también se observa una correlación entre el tamaño de cristalito y la velocidad de degradación de Rhodamina B. Trabajos previos discuten el efecto que tiene el tamaño de cristalito en la actividad fotocatalítica de otros semiconductores. Sin embargo, se debe señalar que muchos de estos trabajos se basan en la degradación de Rhodamina B con luz UV<sup>44,142–144</sup>, la cual (al contrario de los experimentos de este trabajo) excita también el semiconductor, generando electrones (que dan lugar a más especies reactivas de oxígeno) y huecos (que pueden oxidar el colorante) en el fotocatalizador. En dichos casos, el menor tamaño de cristalito permite la transferencia de los electrones generados en la banda de conducción a “estados atrapados”, que aparecen en los defectos del cristal, como los bordes de grano. A menor tamaño de cristalito, mayor cantidad de estos defectos<sup>145</sup>. Los electrones en estados atrapados son menos proclives a recombinarse con los huecos, por lo que su tiempo de vida es mayor<sup>44</sup>.



**Figura 7.9** Correlación entre las constantes de velocidad de fotodegradación de Rhodamina B y (A) el tamaño de cristalito, (B) el tamaño de partícula de las muestras de MIL-125.



Estudios en la preparación de celdas solares sensibilizadas por colorantes muestran que el efecto del mayor número de estados atrapados sobre el destino de los electrones inyectados por el colorante en el semiconductor es la disminución de su movilidad<sup>146,147</sup>. En los fotocatalizadores estudiados, la disminución de la movilidad de los electrones que pasan de la banda de conducción a estados atrapados puede contribuir a la mayor actividad para la degradación de Rhodamina B debido a la inhibición de la retrotransferencia electrónica.

Por todo esto, se encuentra que tanto la mayor adsorción de colorante, debido al menor tamaño de partícula, como el menor tamaño de cristalito, pueden ser los responsables de la mayor actividad fotocatalítica del MIL-125-TEA2. Otros trabajos serían necesarios para poder distinguir la importancia relativa de ambos efectos.

#### 7.4 CONCLUSIONES

Se encontró un método para la síntesis de MIL-125 a temperaturas más bajas que las propuestas en el trabajo de Hendon *et al.*, que empleaba un *oxocluster* de titanio como precursor metálico. La morfología del material puede ser controlada con la cantidad de equivalentes de TEA utilizados durante la síntesis. Estas diferencias permitieron obtener catalizadores con eficiencias diferentes para la degradación de Rhodamina B. El menor tamaño de partícula y de cristalito se tradujo en una mayor actividad fotocatalítica. El estudio de las condiciones de síntesis del MIL-125 no fue exhaustivo y es esperable que un análisis más profundo sobre el efecto de diferentes parámetros de la síntesis de MIL-125 (concentración de los reactivos, temperatura y tiempo de reacción, además de la cantidad de TEA) permita materiales de morfologías diferentes. En este trabajo los sólidos obtenidos presentaban partículas prácticamente micrométricas, por lo que queda abierta la posibilidad de obtener materiales nanométricos en los que los efectos electrónicos o de bordes de grano<sup>148</sup> influyan más notoriamente en la actividad fotocatalítica de estos materiales.



## CAPÍTULO 8. PREPARACIÓN DE UN *COMPOSITO* DE MIL-125-NH<sub>2</sub>/PHIK PARA FOTOCATÁLISIS.

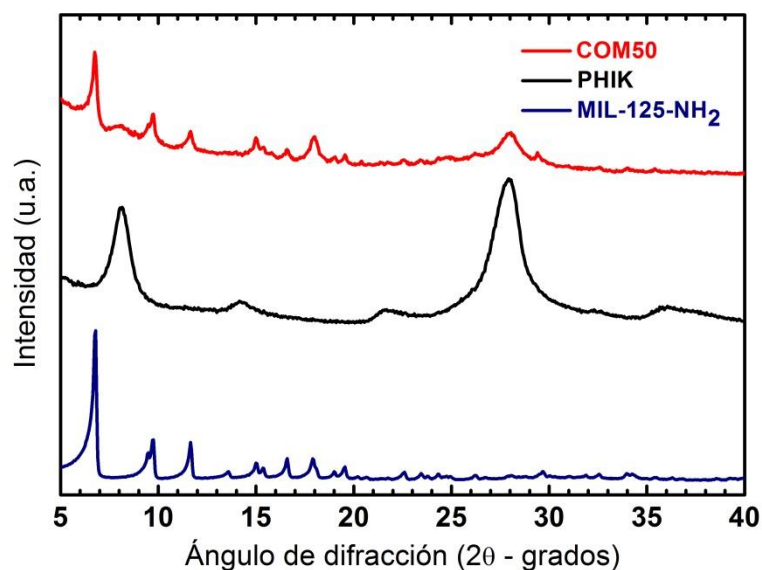
---

### 8.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

Al igual que el MIL-125, el MIL-125-NH<sub>2</sub> fue preparado en base a la síntesis reportada por Hendon *et al.*<sup>67</sup> El primer paso, la formación del *oxocluster* de titanio, se llevó a cabo como se mencionó en el capítulo 7. Para obtener el MIL-125-NH<sub>2</sub>, se disolvieron 1.1 g de *oxo-cluster* y 1.5 g de ácido aminotereftálico en una mezcla de 68 ml de DMF y 22 ml de metanol. Dicha solución fue colocada en el reactor de acero a 120°C durante 3 días. El MIL-125-NH<sub>2</sub> fue centrifugado y lavado tres veces con DMF y dos veces con metanol, para luego ser secado en estufa de vacío a 50°C.

La poliheptazinimida de potasio (PHIK) se preparó mediante el procedimiento propuesto por Dontsova *et al.*<sup>133</sup> Para eso, 3.0 g de 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol se molieron con 6.8 g de LiCl y 8.3 g de KCl. La mezcla se transfirió a un crisol y fue calentada bajo atmósfera de nitrógeno (flujo de 15 l.min<sup>-1</sup>) a 550°C con una rampa de calentamiento de 2.3 °C.min<sup>-1</sup>. La temperatura del horno se mantuvo a 550°C durante 4 horas. El producto obtenido fue dispersado en agua desionizada durante 12 horas, luego filtrado y lavado otras tres veces con agua. El sólido húmedo fue finalmente secado en una estufa de vacío a 50°C.

Los *compositos* se prepararon dispersando diferentes cantidades MIL-125-NH<sub>2</sub> y PHIK en agua y fueron rotulados como COM25, COM50 y COM75, en función del porcentaje en peso de PHIK (25%, 50% y 75%, respectivamente). Los sólidos fueron secados bajo fuerte agitación de las dispersiones acuosas para ser analizados. Con el fin de hacer algunas comparaciones se preparó una mezcla de PHIK y MIL-125-NH<sub>2</sub> de la misma composición del COM50. Dicha mezcla (denominada MIX50) no fue dispersada en agua para evitar la formación del *composito*.

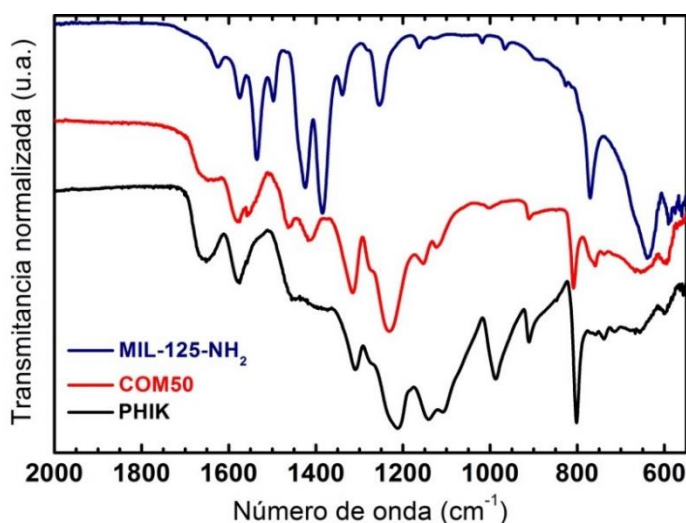


**Figura 8.1** Difractogramas de Rayos-X del MIL-125-NH<sub>2</sub> (azul), PHIK (negro) y COM50 (rojo).

## 8.2. CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE LOS COMPOSITOS.

La Figura 8.1 muestra los patrones de rayos-X del COM50 (el *composito* más activo para la degradación de Rhodamina B, como se muestra más adelante) y de sus componentes puros, el PHIK y el MIL-125-NH<sub>2</sub>. La presencia de los máximos de difracción del MIL-125-NH<sub>2</sub> (a  $2\theta = 6.8^\circ, 9.7^\circ, 11.1^\circ, 15.0^\circ, 16.6^\circ, 17.9^\circ$ )<sup>67</sup> y del PHIK (a  $2\theta = 8.1^\circ$  y  $27.9^\circ$ ) prueba la existencia de ambos materiales en el *composito*.

Los espectros de FTIR (Figura 8.2) prueban la formación de un material compuesto, como se discute a continuación. La Tabla 8.1 resume las asignaciones de las bandas del PHIK y el MIL-125-NH<sub>2</sub> puros. El espectro del COM50 muestra las principales señales de las fases puras, aunque muchos picos aparecen ligeramente corridos, como se comenta en la misma Tabla. Algunos de estos corrimientos se deben al solapamiento de señales del PHIK y el MIL-125-NH<sub>2</sub>. Sin embargo, las interacciones de los dos compuestos en el *composito* parecen ser responsables de los cambios en algunas señales, cómo la que se atribuye a las vibraciones de los anillos de tri-s-triazina, que en el material compuesto aparece a  $808\text{ cm}^{-1}$ , contra  $802\text{ cm}^{-1}$  en el PHIK.

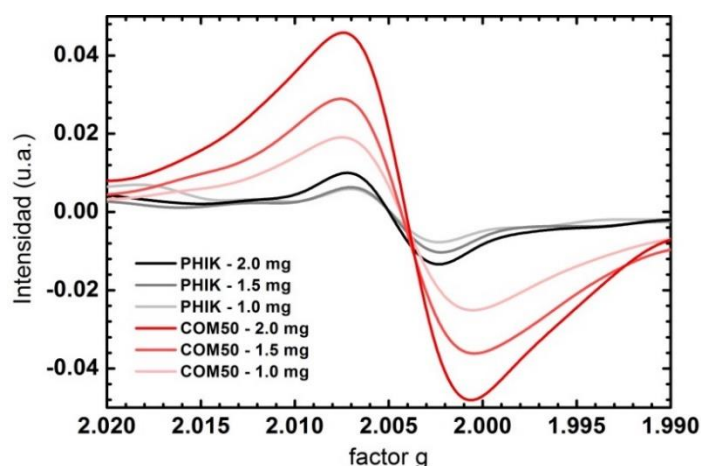


**Figura 8.2** Espectros de FTIR del MIL-125-NH<sub>2</sub> (azul), el COM50 (rojo) y el PHIK (negro).

Muestra	Región (cm <sup>-1</sup> )	Código	Asignación
PHIK	802	PHIK-1	Deformación del anillo de tri-s-
	987; 1065	PHIK-2 (a;b)	Vibraciones asimétricas de enlaces NC <sub>2</sub> en grupos C <sub>2</sub> N <sup>+</sup> K <sup>+</sup> (ausentes en COM50).
	1100; 1500	PHIK-3 (a;b)	Estiramiento de enlaces C-N y C=N.
	1575; 1650	PHIK-4 (a;b)	Flexión de enlaces N-H.
MIL-125-NH <sub>2</sub>	641; 770	MIL-1 (a; b)	Vibraciones de enlaces O-Ti-O.
	1257	MIL-2	Estiramiento de enlaces C-N.
	1340; 1384; 1424; 1536	MIL-3 (a; b; c; d)	Vibraciones de grupos carboxilato.
	1497; 1575	MIL-4 (a; b)	Estiramiento de enlaces C=C en los anillos aromáticos.
	1625	MIL-5	Flexión de enlaces N-H.
COM50	760	COM-1	Señal MIL-1(b) ligeramente corrida.
	808	COM-2	Señal PHIK-1 ligeramente corrida.
	1379; 1416	COM-3 (a;b)	Señales MIL-3 (b; c) ligeramente corridas.
	1229; 1315	COM-4 (a; b)	Señales del PHIK (1212 y 1310 cm <sup>-1</sup> ) y el MIL-125 (1257 y 1340 cm <sup>-1</sup> ) solapadas.
	1575; 1650; 1497	COM-5	Señales PHIK-4 y MIL-4 (a)

**Tabla 8.1** Listado de los principales modos vibracionales del PHIK, el MIL-125-NH<sub>2</sub> y el COM50.

Sin embargo, es remarcable la desaparición casi completa de las señales del PHIK a 1065 y 987 cm<sup>-1</sup>, adjudicadas a las vibraciones de los enlaces NC<sub>2</sub> de los grupos C<sub>2</sub>N<sup>+</sup>K<sup>+</sup> al formarse



**Figura 8.3** Espectros de RPE de muestras de PHIK (escala de grises) y de COM50 (escala de rojos) de diferentes pesos.

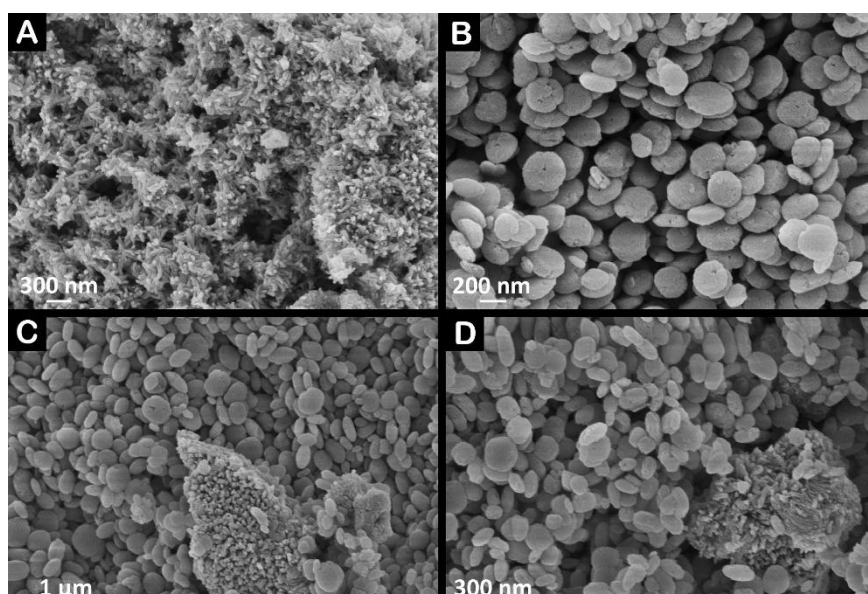
el *composito*. Esto sugiere que los iones  $K^+$  se redistribuyen en el COM50 y migran desde el PHIK hacia el MIL-125-NH<sub>2</sub>. Estas migraciones refuerzan las interacciones electrostáticas entre el nitruro de carbono y el *MOF*, como se discute más adelante, y prueban que el producto obtenido al dispersar ambos materiales en agua no corresponde a una simple mezcla de fases.

Para asegurar que estos cambios en los espectros de FTIR se deben a la formación del composito y no a cambios en los materiales debido a su contacto con agua, se dispersaron tanto el PHIK como el MIL-125-NH<sub>2</sub> en agua. Los espectros FTIR de los sólidos (una vez vueltos a secar) no presentan diferencias con aquellos de los sólidos originales.

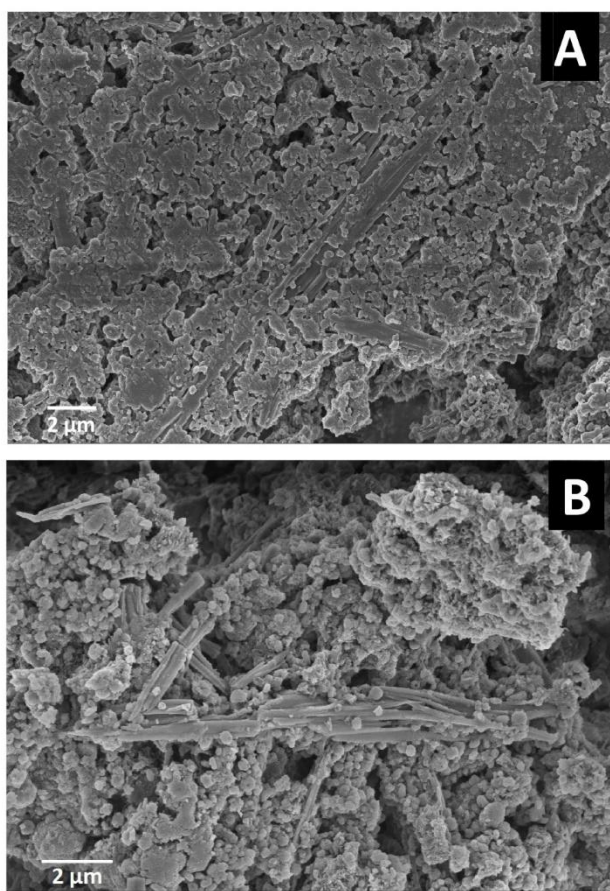
Por otro lado, el análisis de los espectros de RPE de los sólidos revela más información sobre las interacciones de las dos fases en el *composito*. La Figura 8.3 muestra espectros de RPE de diferentes cantidades de PHIK y de COM50. Los espectros fueron suavizados para mayor claridad. El MIL-125-NH<sub>2</sub> no presenta señal de RPE, pero el PHIK tiene una ligera señal centrada a  $g = 2.005$  debido a la presencia de electrones libres<sup>149,150</sup>. En el *composito*, la señal está ligeramente corrida a  $g = 2.004$  y notablemente intensificada, lo que sugiere que la presencia de MIL-125-NH<sub>2</sub> induce la producción de más electrones desapareados en el PHIK. Esto puede ser explicado por la migración de iones  $K^+$  desde el PHIK al MIL-125-NH<sub>2</sub>, como se discutió durante el análisis de los espectros FTIR.

La morfología de los sólidos se estudió a partir de las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido. La Figura 8.4A muestra al PHIK, constituido por agregados micrométricos cubiertos por agujas nanométricas. Por otra parte, el MIL-125-NH<sub>2</sub> está formado por pequeños discos de 200 nm de ancho y 50 nm de alto (Figura 8.4B). Las imágenes de la muestra MIX50 (Figura 8.4C y Figura 8.4D) permiten observar la presencia de ambas fases con sus morfologías características. Sin embargo, el tratamiento con agua da lugar a grandes cambios en el *composito* resultante. Se puede apreciar la aparición de partículas de forma irregular (Figura 8.5A), que en algunas regiones parecen haberse aglomerado completamente sobre la superficie del PHIK (Figura 8.5B). Ciertamente, el análisis de SEM muestra transformaciones morfológicas adjudicables a la formación de una heteroestructura.

El estudio de los potenciales  $\zeta$  permite terminar de elaborar una explicación plausible sobre cómo se forman los compositos. La Figura 8.7 muestra que la superficie del PHIK está cargada negativamente (presenta un potencial  $\zeta$  de -40 mV). Por otra parte, el MIL-125-NH<sub>2</sub> contiene partículas cargadas tanto positiva como negativamente, con un promedio de potencial  $\zeta$  cercano a cero. Con esto, es posible que las partículas del *MOF* cargadas positivamente sean atraídas por la superficie del PHIK, pero esto no explicaría completamente cómo se forma el composito, porque en promedio el MIL-125-NH<sub>2</sub> es prácticamente neutro.



**Figura 8.4** Imágenes SEM de (A) PHIK, (B) MIL-125-NH<sub>2</sub>, (C) y (D) MIX50.

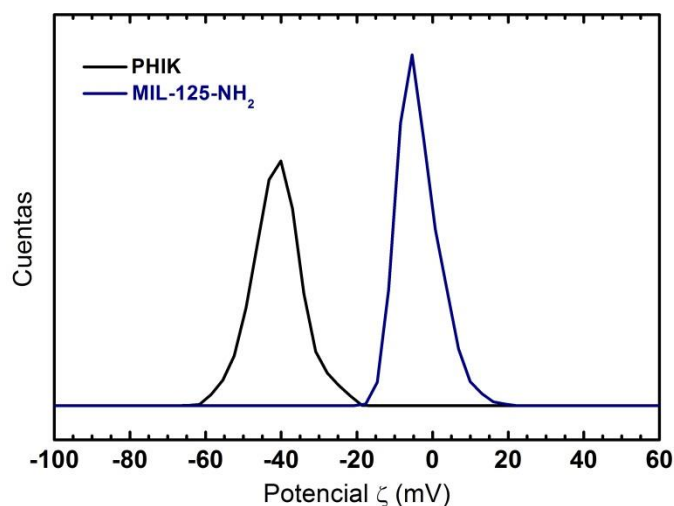


**Figura 8.5** Imágenes de SEM del COM50 en diferentes regiones.

Al resumir los resultados obtenidos hasta el momento se puede encontrar una explicación plausible a la formación del compuesto entre PHIK y el MIL-125-NH<sub>2</sub>. Los resultados de FTIR y RPE muestran que los iones K<sup>+</sup> migran del nitrato de carbono al *MOF*, mientras que las imágenes SEM muestran fuertes cambios en la mezcla de PHIK y MIL-125-NH<sub>2</sub>. En función de esto y de lo comentado en el párrafo anterior sobre las medidas de potencial  $\zeta$ , se propone el mecanismo de formación del compuesto, ilustrada en la Figura 8.7.

El primer paso consiste en el acercamiento de partículas de MIL-125-NH<sub>2</sub> cargadas positivamente a la superficie de PHIK (paso 1). La migración de iones K<sup>+</sup> del PHIK al *MOF*, hace que el nitrato de carbono adquiera una carga negativa superior, que se observa en las medidas de RPE (paso 2). La migración de los iones K<sup>+</sup> a algunas partículas de MIL-125-NH<sub>2</sub> atrae a las partículas cargadas negativamente (paso 3). Además, la fuerte agitación también favorece los encuentros entre las partículas del *MOF* cargadas negativamente y la superficie del *compuesto* en formación. Finalmente, los iones K<sup>+</sup> son transferidos hacia el

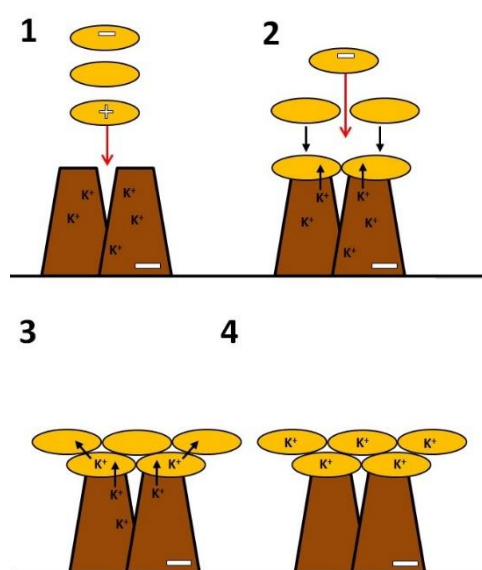




**Figura 8.7** Análisis del potencial- $\zeta$  del PHIK (negro), y del MIL-125-NH<sub>2</sub> (azul).

armazón metal-orgánico cuantitativamente, lo que produce la disminución casi completa de la señal de FTIR asociada (paso 4).

Una consideración muy importante es que el mecanismo propuesto sugiere que otros materiales compuestos pueden ser preparados usando PHIK y diferentes armazones metal-orgánicos, pues la principal fuerza impulsora es la difusión de iones K<sup>+</sup> a los microporos del *MOF*. La carga superficial de este último también sería relevante, aunque en un orden no determinante, ya que el MIL-125-NH<sub>2</sub> se adhiere al PHIK incluso cuando su carga es casi neutra en promedio.

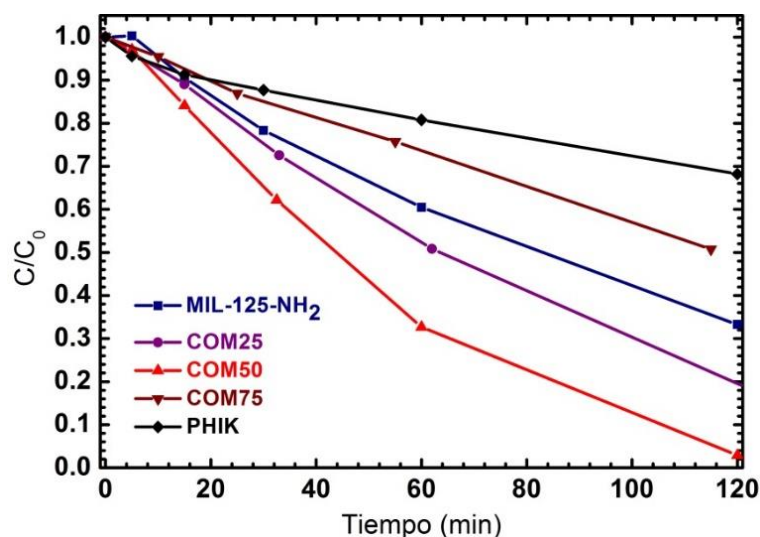


**Figura 8.6** Representación del mecanismo de formación del *composito* de MIL-125-NH<sub>2</sub> (discos amarillos) y PHIK (trapezoides marrones).

### 8.3. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL *COMPOSITO* Y LOS SÓLIDOS PUROS.

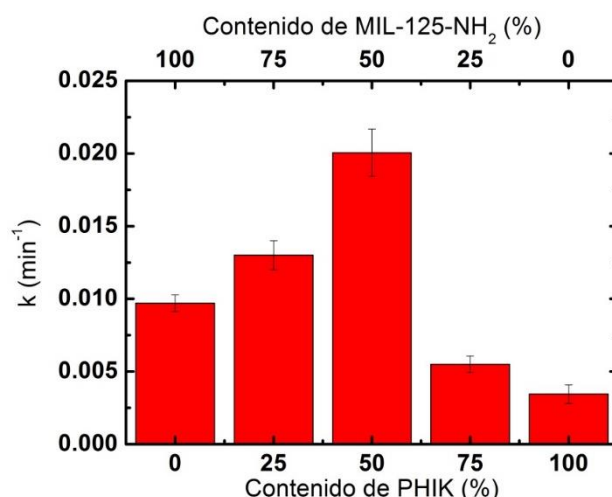
Se estudió la velocidad de degradación de Rhodamina B (RhB) para comparar la actividad fotocatalítica de los sólidos obtenidos. Para ello, 5 mg de PHIK, MIL-125-NH<sub>2</sub> o una mezcla de ambos\* se dispersó en 5 ml de una solución de RhB 0.209 mmol.L<sup>-1</sup>. La dispersión se agitó a oscuras durante dos horas para permitir la adsorción de Rhodamina B (y la formación del *composito* cuando se utilizaron mezclas del *MOF* y el nitruro de carbono). La dispersión fue irradiada con una lámpara LED de 465 nm (30 W, OSA Opto Lights) y se tomaron alícuotas de 200 µl a diferentes tiempos. Estas muestras fueron centrifugadas y diluidas con 2.3 ml de agua deionizada. Las soluciones obtenidas fueron analizadas por espectroscopía UV-Visible para determinar la cantidad de RhB remanente.

La Figura 8.8 muestra las curvas de degradación de Rhodamina B en las diferentes muestras. Los perfiles de concentración pudieron ajustarse con exponenciales decrecientes a partir de los cuales se determinaron las constantes de velocidad de degradación del colorante, las cuales se comparan en la Figura 8.9. Se puede observar que el COM50 es la muestra que más rápidamente degrada el colorante. La



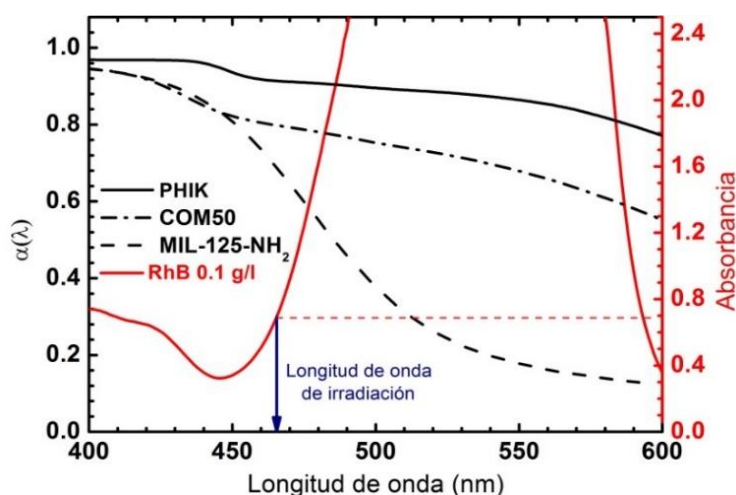
**Figura 8.8** Curvas de degradación de Rhodamina B en función del tiempo de irradiación en presencia de MIL-125-NH<sub>2</sub> (azul), COM25 (violeta), COM50 (rojo), COM75 (bordó) y PHIK (negro).

\* Mezcla con masa total de 5 mg y en la proporción requerida para la formación de cada *composito*.



**Figura 8.10** Constantes de velocidad de degradación de Rhodamina B en función del porcentaje de PHIK (y MIL-125-NH<sub>2</sub>) en el fotocatalizador.

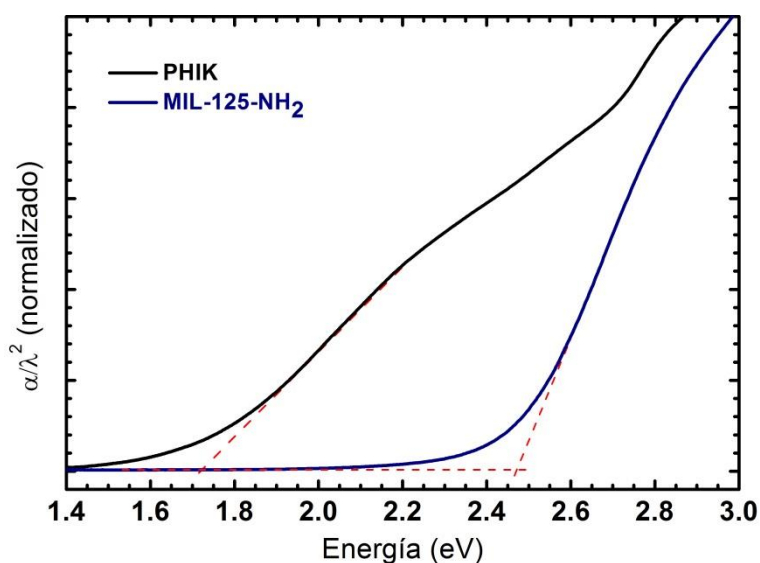
constante de velocidad en presencia de COM50 es el doble de la que se observa con MIL-125-NH<sub>2</sub> y es siete veces mayor a la que corresponde al PHIK puro. Como se mencionó en el capítulo 7, existen varias rutas para la degradación de la Rhodamina B. En este trabajo no se analizarán las formas de degradación del colorante en forma individual, sino que se estudiará el decaimiento total de la RhB y cómo los mecanismos de transporte de portadores de carga entre las fases que constituyen el *composito* pueden explicar el aumento en la eficiencia de degradación observado.



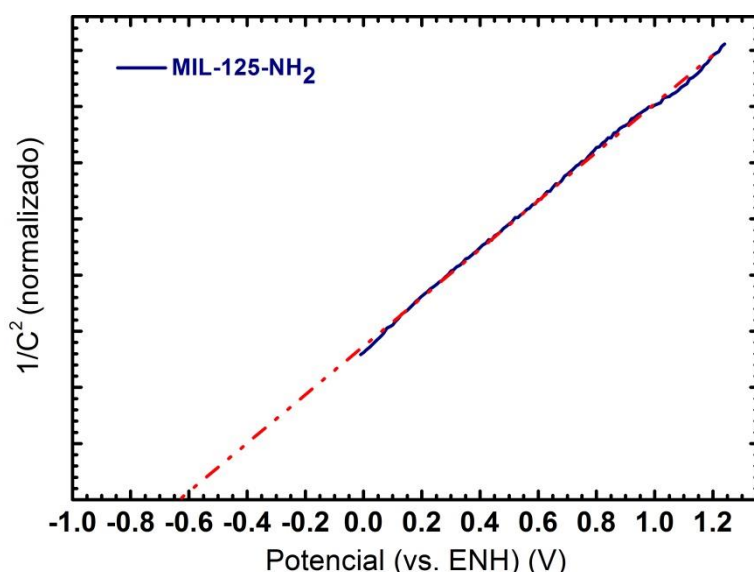
**Figura 8.9** Espectros UV-Visible de los sólidos PHIK (línea continua), COM50 (línea de puntos y guiones) y MIL-125-NH<sub>2</sub> (guiones) y de la solución 0.1 g/l de Rhodamina B. Nótese los espectros de los sólidos están graficados usando la función  $\alpha$ , definida en el capítulo 4, y provienen de medidas de reflectancia difusa de los sólidos puros.

Un factor importante a considerar es cuál es la especie fotoactiva a la longitud de onda de irradiación. La Figura 8.10 muestra los espectros UV-Visible obtenidos por espectroscopía de reflectancia difusa de los sólidos sintetizados. Se puede ver que a la longitud de onda de excitación tanto el MIL-125-NH<sub>2</sub> como el PHIK absorben luz. Sin embargo, bajo las condiciones experimentales usadas (0.209 mmol.L<sup>-1</sup> de RhB) la absorbancia de los sólidos parece ser depreciable frente a la del colorante (ca. 0.7). En función del estudio del destino de los portadores de carga en el *composito*, se probará que la sensibilización del fotocatalizador por parte de la RhB constituye su principal camino de degradación. Que el principal mecanismo de degradación de Rhodamina B sea la inyección de electrones a los fotocatalizadores permite analizar los fotocatalizadores preparados sin tener que considerar el efecto de los diferentes coeficientes de absorción de los materiales. Este hecho permite explicar fácilmente el aumento de la velocidad de degradación de la RhB, ya que de otro modo sería muy difícil hacer comparaciones entre materiales cuyo coeficiente de absorción no sólo es diferente, sino también desconocido. Como se mencionó, para probar la importancia de la sensibilización hace falta conocer la estructura electrónica de los semiconductores que forman el material compuesto.

Una de las herramientas fundamentales para tal fin es la determinación del *bandgap* de los sólidos. Por medio de las



**Figura 8.11** Diagramas de Tauc del PHIK (negro) y el MIL-125-NH<sub>2</sub> (azul). En función de reportes de trabajos previos, se considera que se comportan como semiconductores directos.



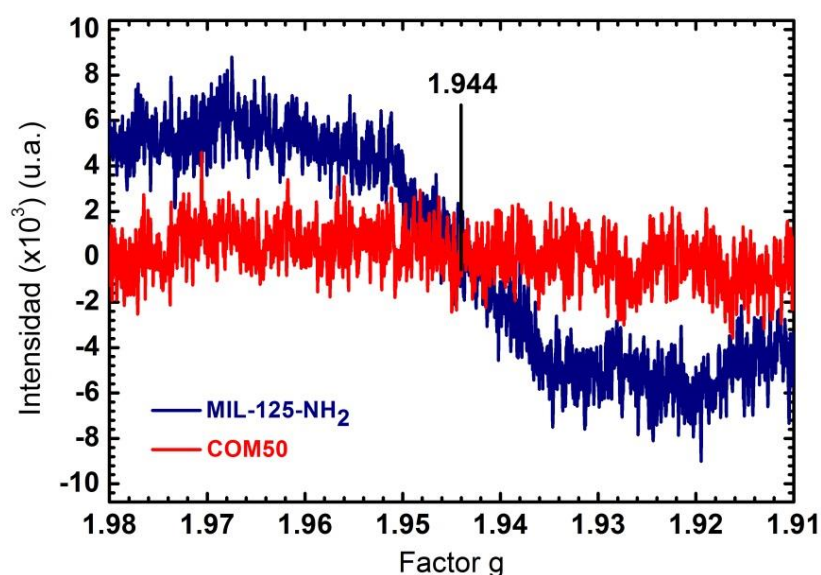
**Figura 8.12** Diagrama de Mott-Schottky obtenido a partir del análisis de un film de MIL-125-NH<sub>2</sub>

medidas de espectrofotometría de reflectancia difusa, pueden elaborarse diagramas de Tauc para determinar el *bandgap*. La Figura 8.11 muestra dichos diagramas para el MIL-125-NH<sub>2</sub> y el PHIK. Nuevamente, el exponente “2” en las gráficas se debe a que estos materiales son considerados como semiconductores directos<sup>124,151</sup>. Los *bandgaps* determinados concuerdan con reportes previos: 1.9 eV para el PHIK<sup>133</sup> y 2.6 eV para el MIL-125-NH<sub>2</sub><sup>67</sup>.

#### 8.4. ESTRUCTURA DE BANDAS Y ELUCIDACIÓN DEL DESTINO DE LOS PORTADORES DE CARGA EN EL *COMPOSITO*.

Como se ha mencionado anteriormente, el *bandgap* es la separación en energía de las bandas de conducción y de valencia. Para poder conocer el potencial al que se encuentran dichas bandas, se llevaron adelante análisis de Mott-Schottky. El potencial de la banda de conducción del PHIK ya había sido estimada en un trabajo anterior<sup>133</sup> ( $E_{CB} = -0.62$  V (vs. ENH<sup>\*</sup>)). En la Figura 8.12 se observa el diagrama de Mott-Schottky del MIL-125-NH<sub>2</sub> obtenido al analizar un film preparado por *spin-coating* a partir de una dispersión etanólica sobre un vidrio conductor de óxido de estaño dopado con flúor (FTO). La pendiente positiva del gráfico indica que el MIL-125-NH<sub>2</sub> se comporta como semiconductor tipo-*n*. Por esta razón, se asume

\* Electrodo normal de hidrógeno.

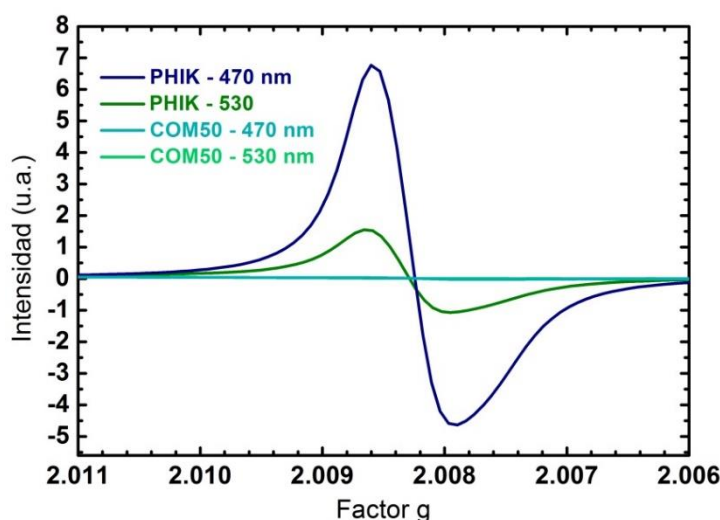


**Figura 8.13** Espectros de RPE de muestras de MIL-125-NH<sub>2</sub> (azul) y COM50 (rojo) obtenidas en condiciones de acumulación de electrones.

que el potencial de banda plana es cercano al potencial correspondiente a la banda de conducción. Así, se encuentra que, para el MIL-125-NH<sub>2</sub>,  $E_{CB} = -0.63$  V (vs. ENH).

El hecho de que el MIL-125-NH<sub>2</sub> presente su banda de conducción a un potencial ligeramente más negativo que el del PHIK y un *bandgap* mayor implica que la heteroestructura obtenida es de tipo-I<sup>62,64</sup> (ver Sección 2.4). Esto quiere decir que los electrones y huecos fotogenerados en el MIL-125-NH<sub>2</sub> están termodinámicamente favorecidos para migrar al PHIK. Como se verá, esto tiene consecuencias muy importantes para explicar el mecanismo de degradación de la Rhodamina B. Sin embargo, la escasa diferencia en los potenciales de banda hace necesario otras determinaciones para probar que los electrones fotogenerados en el MIL-125-NH<sub>2</sub> se transfieren a la BC del PHIK.

Para poder probar cuál es el destino de los portadores de carga en el *composito*, se realizaron también una serie de estudios de RPE en condiciones de acumulación de electrones. Esto se logra irradiando dispersiones de las diferentes muestras (MIL-125-NH<sub>2</sub>, PHIK y COM50) en una mezcla 4:1 de acetonitrilo:trietanolamina (TEOA) purgada con nitrógeno para eliminar el oxígeno disuelto. Así, la irradiación de semiconductores permite la separación de electrones y huecos. Estos últimos son removidos por la TEOA, un eficiente donador de electrones<sup>152</sup>, dando lugar a la acumulación de electrones en



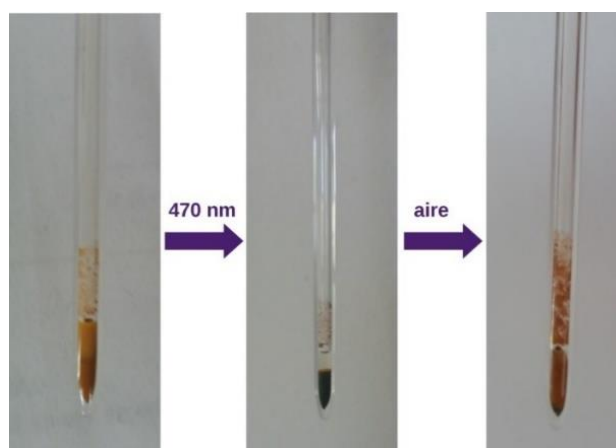
**Figura 8.14** Espectros de RPE obtenidos en condiciones de acumulación de electrones de muestras de PHIK bajo irradiación de 470 nm (azul) y 530 nm (verde) y de muestras de COM50 bajo irradiación de 470 nm (cyan) y 530 nm (verde claro).

el MIL-125-NH<sub>2</sub>. Estos electrones son entonces detectados mediante resonancia paramagnética electrónica.

La Figura 8.13 muestra los espectros de RPE para el MIL-125-NH<sub>2</sub> puro y el COM50 en estas condiciones, para valores de  $g$  entre 1.98 y 1.91. En el Capítulo 6 se mencionó que trabajos previos han mostrado que tanto el MIL-125 como el MIL-125-NH<sub>2</sub> presentan una señal de RPE en condiciones de acumulación de electrones<sup>52,113</sup>. Esta señal, centrada en  $g = 1.944$ , corresponde a especies de Ti(III) y puede ser detectada incluso a temperatura ambiente como una banda muy ancha. La observación de la señal está acompañada por un efecto fotocromático muy evidente en el que el MIL-125-NH<sub>2</sub> pasa a tomar un color verde. Al exponer la dispersión al aire y permitir que el oxígeno remueva los electrones acumulados, la dispersión vuelve al color amarillo original. Así, el hecho de que la señal del COM50 sea casi indetectable comparada con la que presenta el MIL-125-NH<sub>2</sub> evidencia la transferencia de electrones desde el MIL-125-NH<sub>2</sub> hacia el PHIK en el *composito*.

Por otra parte, la Figura 8.14 presenta los espectros de RPE del PHIK y el COM50 (en las condiciones de acumulación de electrones), para valores de  $g$  entre 2.013 y 2.006. Se encontró que la acumulación de electrones en el PHIK aumenta significativamente su señal de EPR, que ahora se encuentra a  $g = 2.008$ . La acumulación de electrones en el PHIK también da lugar a un efecto fotocromático en el que el nitrato de carbono





**Figura 8.15** Fotos de una muestra de PHIK en una dispersión de TEOA/ $\text{CH}_3\text{CN}$  purgada con nitrógeno en un tubo de EPR (izquierda), de dicha dispersión luego de irradiarla con luz de 470 nm (medio) y luego de exponer dicho tubo al aire (derecha).

toma un color negro, para luego volver a su color marrón original al exponer la dispersión al aire (Figura 8.15).

Llama la atención el hecho de que la señal del COM50, obtenida bajo iluminación de 470 nm, sea muchísimo más pequeña que aquella del PHIK. Esto plantea dos interrogantes: ¿Cuál es el destino de los electrones que son transferidos desde el MIL-125- $\text{NH}_2$  al PHIK? ¿Por qué no hay acumulación de electrones directa en el PHIK? La pertinencia de la segunda pregunta es corroborada al observar lo que ocurre cuando el PHIK y el COM50 se iluminan con una fuente de luz de 530 nm. A esta longitud de onda la absorción del MIL-125- $\text{NH}_2$  es prácticamente nula. Pero la tendencia es la misma que a 470 nm: El COM50 prácticamente no acumula electrones.

Existen dos razones por las cuales no se observa una acumulación de electrones apreciable en el PHIK que forma parte del *composito*. Una de ellas es que el MIL-125- $\text{NH}_2$  parece rodear en buena medida al PHIK, como se observa en algunas imágenes SEM. Esto impediría al TEOA remover los huecos que puedan generarse en el PHIK, inhibiendo así la acumulación de electrones. Por otra parte, es factible que las fuertes interacciones entre las dos fases del *composito* debiliten las interacciones entre el PHIK y la TEOA, lo que evitaría que este último pudiese remover los huecos fotogenerados, los cuales desaparecerían por la recombinación con los electrones. Esto explicaría porque al irradiar con luz de 530 nm (que es



absorbida por la PHIK y no por el MIL-125-NH<sub>2</sub>), la señal del COM50 es tan pequeña.

Sin embargo, a 470 nm, el COM50 debería acumular electrones a partir de los que son inyectados desde el MIL-125-NH<sub>2</sub>. Como se mencionó anteriormente, la heteroestructura obtenida es de tipo-I, lo cual implica que tanto los electrones como los huecos están termodinámicamente favorecidos para migrar desde el MIL-125-NH<sub>2</sub> al nitruro de carbono. El hecho de que la intensidad de la señal de RPE a  $g = 2.008$  del COM50 sea despreciable sería, simplemente, la prueba de que tanto electrones como huecos migran del MIL-125-NH<sub>2</sub> al PHIK y que una vez transferidos se recombinan, lo que evita la acumulación de electrones.

#### 8.5. MECANISMO PROPUESTO PARA EL AUMENTO EN LA VELOCIDAD DE FOTODEGRADACIÓN DE LA RHODAMINA B.

La determinación de las posiciones de las bandas de conducción y de valencia y, más que nada, la confirmación del destino de los portadores de carga en el *composito* da evidencias claras y directas para proponer un mecanismo que explique el aumento en la velocidad de fotodegradación de la Rhodamina B.

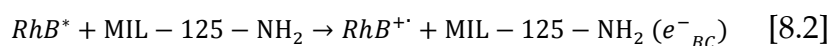
La oxidación de la Rhodamina B puede ser iniciada de las siguientes maneras: por oxidación a partir de huecos fotogenerados en el *composito*; por acción de radicales HO•, o por inyección de electrones desde la RhB excitada al *composito*; La formación de radicales HO• no es plausible por cuestiones termodinámicas. Las bandas de valencia de ambos materiales (PHIK y MIL-125-NH<sub>2</sub>) se encuentran a potenciales “menos positivos” que el requerido para la formación de aquella especie ( $E(H^+, HO^{\bullet}/H_2O) = 2.33 \text{ V (vs ENH, a pH=7)}$ )<sup>153</sup>. Es decir, los huecos fotogenerados no son lo suficientemente oxidantes para oxidar el agua (Ya se determinó que  $E_{BV,MOF} = 1.97 \text{ V}$  y  $E_{BV,PHIK} = 1.28 \text{ V (vs. ENH)}$ ).

Por otra parte, al considerar el potencial de reducción del par RhB<sup>+</sup>/RhB (1.36 V vs ENH)<sup>154</sup>, se encuentra que los huecos fotogenerados en el MIL-125-NH<sub>2</sub> son capaces de oxidar la Rhodamina B; no así los que se generan en la PHIK. Esto último explicaría por qué la PHIK no es tan eficiente para fotodegradar la RhB, comparada con el resto de los materiales preparados. Ahora bien, como se determinó en la sección anterior, en el

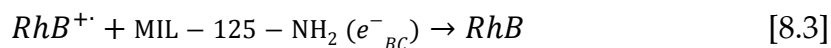
COM50 los huecos fotogenerados en el MIL-125-NH<sub>2</sub> son transferidos al PHIK. Esta transferencia no sólo vuelve menos reactivos a estos portadores de carga sino que, además, los vuelve menos disponible para cualquier proceso rédox, ya que se analizó también anteriormente que electrones y huecos se recombinan en el PHIK.

Por otra parte, los electrones fotogenerados también cumplen un rol importante en la fotodegradación de la RhB. Estos son removidos por el oxígeno disuelto, para dar lugar a iones radicales superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) que puede dar lugar a radicales HO<sup>•</sup>, ambas especies oxidantes. El hecho de que los electrones fotogenerados en el MIL-125-NH<sub>2</sub> sean transferidos al PHIK, donde se recombinan con los huecos, hace que los mecanismos plausibles que involucren la excitación de alguno de los sólidos no expliquen por qué el COM50 es más activo que los sólidos puros.

Por esa razón, el mecanismo más plausible para la fotodegradación de la Rhodamina B es la inyección de electrones por parte de esta. Como ya se mencionara en el capítulo 7, el primer paso consiste en la excitación de la Rhodamina B debido a la absorción de luz (Reacción 8.1); el segundo consiste en la inyección de un electrón a la banda de conducción del semiconductor (Reacción 8.2).



Luego, la razón por la que el *composito* fotodegrada más rápidamente la Rhodamina B que el MIL-125-NH<sub>2</sub> se debe en a que la transferencia de los electrones inyectados desde el MIL-125-NH<sub>2</sub> al PHIK inhibe la retrotransferencia electrónica (Reacción 8.3).



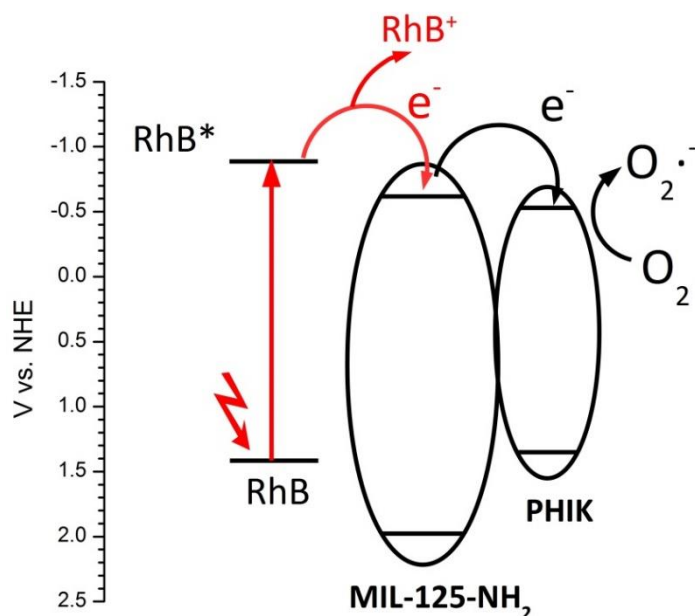
En el desarrollo de celdas solares sensibilizadas por colorantes se han observado efectos similares cuando la película de la celda solar está constituida por dos capas de materiales diferentes<sup>155</sup>. Cuando la RhB\* inyecta electrones al MIL-125-NH<sub>2</sub> (Figura 8.16) o al PHIK, existe la posibilidad de que estos electrones reduzcan a la RhB<sup>+</sup>, para recuperar la RhB. En el *composito*, los electrones inyectados al MIL-125-NH<sub>2</sub> son transferidos al PHIK. Al separarse espacialmente los electrones de la RhB<sup>+</sup>, se vuelve

mucho menos probable la mencionada retrotransferencia de electrones.

#### 8.6. CONCLUSIONES

La transferencia de electrones (inyectados por la Rhodamina B excitada) desde el MIL-125-NH<sub>2</sub> al PHIK explica la mayor actividad del COM50. Al comparar el COM50 con el PHIK el efecto de esta transferencia electrónica aumenta mucho la velocidad de la degradación, porque el nitruro de carbono no puede degradar el colorante por acción de los huecos fotogenerados. En el uso de ambos fotocatalizadores, el agente que absorbe en mayor medida la luz para iniciar el proceso de foto-oxidación es la Rhodamina B.

Por otro lado, el MIL-125-NH<sub>2</sub> es capaz de oxidar la Rhodamina B a través de los huecos fotogenerados, lo cual podría explicar porque el aumento de la velocidad de degradación no es tan grande cuando se compara el COM50 con el *MOF*. Es evidente, entonces, que a medida que los *compositos* tienen una mayor proporción de PHIK, la sensibilización pasa a ser cada vez más importante en la degradación del colorante.



**Figura 8.16** Mecanismo de degradación de la Rhodamina B en COM50. El diagrama muestra los niveles de energía de las bandas de conducción y de valencia de los fotocatalizadores empleados, junto con los potenciales de reducción de la Rhodamina B (tanto excitada como en su estado fundamental).

La importancia diferente de cada mecanismo de degradación de RhB en los distintos materiales hace difícil comparar las actividades de MIL-125-NH<sub>2</sub> con los *compositos* porque ello requiere ponderar el número de fotones absorbidos y cuántos de ellos dan lugar al proceso deseado (la degradación de la Rhodamina B). Aunque determinar la cantidad de fotones absorbidos por una solución es muy sencillo, es realmente difícil determinar la intensidad de luz absorbida por sólidos o dispersiones, debido a que dispersan buena parte de la luz. Por dicha razón, más que asegurar que el COM50 tiene una mejor *performance* que el PHIK o el MIL-125-NH<sub>2</sub>, este trabajo señala como los materiales compuestos que se prepararon pueden degradar colorantes, por un mecanismo que les puede brindar una ventaja comparativa en determinados sistemas.

Esto lleva a que la principal conclusión que se puede recabar sobre la actividad fotocatalítica de los materiales preparados es que los *compositos* de MIL-125-NH<sub>2</sub>/PHIK serían apropiados para aplicaciones en la que se busque sensibilizar un sistema integrado por semiconductores, como ocurre habitualmente en el diseño de celdas solares sensibilizadas. Los resultados de RPE y el aumento en la velocidad de degradación de la Rhodamina B (en un fotocatalizador con una heteroestructura de tipo-I)

indican que los *compositos* transfieren eficientemente electrones desde el MIL-125-NH<sub>2</sub> al PHIK.

Otra perspectiva interesante que brindan estos estudios es el hecho de que se podrían preparar fácilmente otros materiales compuestos utilizando diferentes armazones metal-orgánicos. Dado que los *compositos* se forman espontáneamente al dispersar los sólidos en agua por causa de la migración de iones K<sup>+</sup> desde el PHIK al *MOF*, es de esperar que otros *MOFs* den lugar a otros *compositos* también. Se podría entonces analizar una batería de *MOFs* para elegir aquel cuya estructura de bandas permita formar otras heteroestructuras buscando la efectiva separación de cargas e incluso para controlar en qué dirección se transfieren los electrones y huecos.



**PARTE IV:  
CONCLUSIONES  
GENERALES Y  
ANEXOS**





## CONCLUSIONES GENERALES

---

La presente tesis ha hecho hincapié en dos cuestiones separadas: Para el MOF-5 el foco ha estado en la caracterización de sus productos de hidrólisis y la determinación del mecanismo de excitación. Para el MIL-125 y el *composito* de MIL-125-NH<sub>2</sub> y PFIK el foco ha estado en el análisis de su actividad fotocatalítica, tomado como compuesto modelo para la degradación de Rhodamina B.

Así, al estudiar las propiedades del MOF-5 se ha hecho mucho énfasis en la relación entre reportes previos y las observaciones y experimentos realizados. Esto se ha debido a la gran difusión de criterios discutibles en la determinación de sus productos de hidrólisis, la asignación del mecanismo de excitación, la comparación de su actividad fotocatalítica con otros semiconductores y el empleo de agua como solvente de reacción en la fotodegradación de contaminantes. Se espera que los aportes realizados no sólo contribuyan a llamar la atención sobre el uso del MOF-5 como fotocatalizador, sino que guíe el estudio de sus productos de hidrólisis, que sigue siendo objeto de estudio<sup>156</sup>.

Por otra parte, los aportes hechos en la parte III de este trabajo han apuntado a reconocer estrategias para mejorar la actividad fotocatalítica de armazones metal-orgánicos de base titanio. En el capítulo 7 se propuso una estrategia que da lugar a partículas de MIL-125 de morfología variada, las cuales, dependiendo de la capacidad para adsorber la Rhodamina B, y sus tamaños de cristalito, tienen eficiencias diferentes para la fotodegradación del colorante. Por otra parte, en el capítulo 8 se ha encontrado una manera simple de preparar un material compuesto que, por la transferencia de electrones entre las fases, también muestra una mejora aparente en la actividad fotocatalítica.

Todo esto muestra dos caras del avance de los armazones metal-orgánicos: Por un lado, es posible introducir modificaciones significativas en las condiciones de síntesis o diseñar procedimientos que den lugar a *compositos*, con la mira (en ambos casos) de mejorar la actividad fotocatalítica de los materiales. Sin embargo, es necesario prestar mucha atención al estudio de la estabilidad y pureza de estas especies.

Debido a la gran versatilidad de los armazones metal-orgánicos, tanto en las formas de síntesis como en la capacidad de ajustar sus propiedades, es necesario profundizar el estudio

de la estabilidad de estas especies para pensar el desarrollo de materiales avanzados para su uso en fotocatálisis. Por ejemplo, el hecho de que los poros del MIL-125-NH<sub>2</sub> permiten la fácil obtención de un *composito* con la PHIK, muestra que hay espacio para aprovechar las características de los *MOFs* en aplicaciones que, como se ha mencionado en la introducción, no se limitan a la fotocatálisis.

## REFERENCIAS

---

- (1) O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Deconstructing the Crystal Structures of Metal-Organic Frameworks and Related Materials into Their Underlying Nets. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 675–702.
- (2) Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science* (80-. ). **2013**, *341*, 1230444–1230444.
- (3) Sun, Y.; Zhou, H.-C. Recent Progress in the Synthesis of Metal–organic Frameworks. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2015**, *16*, 54202.
- (4) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage . *Science* (80-. ). **2002**, *295*, 469–472.
- (5) Li, J.-R.; Sculley, J.; Zhou, H.-C. Metal–Organic Frameworks for Separations. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 869–932.
- (6) Herm, Z. R.; Bloch, E. D.; Long, J. R. Hydrocarbon Separations in Metal–Organic Frameworks. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 323–338.
- (7) Suh, M. P.; Park, H. J.; Prasad, T. K.; Lim, D.-W. Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 782–835.
- (8) Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T.-H.; Long, J. R. Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 724–781.
- (9) Li, J.-R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H.-C. Selective Gas Adsorption and Separation in Metal–organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477.
- (10) Jiang, Y.; Ryu, G. H.; Joo, S. H.; Chen, X.; Lee, S. H.; Chen, X.; Huang, M.; Wu, X.; Luo, D.; Huang, Y.; Lee, J. H.; Wang, B.; Zhang, X.; Kwak, S. K.; Lee, Z.; Ruoff, R. S. Porous Two-Dimensional Monolayer Metal–Organic Framework Material and Its Use for the Size-Selective Separation of Nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 28107–28116.
- (11) Yaghi, O. M.; O’Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. Reticular Synthesis and the Design of New Materials. *Nature* **2003**, *423*, 705–714.
- (12) Jansen, M.; Schön, J. C. “Design” in Chemical Synthesis—An Illusion? *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, *45*, 3406–3412.
- (13) O’Keeffe, M. Design of MOFs and Intellectual Content in Reticular Chemistry: A Personal View. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1215.
- (14) Delgado-Friedrichs, O.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Taxonomy of Periodic Nets and the Design of Materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.*

2007, 9, 1035–1043.

- (15) Horcajada, P.; Chalati, T.; Serre, C.; Gillet, B.; Sebrie, C.; Baati, T.; Eubank, J. F.; Heurtaux, D.; Clayette, P.; Kreuz, C.; Chang, J.-S.; Hwang, Y. K.; Marsaud, V.; Bories, P.-N.; Cynober, L.; Gil, S.; Férey, G.; Couvreur, P.; Gref, R. Porous Metal–organic-Framework Nanoscale Carriers as a Potential Platform for Drug Delivery and Imaging. *Nat. Mater.* **2010**, 9, 172–178.
- (16) Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P. K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Férey, G.; Morris, R. E.; Serre, C. Metal–Organic Frameworks in Biomedicine. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1232–1268.
- (17) Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. T. Luminescent Metal–organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1330.
- (18) Lin, R.-B.; Liu, S.-Y.; Ye, J.-W.; Li, X.-Y.; Zhang, J.-P. Photoluminescent Metal–Organic Frameworks for Gas Sensing. *Adv. Sci.* **2016**, 3, 1500434.
- (19) Hu, Z.; Deibert, B. J.; Li, J. Luminescent Metal–organic Frameworks for Chemical Sensing and Explosive Detection. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5815–5840.
- (20) Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B. Luminescent Functional Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1126–1162.
- (21) Bordiga, S.; Lamberti, C.; Ricchiardi, G.; Regli, L.; Bonino, F.; Damin, A.; Lillerud, K.-P.; Bjorgen, M.; Zecchina, A. Electronic and Vibrational Properties of a MOF-5 Metal–organic Framework: ZnO Quantum Dot Behaviour. *Chem. Commun.* **2004**, 5, 2300–2301.
- (22) Feng, P. L.; Perry IV, J. J.; Nikodemski, S.; Jacobs, B. W.; Meek, S. T.; Allendorf, M. D. Assessing the Purity of Metal–Organic Frameworks Using Photoluminescence: MOF-5, ZnO Quantum Dots, and Framework Decomposition. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 15487–15489.
- (23) Würfel, P. *Physics of Solar Cells*; WILEY-VCH Verlag: Weinheim, 2009.
- (24) Rogelj, J.; den Elzen, M.; Höhne, N.; Fransen, T.; Fekete, H.; Winkler, H.; Schaeffer, R.; Sha, F.; Riahi, K.; Meinshausen, M. Paris Agreement Climate Proposals Need a Boost to Keep Warming Well below 2 °C. *Nature* **2016**, 534, 631–639.
- (25) Naciones Unidas. Paris Agreement [https://treaties.un.org/pages/ViewDetails.aspx?src=TREATY&mt\\_dsg\\_no=XXVII-7-d&chapter=27&clang=\\_en](https://treaties.un.org/pages/ViewDetails.aspx?src=TREATY&mt_dsg_no=XXVII-7-d&chapter=27&clang=_en) (accessed Jul 8, 2017).
- (26) Cléménçon, R. The Two Sides of the Paris Climate Agreement. *J. Environ. Dev.* **2016**, 25, 3–24.

- (27) Schleussner, C.-F.; Rogelj, J.; Schaeffer, M.; Lissner, T.; Licker, R.; Fischer, E. M.; Knutti, R.; Levermann, A.; Frieler, K.; Hare, W. Science and Policy Characteristics of the Paris Agreement Temperature Goal. *Nat. Clim. Chang.* **2016**, *6*, 827–835.
- (28) Shear, M. D. Trump Will Withdraw U.S. From Paris Climate Agreement  
<https://www.nytimes.com/2017/06/01/climate/trump-paris-climate-agreement.html> (accessed Jul 7, 2017).
- (29) Fujishima, A.; Honda, K. TiO<sub>2</sub> Photoelectrochemistry and Photocatalysis. *Nature* **1972**, *238*, 37–38.
- (30) Hashimoto, K.; Irie, H.; Fujishima, A. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, 8269.
- (31) Issawi, C. The 1973 Oil Crisis and After. *J. Post Keynes. Econ.* **1978**, *1*, 3–26.
- (32) Ismail, A. A.; Bahnemann, D. W. Photochemical Splitting of Water for Hydrogen Production by Photocatalysis: A Review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *128*, 85–101.
- (33) Boyjoo, Y.; Sun, H.; Liu, J.; Pareek, V. K.; Wang, S. A Review on Photocatalysis for Air Treatment: From Catalyst Development to Reactor Design. *Chem. Eng. J.* **2017**, *310*, 537–559.
- (34) Wang, H.; Zhang, L.; Chen, Z.; Hu, J.; Li, S.; Wang, Z.; Liu, J.; Wang, X. Semiconductor Heterojunction Photocatalysts: Design, Construction, and Photocatalytic Performances. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5234.
- (35) Li, J.; Wu, N. Semiconductor-Based Photocatalysts and Photoelectrochemical Cells for Solar Fuel Generation: A Review. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 1360–1384.
- (36) Ibhadon, A.; Fitzpatrick, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts* **2013**, *3*, 189–218.
- (37) Moniz, S. J. A.; Shevlin, S. A.; Martin, D. J.; Guo, Z.-X.; Tang, J. Visible-Light Driven Heterojunction Photocatalysts for Water Splitting – a Critical Review. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 731–759.
- (38) Maeda, K.; Domen, K. Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2655–2661.
- (39) Chen, X.; Shen, S.; Guo, L.; Mao, S. S. Semiconductor-Based Photocatalytic Hydrogen Generation. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6503–6570.
- (40) Wang, D.; Song, Y.; Cai, J.; Wu, L.; Li, Z. Effective Photo-Reduction to Deposit Pt Nanoparticles on MIL-100(Fe) for Visible-Light-Induced Hydrogen Evolution. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 9170–9175.
- (41) Aguirre, M. E.; Zhou, R.; Eugene, A. J.; Guzman, M. I.; Grela, M. A.

- Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> Heterostructures for CO<sub>2</sub> Reduction through a Direct Z-Scheme: Protecting Cu<sub>2</sub>O from Photocorrosion. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *217*, 485–493.
- (42) Testa, J. J.; Grela, M. A.; Litter, M. I. Heterogeneous Photocatalytic Reduction of Chromium(VI) over TiO<sub>2</sub> Particles in the Presence of Oxalate: Involvement of Cr(V) Species. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 1589–1594.
- (43) Ma, C. M.; Shen, Y. S.; Lin, P. H. Photoreduction of Cr(VI) Ions in Aqueous Solutions by UV/ Photocatalytic Processes. *Int. J. Photoenergy* **2012**, *2012*, 1–7.
- (44) Gaya, U. I.; Abdullah, A. H. Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants over Titanium Dioxide: A Review of Fundamentals, Progress and Problems. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2008**, *9*, 1–12.
- (45) Aarthi, T.; Madras, G. Photocatalytic Degradation of Rhodamine Dyes with Nano-TiO<sub>2</sub>. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 7–14.
- (46) Wang, X.; Sør, L.; Su, R.; Wendt, S.; Hald, P.; Mamakhel, A.; Yang, C.; Huang, Y.; Iversen, B. B.; Besenbacher, F. The Influence of Crystallite Size and Crystallinity of Anatase Nanoparticles on the Photo-Degradation of Phenol. *J. Catal.* **2014**, *310*, 100–108.
- (47) Zhang, G.; Liu, G.; Wang, L.; Irvine, J. T. S. Inorganic Perovskite Photocatalysts for Solar Energy Utilization. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5951–5984.
- (48) Ong, W.-J.; Tan, L.-L.; Ng, Y. H.; Yong, S.-T.; Chai, S.-P. 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.
- (49) Li, X.; Yu, J.; Wageh, S.; Al-Ghamdi, A. A.; Xie, J. Graphene in Photocatalysis: A Review. *Small* **2016**, *12*, 6640–6696.
- (50) Nasalevich, M. A.; Becker, R.; Ramos-Fernandez, E. V.; Castellanos, S.; Veber, S. L.; Fedin, M. V.; Kapteijn, F.; Reek, J. N. H.; van der Vlugt, J. I.; Gascon, J. Co@NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti): Cobaloxime-Derived Metal-Organic Framework-Based Composite for Light-Driven H<sub>2</sub> Production. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 364–375.
- (51) Horiuchi, Y.; Toyao, T.; Saito, M.; Mochizuki, K.; Iwata, M.; Higashimura, H.; Anpo, M.; Matsuoka, M. Visible-Light-Promoted Photocatalytic Hydrogen Production by Using an Amino-Functionalized Ti(IV) Metal–Organic Framework. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 20848–20853.
- (52) Fu, Y.; Sun, D.; Chen, Y.; Huang, R.; Ding, Z.; Fu, X.; Li, Z. An Amine-Functionalized Titanium Metal-Organic Framework Photocatalyst with Visible-Light-Induced Activity for CO<sub>2</sub> Reduction. *Angew.*

- Chemie Int. Ed.* **2012**, *51*, 3364–3367.
- (53) Wang, F.; Dong, C.; Wang, Z.; Cui, Y.; Wang, C.; Zhao, Y.; Li, G. Fluorescence Detection of Anilines and Photocatalytic Degradation of Rhodamine B by a Multifunctional Metal-Organic Framework. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 6239–6245.
  - (54) Wu, W.; Luo, Z.-D.; Wang, J.; Liu, J. Photocatalytic Degradation of Methyl Violet and Rhodamine B Based on an Extremely Stable Metal-Organic Framework Decorated with Carboxylate Groups. *Inorg. Chem. Commun.* **2017**.
  - (55) Wang, H.; Yuan, X.; Wu, Y.; Zeng, G.; Chen, X.; Leng, L.; Wu, Z.; Jiang, L.; Li, H. Facile Synthesis of Amino-Functionalized Titanium Metal-Organic Frameworks and Their Superior Visible-Light Photocatalytic Activity for Cr(VI) Reduction. *J. Hazard. Mater.* **2015**, *286*, 187–194.
  - (56) Wang, C.-C.; Du, X.-D.; Li, J.; Guo, X.-X.; Wang, P.; Zhang, J. Photocatalytic Cr(VI) Reduction in Metal-Organic Frameworks: A Mini-Review. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *193*, 198–216.
  - (57) Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*; John Wiley & Sons, inc., 2005.
  - (58) Hashimoto, K.; Hiramoto, M.; Sakata, T. Temperature-Independent Electron-Transfer: Rhodamine B/oxide Semiconductor Dye-Sensitization System. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 4272–4274.
  - (59) Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735–758.
  - (60) Buriak, J. M.; Kamat, P. V.; Schanze, K. S. Best Practices for Reporting on Heterogeneous Photocatalysis. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 11815–11816.
  - (61) Nowak, M.; Kauch, B.; Szperlich, P. Determination of Energy Band Gap of Nanocrystalline SbSI Using Diffuse Reflectance Spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **2009**, *80*, 46107.
  - (62) Marschall, R. Semiconductor Composites: Strategies for Enhancing Charge Carrier Separation to Improve Photocatalytic Activity. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 2421–2440.
  - (63) Xu, J.; Cao, X. Characterization and Mechanism of MoS<sub>2</sub>/CdS Composite Photocatalyst Used for Hydrogen Production from Water Splitting under Visible Light. *Chem. Eng. J.* **2015**, *260*, 642–648.
  - (64) Sudha, D.; Sivakumar, P. Review on the Photocatalytic Activity of Various Composite Catalysts. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2015**, *97*, 112–133.
  - (65) Wang, W.; Huang, X.; Wu, S.; Zhou, Y.; Wang, L.; Shi, H.; Liang, Y.; Zou, B. Preparation of P-N Junction Cu<sub>2</sub>O/BiVO<sub>4</sub> Heterogeneous Nanostructures with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity.

- Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *134–135*, 293–301.
- (66) Cullity, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*; Addison-Wesley, 1978.
- (67) Hendon, C. H.; Tiana, D.; Fontecave, M.; Sanchez, C.; D?arras, L.; Sassoye, C.; Rozes, L.; Mellot-Draznieks, C.; Walsh, A. Engineering the Optical Response of the Titanium-MIL-125 Metal-Organic Framework through Ligand Functionalization. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10942–10945.
- (68) Chalmers, J.; Griffiths, P. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*; Wiley, 2002.
- (69) Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Principles of Instrumental Analysis*; Thomson Brooks/Cole: Belmont, 2007.
- (70) Torrent, J.; Barrón, V. Diffusive Reflectance Spectroscopy. In *Methods of Soil Analysis. Part 5. Mineralogical Methods*; Soil Science Society of America: Madison, 2008.
- (71) Horiba. PTI QuantaMaster Series <http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Fluorescence/Downloads/QuantaMaster.pdf> (accessed Oct 21, 2017).
- (72) Liqiang, J.; Yichun, Q.; Baiqi, W.; Shudan, L.; Baojiang, J.; Libin, Y.; Wei, F.; Honggang, F.; Jiazhong, S. Review of Photoluminescence Performance of Nano-Sized Semiconductor Materials and Its Relationships with Photocatalytic Activity. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 1773–1787.
- (73) Weil, J. A.; Bolton, J. R. *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*; John Wiley & Sons, inc.: New Jersey, 2007.
- (74) Bhattacharjee, S. DLS and Zeta Potential – What They Are and What They Are Not? *J. Control. Release* **2016**, *235*, 337–351.
- (75) Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Echlin, P.; Joy, D. C.; Lyman, C. E.; Lifshin, E.; Sawyer, L.; Michael, J. R. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*; Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, 2003.
- (76) Reimer, L. *Scanning Electron Microscopy*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Heidelberg, 1998.
- (77) Vyazovkin, S. Thermogravimetric Analysis. In *Characterization of Materials*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2012.
- (78) Beranek, R. (Photo)electrochemical Methods for the Determination of the Band Edge Positions of TiO<sub>2</sub>-Based Nanomaterials. *Adv. Phys. Chem.* **2011**, *2011*, 1–20.
- (79) Scriven, L. E. Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating. *MRS Proc.* **1988**, *121*, 717.



- (80) Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*; John Wiley & Sons, inc.: Chichester, 2007.
- (81) Jara, G. E.; Solis, C. A.; Gsponer, N. S.; Torres, J. J.; Glusko, C. A.; Previtali, C. M.; Pierini, A. B.; Vera, D. M. A.; Chesta, C. A.; Montejano, H. A. An Experimental and TD-DFT Theoretical Study on the Photophysical Properties of Methylene Violet Berntsen. *Dye. Pigment.* **2015**, *112*, 341–351.
- (82) Li, H.; Eddaoudi, M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework. *Nature* **1999**, *402*, 276–279.
- (83) Huang, L. Synthesis, Morphology Control, and Properties of Porous Metal-organic Coordination Polymers. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *58*, 105–114.
- (84) Kaye, S. S.; Dailly, A.; Yaghi, O. M.; Long, J. R. Impact of Preparation and Handling on the Hydrogen Storage Properties of  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{1,4-benzenedicarboxylate})_3$  (MOF-5). *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14176–14177.
- (85) Tranchemontagne, D. J.; Hunt, J. R.; Yaghi, O. M. Room Temperature Synthesis of Metal-Organic Frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8553–8557.
- (86) Alvaro, M.; Carbonell, E.; Ferrer, B.; Llabrés i Xamena, F. X.; Garcia, H. Semiconductor Behavior of a Metal-Organic Framework (MOF). *Chem. - A Eur. J.* **2007**, *13*, 5106–5112.
- (87) Llabrés i Xamena, F. X.; Corma, A.; Garcia, H. Applications for Metal-Organic Frameworks (MOFs) as Quantum Dot Semiconductors. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 80–85.
- (88) Tachikawa, T.; Choi, J. R.; Fujitsuka, M.; Majima, T. Photoinduced Charge-Transfer Processes on MOF-5 Nanoparticles: Elucidating Differences between Metal-Organic Frameworks and Semiconductor Metal Oxides. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 14090–14101.
- (89) Lin, C.-K.; Zhao, D.; Gao, W.-Y.; Yang, Z.; Ye, J.; Xu, T.; Ge, Q.; Ma, S.; Liu, D. Tunability of Band Gaps in Metal-Organic Frameworks. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9039–9044.
- (90) Khajavi, H.; Gascon, J.; Schins, J. M.; Siebbeles, L. D. a; Kapteijn, F. Unraveling the Optoelectronic and Photochemical Behavior of  $\text{Zn}_4\text{O}$ -Based Metal Organic Frameworks. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 12487–12493.
- (91) Ji, M.; Lan, X.; Han, Z.; Hao, C.; Qiu, J. Luminescent Properties of Metal-Organic Framework MOF-5: Relativistic Time-Dependent Density Functional Theory Investigations. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12389–12394.
- (92) Yang, L.-M.; Vajeeston, P.; Ravindran, P.; Fjellvåg, H.; Tilset, M.

- Theoretical Investigations on the Chemical Bonding, Electronic Structure, And Optical Properties of the Metal–Organic Framework MOF-5. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10283–10290.
- (93) Pham, H. Q.; Mai, T.; Pham-Tran, N.-N.; Kawazoe, Y.; Mizuseki, H.; Nguyen-Manh, D. Engineering of Band Gap in Metal–Organic Frameworks by Functionalizing Organic Linker: A Systematic Density Functional Theory Investigation. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 4567–4577.
- (94) Hafizovic, J.; Bjørgen, M.; Olsbye, U.; Dietzel, P. D. C.; Bordiga, S.; Prestipino, C.; Lamberti, C.; Lillerud, K. P. The Inconsistency in Adsorption Properties and Powder XRD Data of MOF-5 Is Rationalized by Framework Interpenetration and the Presence of Organic and Inorganic Species in the Nanocavities. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3612–3620.
- (95) Khajavi, H.; Gascon, J.; Schins, J. M.; Siebbeles, L. D. a; Kapteijn, F. Unraveling the Optoelectronic and Photochemical Behavior of Zn<sub>4</sub>O-Based Metal-Organic Frameworks. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 12487–12493.
- (96) Feldblyum, J. I.; Keenan, E. A.; Matzger, A. J.; Maldonado, S. Photoresponse Characteristics of Archetypal Metal-Organic Frameworks. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 3112–3121.
- (97) Sabo, M.; Henschel, A.; Fröde, H.; Klemm, E.; Kaskel, S. Solution Infiltration of Palladium into MOF-5: Synthesis, Physisorption and Catalytic Properties. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3827.
- (98) Hausdorf, S.; Wagler, J.; Moßig, R.; Mertens, F. O. R. L. Proton and Water Activity-Controlled Structure Formation in Zinc Carboxylate-Based Metal Organic Frameworks. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 7567–7576.
- (99) Low, J. J.; Benin, A. I.; Jakubczak, P.; Abrahamian, J. F.; Faheem, S. A.; Willis, R. R. Virtual High Throughput Screening Confirmed Experimentally: Porous Coordination Polymer Hydration. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15834–15842.
- (100) Canivet, J.; Fateeva, A.; Guo, Y.; Coasne, B.; Farrusseng, D. Water Adsorption in MOFs: Fundamentals and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5594–5617.
- (101) Kole, G. K.; Vittal, J. J. Solid-State Reactivity and Structural Transformations Involving Coordination Polymers. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1755–1775.
- (102) Rosi, N. L.; Kim, J.; Eddaoudi, M.; Chen, B.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Rod Packings and Metal–Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504–1518.

- (103) Greathouse, J. A.; Allendorf, M. D. The Interaction of Water with MOF-5 Simulated by Molecular Dynamics. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10678–10679.
- (104) Kraus, W.; Nolze, G. POWDER CELL – a Program for the Representation and Manipulation of Crystal Structures and Calculation of the Resulting X-Ray Powder Patterns. *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, *29*, 301–303.
- (105) Choi, K. M.; Jeon, H. J.; Kang, J. K.; Yaghi, O. M. Heterogeneity within Order in Crystals of a Porous Metal–Organic Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11920–11923.
- (106) Wu, C.-M.; Rathi, M.; Ahrenkiel, S. P.; Koodali, R. T.; Wang, Z. Facile Synthesis of MOF-5 Confined in SBA-15 Hybrid Material with Enhanced Hydrostability. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1223.
- (107) Rodríguez, N. A.; Parra, R.; Grela, M. A. Structural Characterization, Optical Properties and Photocatalytic Activity of MOF-5 and Its Hydrolysis Products: Implications on Their Excitation Mechanism. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 73112–73118.
- (108) Thirumurugan, A.; Rao, C. N. R. 1,2-, 1,3- and 1,4-Benzenedicarboxylates of Cd and Zn of Different Dimensionalities: Process of Formation of the Three-Dimensional Structure. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3852.
- (109) McKinstry, C.; Cussen, E. J.; Fletcher, A. J.; Patwardhan, S. V.; Sefcik, J. Effect of Synthesis Conditions on Formation Pathways of Metal Organic Framework (MOF-5) Crystals. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 5481–5486.
- (110) Wang, X.; Feng, Z.; Shi, J.; Jia, G.; Shen, S.; Zhou, J.; Li, C. Trap States and Carrier Dynamics of TiO<sub>2</sub> Studied by Photoluminescence Spectroscopy under Weak Excitation Condition. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 7083.
- (111) Carneiro, J. T.; Savenije, T. J.; Moulijn, J. A.; Mul, G. How Phase Composition Influences Optoelectronic and Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 2211–2217.
- (112) Jiang, D.; Zhang, S.; Zhao, H. Photocatalytic Degradation Characteristics of Different Organic Compounds at TiO<sub>2</sub> Nanoporous Film Electrodes with Mixed Anatase/Rutile Phases. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 303–308.
- (113) Dan-Hardi, M.; Serre, C.; Frot, T.; Rozes, L.; Maurin, G.; Sanchez, C.; Férey, G. A New Photoactive Crystalline Highly Porous Titanium(IV) Dicarboxylate. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10857–10859.
- (114) George, P.; Dhabarde, N. R.; Chowdhury, P. Rapid Synthesis of Titanium Based Metal Organic Framework (MIL-125) via Microwave Route and Its Performance Evaluation in Photocatalysis. *Mater. Lett.* **2017**, *186*, 151–154.

- (115) Guo, Z.; Cheng, J. K.; Hu, Z.; Zhang, M.; Xu, Q.; Kang, Z.; Zhao, D. Metal-Organic Frameworks (MOFs) as Precursors towards TiO<sub>x</sub>/C Composites for Photodegradation of Organic Dye. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 34221–34225.
- (116) Khaletskaya, K.; Pougin, A.; Medishetty, R.; Rösler, C.; Wiktor, C.; Strunk, J.; Fischer, R. A. Fabrication of Gold/Titania Photocatalyst for CO<sub>2</sub> Reduction Based on Pyrolytic Conversion of the Metal–Organic Framework NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) Loaded with Gold Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 7248–7257.
- (117) Li, H.; Zhang, Z.; Huang, X.; Lan, T.; Wei, M.; Ma, T. Metal-Organic Framework Derived Hierarchical Porous TiO<sub>2</sub> Nanopills as a Super Stable Anode for Na-Ion Batteries. *J. Energy Chem.* **2017**.
- (118) Zhang, X.; Wang, M.; Zhu, G.; Li, D.; Yan, D.; Lu, T.; Pan, L. Porous Cake-like TiO<sub>2</sub> Derived from Metal-Organic Frameworks as Superior Anode Material for Sodium Ion Batteries. *Ceram. Int.* **2017**, *43*, 2398–2402.
- (119) Xiu, Z.; Alfaruqi, M. H.; Gim, J.; Song, J.; Kim, S.; Duong, P. T.; Baboo, J. P.; Mathew, V.; Kim, J. MOF-Derived Mesoporous Anatase TiO<sub>2</sub> as Anode Material for Lithium-Ion Batteries with High Rate Capability and Long Cycle Stability. *J. Alloys Compd.* **2016**, *674*, 174–178.
- (120) Sun, D.; Ye, L.; Li, Z. Visible-Light-Assisted Aerobic Photocatalytic Oxidation of Amines to Imines over NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti). *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *164*, 428–432.
- (121) Chambers, M. B.; Wang, X.; Ellezam, L.; Ersen, O.; Fontecave, M.; Sanchez, C.; Rozes, L.; Mellot-Draznieks, C. Maximizing the Photocatalytic Activity of Metal-Organic Frameworks with Aminated-Functionalized Linkers: Substoichiometric Effects in MIL-125-NH<sub>2</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8222–8228.
- (122) Sun, D.; Liu, W.; Fu, Y.; Fang, Z.; Sun, F.; Fu, X.; Zhang, Y.; Li, Z. Noble Metals Can Have Different Effects on Photocatalysis Over Metal-Organic Frameworks (MOFs): A Case Study on M/NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) (M=Pt and Au). *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20*, 4780–4788.
- (123) Meyer, K.; Bashir, S.; Llorca, J.; Idriss, H.; Ranocchiari, M.; van Bokhoven, J. A. Photocatalyzed Hydrogen Evolution from Water by a Composite Catalyst of NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) and Surface Nickel(II) Species. *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22*, 13894–13899.
- (124) Nasalevich, M. A.; Goesten, M. G.; Savenije, T. J.; Kapteijn, F.; Gascon, J. Enhancing Optical Absorption of Metal–organic Frameworks for Improved Visible Light Photocatalysis. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10575–10577.
- (125) Zhang, R.; Li, G.; Zhang, Y. Photochemical Synthesis of CdS-MIL-125(Ti) with Enhanced Visible Light Photocatalytic Performance for

- the Selective Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2017**, *16*, 996–1002.
- (126) Wang, H.; Yuan, X.; Wu, Y.; Zeng, G.; Dong, H.; Chen, X.; Leng, L.; Wu, Z.; Peng, L. In Situ Synthesis of In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>@MIL-125(Ti) Core-Shell Microparticle for the Removal of Tetracycline from Wastewater by Integrated Adsorption and Visible-Light-Driven Photocatalysis. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *186*, 19–29.
- (127) Yuan, X.; Wang, H.; Wu, Y.; Zeng, G.; Chen, X.; Leng, L.; Wu, Z.; Li, H. One-Pot Self-Assembly and Photoreduction Synthesis of Silver Nanoparticle-Decorated Reduced Graphene oxide/MIL-125(Ti) Photocatalyst with Improved Visible Light Photocatalytic Activity. *Appl. Organomet. Chem.* **2016**, *30*, 289–296.
- (128) Wang, H.; Yuan, X.; Wu, Y.; Zeng, G.; Chen, X.; Leng, L.; Li, H. Synthesis and Applications of Novel Graphitic Carbon Nitride/metal-Organic Frameworks Mesoporous Photocatalyst for Dyes Removal. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *174–175*, 445–454.
- (129) Zhu, S.-R.; Liu, P.-F.; Wu, M.-K.; Zhao, W.-N.; Li, G.-C.; Tao, K.; Yi, F.-Y.; Han, L. Enhanced Photocatalytic Performance of BiOBr/NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) Composite for Dye Degradation under Visible Light. *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 17521–17529.
- (130) Goettmann, F.; Fischer, A.; Antonietti, M.; Thomas, A. Chemical Synthesis of Mesoporous Carbon Nitrides Using Hard Templates and Their Use as a Metal-Free Catalyst for Friedel-Crafts Reaction of Benzene. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, *45*, 4467–4471.
- (131) Wang, X.; Maeda, K.; Chen, X.; Takanabe, K.; Domen, K.; Hou, Y.; Fu, X.; Antonietti, M. Polymer Semiconductors for Artificial Photosynthesis: Hydrogen Evolution by Mesoporous Graphitic Carbon Nitride with Visible Light. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1680–1681.
- (132) Hong, J.; Xia, X.; Wang, Y.; Xu, R. Mesoporous Carbon Nitride with in Situ Sulfur Doping for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water under Visible Light. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 15006.
- (133) Dontsova, D.; Pronkin, S.; Wehle, M.; Chen, Z.; Fettkenhauer, C.; Clavel, G.; Antonietti, M. Triazoles: A New Class of Precursors for the Synthesis of Negatively Charged Carbon Nitride Derivatives. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 5170–5179.
- (134) Sivula, K.; Formal, F. Le; Grätzel, M. WO<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Photoanodes for Water Splitting: A Host Scaffold, Guest Absorber Approach. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2862–2867.
- (135) Xu, J.; Gao, J.; Wang, C.; Yang, Y.; Wang, L. NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti)/graphitic Carbon Nitride Heterostructure Decorated with NiPd Co-Catalysts for Efficient Photocatalytic Hydrogen Production.

- Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *219*, 101–108.
- (136) Petit, C.; Bandoz, T. J. MOF-Graphite Oxide Composites: Combining the Uniqueness of Graphene Layers and Metal-Organic Frameworks. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4753–4757.
- (137) Cubillas, P.; Anderson, M. W. Synthesis Mechanism: Crystal Growth and Nucleation. In *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*; Cejka, J., Corma, A., Zones, S., Eds.; WILEY-VCH Verlag, 2010; p 918.
- (138) Pellow-Jarman, M. V.; Hendra, P. J.; Lehnert, R. J. The Dependence of Raman Signal Intensity on Particle Size for Crystal Powders. *Vib. Spectrosc.* **1996**, *12*, 257–261.
- (139) Michalska, M.; Krajewski, M.; Ziolkowska, D.; Hamankiewicz, B.; Andrzejczuk, M.; Lipinska, L.; Korona, K. P.; Czerwinski, A. Influence of Milling Time in Solid-State Synthesis on Structure, Morphology and Electrochemical Properties of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  of Spinel Structure. *Powder Technol.* **2014**, *266*, 372–377.
- (140) Wu, T.; Liu, G.; Zhao, J.; Hidaka, H.; Serpone, N. Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. V. Self-Photosensitized Oxidative Transformation of Rhodamine B under Visible Light Irradiation in Aqueous  $\text{TiO}_2$  Dispersions. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5845–5851.
- (141) Yu, K.; Yang, S.; He, H.; Sun, C.; Gu, C.; Ju, Y. Visible Light-Driven Photocatalytic Degradation of Rhodamine B over  $\text{NaBiO}_3$ : Pathways and Mechanism. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10024–10032.
- (142) Akpan, U. G.; Hameed, B. H. Parameters Affecting the Photocatalytic Degradation of Dyes Using  $\text{TiO}_2$ -Based Photocatalysts: A Review. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *170*, 520–529.
- (143) Peng, T.; Zhao, D.; Dai, K.; Shi, W.; Hirao, K. Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles with Mesoporous Anatase Wall and High Photocatalytic Activity. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4947–4952.
- (144) Jang, Y. J.; Simer, C.; Ohm, T. Comparison of Zinc Oxide Nanoparticles and Its Nano-Crystalline Particles on the Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. *Mater. Res. Bull.* **2006**, *41*, 67–77.
- (145) Wo, S.; Headrick, R. L.; Anthony, J. E. Fabrication and Characterization of Controllable Grain Boundary Arrays in Solution-Processed Small Molecule Organic Semiconductor Films. *J. Appl. Phys.* **2012**, *111*, 73716.
- (146) Richter, C.; Schmuttenmaer, C. A. Exciton-like Trap States Limit Electron Mobility in  $\text{TiO}_2$  Nanotubes. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 769–772.
- (147) Mohammadpour, F.; Moradi, M.; Lee, K.; Cha, G.; So, S.; Kahnt, A.;

- Guldi, D. M.; Altomare, M.; Schmuki, P. Enhanced Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Based on TiO<sub>2</sub> Nanotube Membranes Using an Optimized Annealing Profile. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1631–1634.
- (148) Koole, R.; Groeneveld, E.; Vanmaekelbergh, D.; Meijerink, A.; de Mello, C. Size Effects on Semiconductor Nanoparticles. In *Nanoparticles: Workhorses of nanoscience*; Donegá, C. de M., Ed.; Springer, 2014; pp 13–51.
- (149) Ho, W.; Zhang, Z.; Xu, M.; Zhang, X.; Wang, X.; Huang, Y. Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Removal of NO: Effect on Layer Distortion on G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by H<sub>2</sub> Heating. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *179*, 106–112.
- (150) Sano, T.; Tsutsui, S.; Koike, K.; Hirakawa, T.; Teramoto, Y.; Negishi, N.; Takeuchi, K. Activation of Graphitic Carbon Nitride (G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) by Alkaline Hydrothermal Treatment for Photocatalytic NO Oxidation in Gas Phase. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 6489.
- (151) Du, A.; Sanvito, S.; Li, Z.; Wang, D.; Jiao, Y.; Liao, T.; Sun, Q.; Ng, Y. H.; Zhu, Z.; Amal, R.; Smith, S. C. Hybrid Graphene and Graphitic Carbon Nitride Nanocomposite: Gap Opening, Electron–Hole Puddle, Interfacial Charge Transfer, and Enhanced Visible Light Response. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4393–4397.
- (152) Pellegrin, Y.; Odobel, F. Sacrificial Electron Donor Reagents for Solar Fuel Production. *Comptes Rendus Chim.* **2017**, *20*, 283–295.
- (153) Wardman, P. Reduction Potentials of One-Electron Couples Involving Free Radicals in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, *18*, 1637–1755.
- (154) Huang, J.; Stockwell, D.; Boulesbaa, A.; Guo, J.; Lian, T. Comparison of Electron Injection Dynamics from Rhodamine B to In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, and ZnO Nanocrystalline Thin Films. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5203–5212.
- (155) Qadir, M. B.; Sun, K. C.; Sahito, I. A.; Arbab, A. A.; Choi, B. J.; Yi, S. C.; Jeong, S. H. Composite Multi-Functional over Layer: A Novel Design to Improve the Photovoltaic Performance of DSSC. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2015**, *140*, 141–149.
- (156) Ming, Y.; Kumar, N.; Siegel, D. J. Water Adsorption and Insertion in MOF-5. *ACS Omega* **2017**, *2*, 4921–4928.
- (157) Chen, X. Modeling of Experimental Adsorption Isotherm Data. *Information* **2015**, *6*, 14–22.
- (158) Osterloh, F. E. Photocatalysis versus Photosynthesis: A Sensitivity Analysis of Devices for Solar Energy Conversion and Chemical Transformations. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 445–453.
- (159) Hou, W.; Cronin, S. B. A Review of Surface Plasmon Resonance-

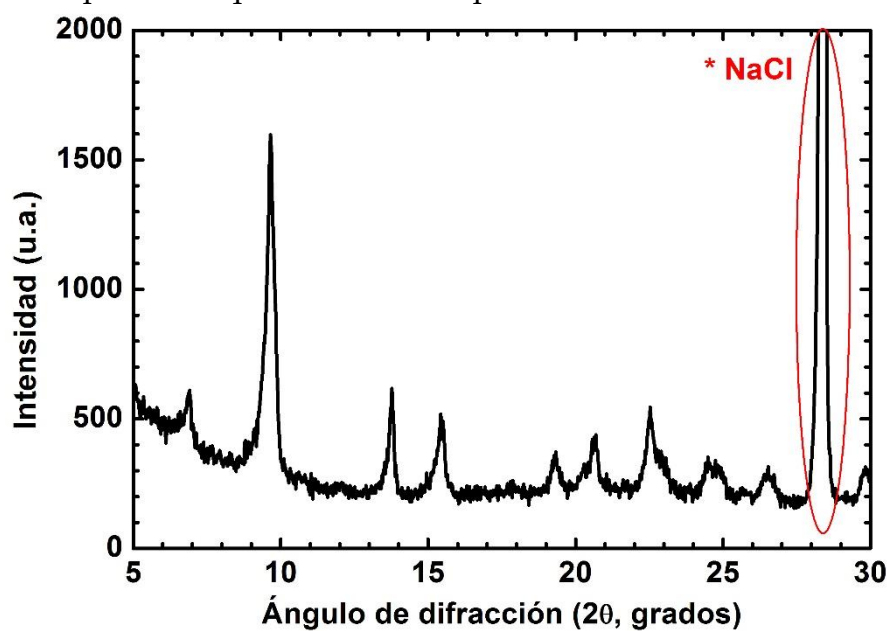
- Enhanced Photocatalysis. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1612–1619.
- (160) Wenderich, K.; Mul, G. Methods, Mechanism, and Applications of Photodeposition in Photocatalysis: A Review. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14587–14619.
- (161) Han, F.; Kambala, V. S. R.; Srinivasan, M.; Rajarathnam, D.; Naidu, R. Tailored Titanium Dioxide Photocatalysts for the Degradation of Organic Dyes in Wastewater Treatment: A Review. *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *359*, 25–40.
- (162) Kumar, B.; Llorente, M.; Froehlich, J.; Dang, T.; Sathrum, A.; Kubiak, C. P. Photochemical and Photoelectrochemical Reduction of CO<sub>2</sub>. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, *63*, 541–569.
- (163) Shimadzu. Diffuse Reflectance Measurement [http://www.shimadzu.com/an/molecular\\_spectro/uv/accessory/solid/sample/solid.html](http://www.shimadzu.com/an/molecular_spectro/uv/accessory/solid/sample/solid.html) (accessed Jul 13, 2017).
- (164) Skvarla, J. J.; DeVore, M. L.; Chisoe, W. F. Lophate Sculpturing of Vernoniae (Compositae) Pollen. *Rev. Palaeobot. Palynol.* **2005**, *133*, 51–68.
- (165) Devic, T.; Serre, C. High Valence 3p and Transition Metal Based MOFs. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6097–6115.
- (166) Thomas, A.; Fischer, A.; Goettmann, F.; Antonietti, M.; Müller, J.-O.; Schlögl, R.; Carlsson, J. M. Graphitic Carbon Nitride Materials: Variation of Structure and Morphology and Their Use as Metal-Free Catalysts. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4893.



## ANEXOS

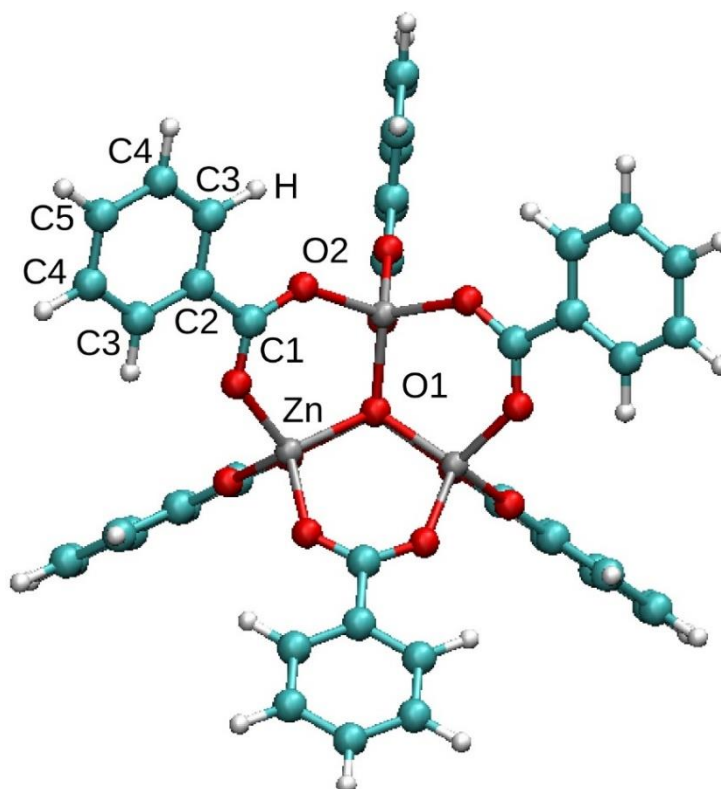
### CAPÍTULO 5.

**Anexo 5.1** Patrón de difracción de Rayos-X del MOF-5 en presencia de NaCl, utilizado para la adquisición de su espectro Raman.



### Anexo 5.2

(A) Geometría del fragmento de MOF-5.



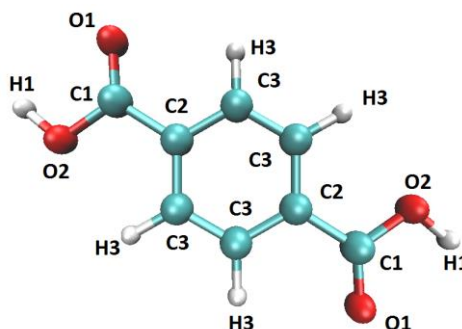
- (B) Comparación de las distancias atómicas y ángulos entre la estructura obtenida y la de Ji *et al.* Los códigos de los átomos figuran en la figura anterior. Para consultar los datos experimentales y teóricos por fuera de los calculados en este trabajo, consultar:

Ji, M.; Lan, X.; Han, Z.; Hao, C.; Qiu, J. Luminescent Properties of Metal-Organic Framework MOF-5: Relativistic Time-Dependent Density Functional Theory Investigations. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12389–12394.

	Experimental	Ji <i>et al.</i>	Este trabajo
Longitud de enlace (Å)			
O1-Zn	1.968	1.978	1.989
Zn-O2	1.847	1.987	1.995
O2-C1	1.254	1.284	1.288
C1-C2	1.515	1.504	1.506
C2-C3	1.381	1.408	1.415
C3-C4	1.381	1.389	1.405
C4-C5		1.402	1.409
C3-H	1.108	1.086	1.1
Ángulo de enlace (grados)			
Zn-O1-Zn		109.5	109.5
O1-Zn-O2		111.6	111.4
O2-Zn-O2		107.3	107.5
Zn-O2-C1	130.7	130.7	131
O2-C1-O2	127.2	126.1	125.8
O2-C1-C2	116.4	117	117.1
C1-C2-C3	120.1	120.2	120.2
Ángulos diedros (grados)			
O1-Zn-O2-C1	0	0	0
O2-C1-C2-C3	180	180	180
C2-C3-C4-C5	0	0	0

### Anexo 5.3

Estructura optimizada del ácido tereftálico.



Enlace	Distancia (Å)
C1-O1	1.2258
C1-O2	1.3761
C1-C2	1.5001
C2-C3	1.4156
C3-H2	1.0966
C3-C3	1.4017
O2-H1	0.9856

#### Anexo 5.4

Distancias y ángulos de enlace en el MOF-5\_H<sub>2</sub>O. Los enlaces corresponden a aquellos átomos más cercanos a la molécula de agua introducida en el modelo.

Distancias de enlace (Å)	
O1-Zn	1.9787
Zn-O2	2.0072
O2-C1	1.2923
C1-C2	1.5044
C2-C3	1.4154
C3-C4	1.4051
C4-C5	1.4089
C3-H	1.0975
Ángulos de enlace (grados)	
Zn-O1-Zn	108.94
O1-Zn-O2	112.25
O2-Zn-O2	100.42
Zn-O2-C1	130.12
O2-C1-O2	125.11
O2-C1-C2	117.25
C1-C2-C3	120.50
Ángulos diedros (grados)	
O1-Zn-O2-C1	-3.96
O2-C1-C2-C3	12.84
C2-C3-C4-C5	0.42

## Anexo 5.5

### Deconvolución de la emisión fotoluminiscente del MOF-5H.

Los espectros de emisión del MOF-5H se ajustaron usando dos picos gaussianos, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$y = \frac{A}{w_A\sqrt{\pi/2}} e^{-2\frac{(x-x_{cA})^2}{w_A^2}} + \frac{B}{w_B\sqrt{\pi/2}} e^{-2\frac{(x-x_{cB})^2}{w_B^2}} \quad (5.5.1)$$

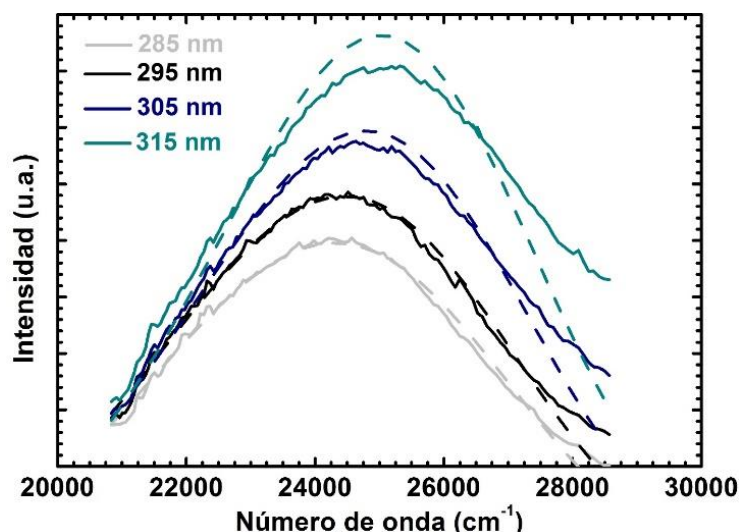
“y” representa la intensidad de fotoluminiscencia, “A” y “B” son las amplitudes de cada pico, “w<sub>A</sub>” y “w<sub>B</sub>” es una medida del ancho de cada señal. Finalmente, “x<sub>CA</sub>” y “x<sub>CB</sub>” son los centros de los picos (en número de onda, cm<sup>-1</sup>).

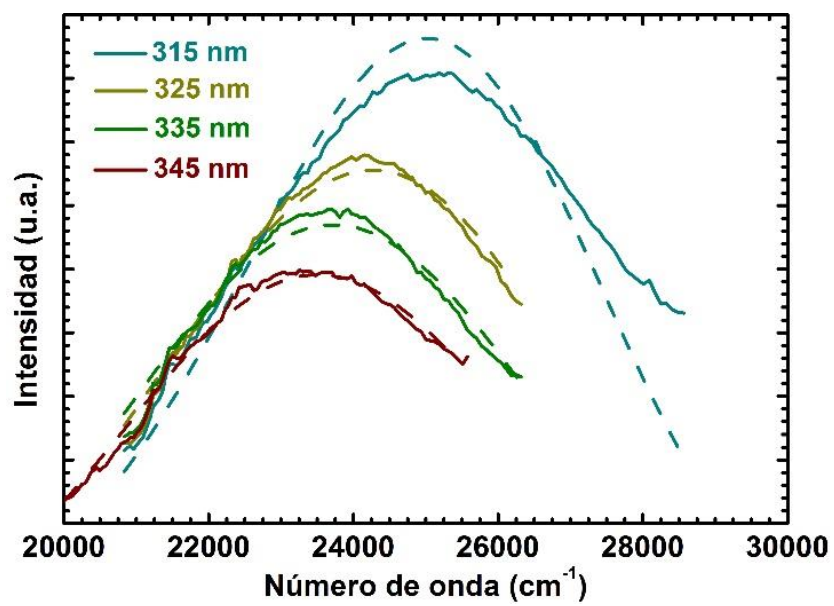
Se realizaron varios ajustes en los diferentes espectros para obtener, por iteración, el centro y los anchos de las dos señales. Se obtuvieron los siguientes valores:

$x_{cA} = 23000 \text{ cm}^{-1} = 435 \text{ nm}$  &  $w_A = 2400 \text{ cm}^{-1}$  (Corresponde al MOF-5W)

$x_{cB} = 25500 \text{ cm}^{-1} = 392 \text{ nm}$  &  $w_B = 2170 \text{ cm}^{-1}$  (Corresponde al TZDH)

Con dichos valores se ajustó la ecuación 5.5.1 a todos los espectros de emisión del MOF-5H. A continuación, se muestra la comparación entre los espectros originales y las funciones ajustadas. Los valores de A y B obtenidos en cada espectro permitieron cuantificar la contribución de cada señal (del MOF-5W y el TZDH, respectivamente) ajustada al espectro total.

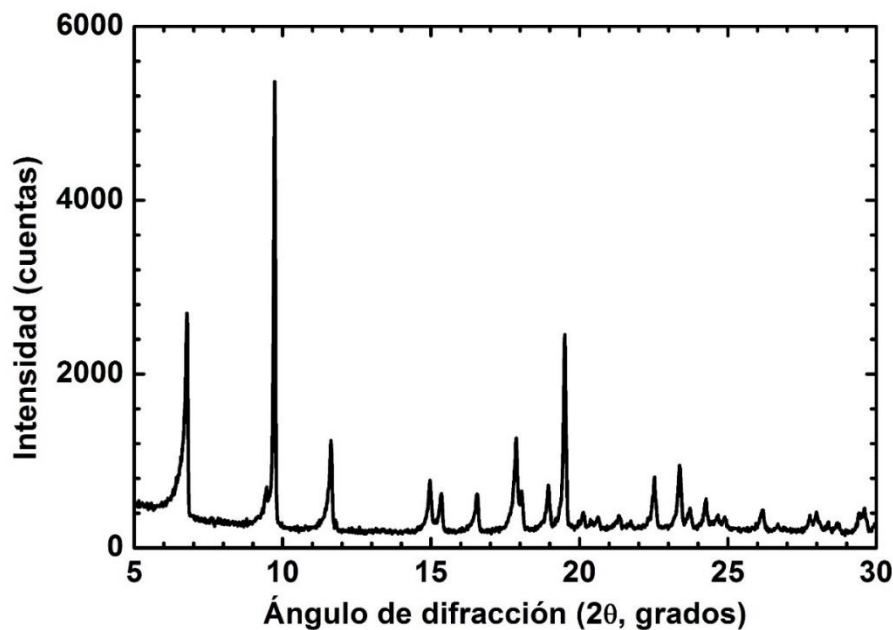




## CAPÍTULO 7.

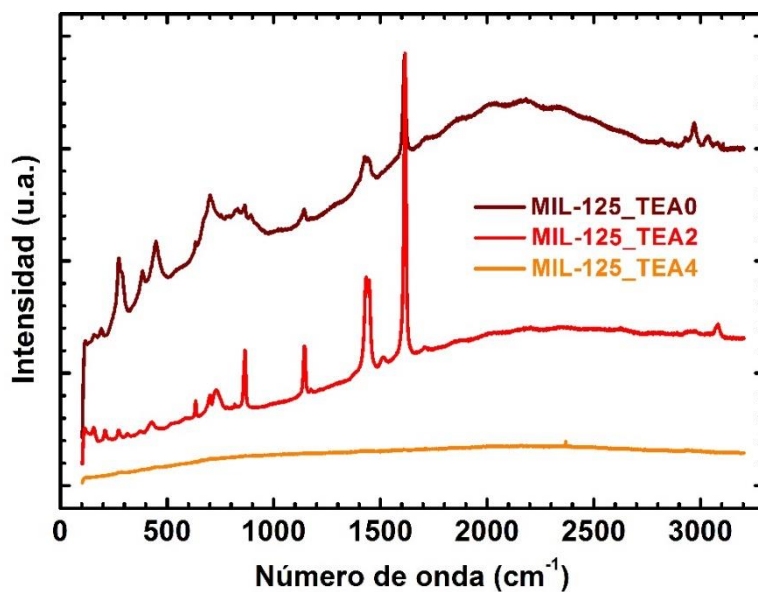
### Anexo 7.1

Patrón de difracción de Rayos-X de una muestra de MIL-125 obtenida empleando 2 equivalentes de TEA en la síntesis, bajo un calentamiento de 80°C durante 4 días.



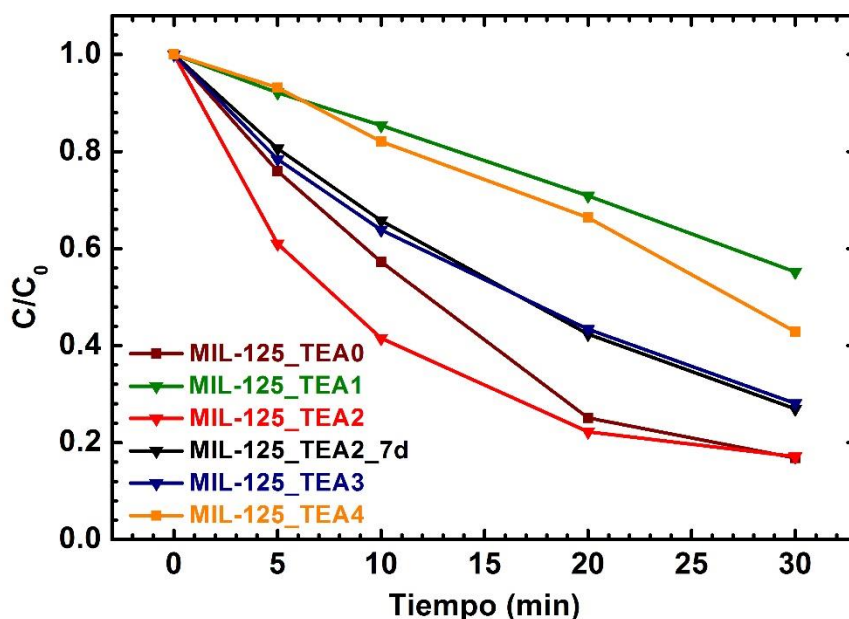
### Anexo 7.2

Espectro Raman de las muestras no cristalinas (MIL-125-TEA0 y MIL-125-TEA4). El espectro de la muestra MIL-125-TEA2 aparece con fines comparativos.



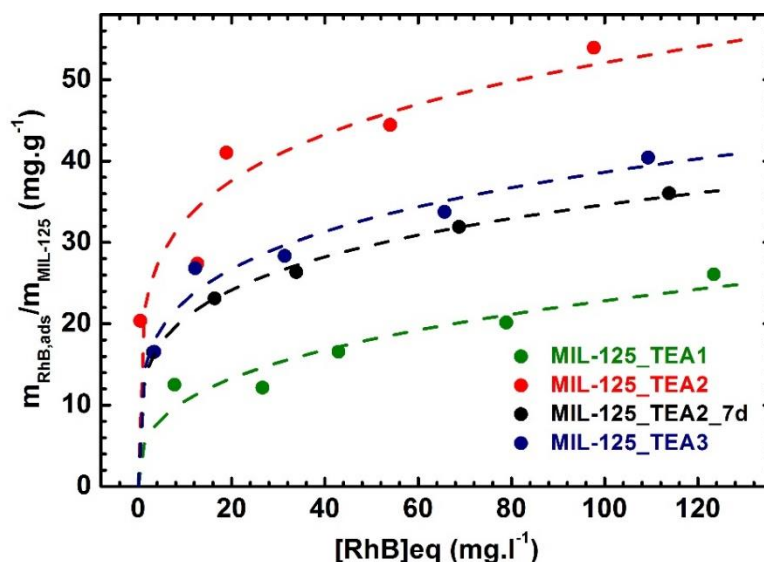
## Anexo 7.3

Curvas típicas de degradación de Rhodamina B de las muestras de MIL-125.



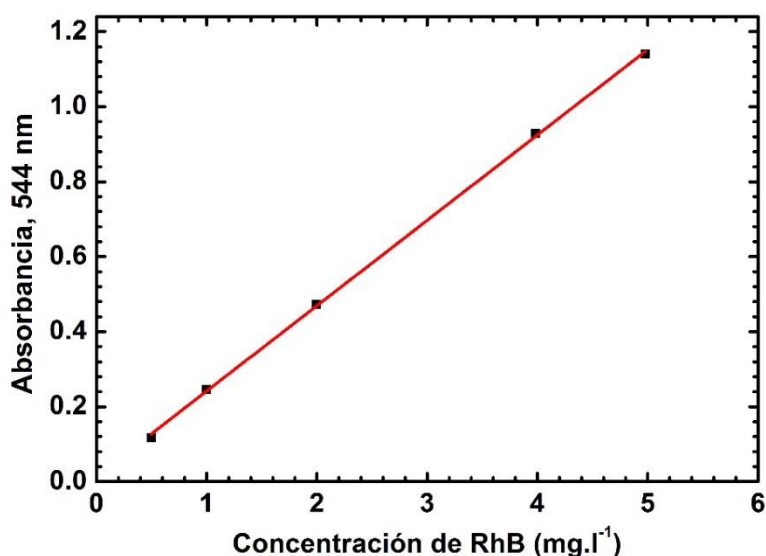
## Anexo 7.4

Isotermas de adsorción de las diferentes muestras de MIL-125.



Las isotermas se obtuvieron colocando diferentes volúmenes de Rhodamina B 1000 mg.l<sup>-1</sup> (entre 100 y 750 µl) en recipientes con 5 mg de MIL-125. Las soluciones se llevaron a un volumen total de 5 ml y se agitaron a oscuras durante 2 horas. Alícuotas de las dispersiones se centrifugaron, se diluyeron 1:20 y se analizaron por espectroscopía UV/Visible. Para poder cuantificar la Rhodamina B en las soluciones diluidas se preparó una curva

de calibración, midiendo la absorbancia de diferentes soluciones a 554 nm, que se muestra a continuación.



La cuantificación de la Rhodamina B en las soluciones diluidas permite calcular la concentración de Rhodamina B en las dispersiones originales,  $[RhB_{eq}]$ . Así, se determinó el cociente de Rhodamina B absorbida por unidad de masa del MIL-125 ( $m_{RhB,ads}/m_{MIL-125}$ ), a partir de la diferencia entre la cantidad de Rhodamina B libre y la cantidad de colorante agregada en cada caso a las dispersiones. En las isothermas de adsorción se ajustó el modelo de Freundlich<sup>157</sup>, para visualizar las diferencias que presentan las muestras estudiadas.



## ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS.

---

### CAPÍTULO 1.

- Figura 1.1** Estructura de varios *MOFs* isoreticulares, en los cuáles el *cluster* metálico es el mismo ( $Zn_4O$ , dónde cada átomo de zinc es un tetraedro celeste), mientras que los ligandos bidentados cambian en tamaño. Figura tomada del trabajo de Eddaoudi *et al.*<sup>4</sup> .....3
- Figura 1.2** Estructura del ácido tereftálico (izquierda) y de un *cluster* de  $Zn_4O$  (átomos de zinc en azul y de oxígeno en rojo) coordinado por grupos carboxilato (derecha). .....4
- Figura 1.3** Transformación estructural de un *MOF* y el cambio producido en el espectro fotoluminiscente debido al efecto de impedimento estérico generado por la adsorción de un gas. Figura tomada del trabajo de Lin *et al.*<sup>18</sup> .....5

### CAPÍTULO 2.

- Figura 2.1** Esquema de ocupación electrónica de las bandas permitidas para un aislante, un metal y un semiconductor. Tomado del libro de Charles Kittel<sup>57</sup>.....13
- Figura 2.2** Esquema de la excitación de un semiconductor, indicando posibles vías de desactivación. Figura tomada del trabajo de Linsebigler *et al.*<sup>59</sup>.....15
- Figura 2.3** Representación de la excitación de un semiconductor directo (izquierda) y uno indirecto (derecha) en el que  $\omega$  representa la energía de un fotón y  $\Omega$  la energía de un fonón. Figura tomada del libro de Kittel<sup>57</sup>..16
- Figura 2.4** Posiciones de las bandas de conducción y de valencia de una serie de semiconductores. Entre paréntesis figura el *bandgap* de cada material y el prefijo n y p indica de qué tipo de semiconductor se trata. Figura adaptada del trabajo de Kumar *et al.*<sup>161</sup> .....18
- Figura 2.5** Esquema de los niveles de energía de un semiconductor tipo-n en contacto con una solución de electrolitos antes (izquierda) y después (derecha) de establecerse el equilibrio termodinámico. Figura adaptada del trabajo de Beranek.<sup>78</sup> .....19
- Figura 2.6** Esquema de las posiciones relativas de las bandas de conducción y de valencia en las heteroestructuras de tipo 1 y 2. Se muestra también el destino de los portadores de carga generados en el semiconductor *b* cuando es irradiado con luz de energía mayor a la de su *bandgap*.....20

### CAPÍTULO 3.

<b>Figura 3.1</b> Difracción de un haz de luz (Rayos-X) por un cristal. ....	23
<b>Figura 3.2</b> Diagrama de la esfera integradora utilizada para los análisis de espectrofotometría UV-Visible de reflectancia difusa en modo de reflectancia (izquierda) y de transmisión (derecha). Figura tomada de un manual de la empresa Shimadzu <sup>162</sup> . ....	26
<b>Figura 3.3</b> Esquema del equipo utilizado para la determinación de los espectros de fotoluminiscencia. Figura modificada del manual de Horiba. ....	28
<b>Figura 3.4</b> Esquema del efecto Zeeman. El aumento del campo magnético, B, aumenta la separación entre los niveles de energía asociados a los dos estados de spin, $\alpha$ y $\beta$ . Cuando la energía de la radiación incidente coincide con la de la separación de los estados (que depende de B) se produce la absorción. Figura tomada del libro de Weil y Bolton <sup>50</sup> . ....	29
<b>Figura 3.5</b> Esquema de un barrido típico de campo magnético durante la detección de una señal de RPE. La variación de B, alrededor de un valor medio $B_m$ , permite comparar corrientes de intensidades diferentes. La diferencia en las intensidades de las corrientes es una medida de la pendiente de la curva de absorción en cada punto, lo cual da por resultado la adquisición de un espectro que tiene la forma de la derivada primera. Figura tomada del libro de Weil y Bolton <sup>73</sup> . ....	30
<b>Figura 3.6</b> Imagen de SEM de granos de polen. Figura obtenida del trabajo de Skvarla <i>et al.</i> <sup>163</sup> . ....	32

### CAPÍTULO 4.

<b>Figura 4.1</b> Estructura del <i>MOF-5</i> . Los círculos azules representan átomos de zinc; los rojos, de oxígeno; y los verdes, de carbono. Los átomos de hidrógeno no se muestran por simplicidad. ....	37
<b>Figura 4.2</b> Estructura cristalina del <i>MOF-5</i> , con marcas indicando los "cortes" que dan lugar al <i>cluster</i> representativo del <i>MOF</i> . Figura tomada del trabajo de Ji <i>et al.</i> <sup>91</sup> . ....	40
<b>Figura 4.3</b> Estructuras de los <i>clusters</i> del <i>MOF-5</i> (izquierda) y del <i>MOF-69C</i> . ....	42

### CAPÍTULO 5.

<b>Figura 5.1</b> Patrones de difracción de Rayos-X calculado (gris) y experimental (negro) del <i>MOF-5</i> , <i>MOF-5W</i> (rojo) y <i>MOF-5H</i> (azul). ....	46
<b>Figura 5.2</b> Patrón de difracción de Rayos-X de una muestra de <i>MOF-5</i> seca. ....	47
<b>Figura 5.3</b> Patrones de difracción de Rayos-X del <i>MOF-69C</i> (dorado) y del <i>MOF-5W</i> (rojo). ....	48

<b>Figura 5.4</b> Patrones de difracción de Rayos-X del <i>MOF</i> -5 (negro), <i>MOF</i> -5W (rojo) y el sólido obtenido luego de resuspender el <i>MOF</i> -5W en DMF (naranja).....	49
<b>Figura 5.5</b> Patrones de difracción del <i>MOF</i> -5W (rojo), TZDH (verde) y <i>MOF</i> -5H (azul). .....	50
<b>Figura 5.6</b> Espectros Raman del <i>MOF</i> -5 (negro) y el <i>MOF</i> -5W (rojo). .....	50
<b>Figura 5.8</b> Descripción gráfica del proceso de hidrólisis del <i>MOF</i> -5 y las características de los productos obtenidos. ....	51
<b>Figura 5.7</b> Espectros FTIR del <i>MOF</i> -5 (negro) y el <i>MOF</i> -5W (rojo). ....	51
<b>Figura 5.9</b> Espectros UV-Visible del <i>MOF</i> -5 (negro), <i>MOF</i> -5W (rojo), <i>MOF</i> -5H (azul), H <sub>2</sub> BDC (marrón), TZDH (verde).....	52
<b>Figura 5.10</b> Diagramas de Tauc para los semiconductores directos <i>MOF</i> -5 (negro) y H <sub>2</sub> BDC (marrón) e indirectos <i>MOF</i> -5W (rojo) y TZDH (verde). ..	53
<b>Figura 5.11</b> Espectros UV-Visible de soluciones acuosas de tereftalato de sodio (naranja) y soluciones de ácido tereftálico en DMF (marrón) de concentraciones 60 mM (líneas continuas) o 0.6 mM (líneas cortadas). ....	54
<b>Figura 5.12</b> Orbitales de frontera del <i>MOF</i> -5. Por simplicidad, se muestra sólo uno de los tres LUMOs degenerados.....	55
<b>Figura 5.13</b> Estructura optimizada del <i>MOF</i> -5_H <sub>2</sub> O. Obsérvese la molécula de agua en la parte inferior derecha de la estructura. ....	56
<b>Figura 5.14</b> Espectros IR calculados del <i>MOF</i> -5 (negro) y del <i>MOF</i> -5_H <sub>2</sub> O (rojo). ....	57
<b>Figura 5.15</b> Orbitales de frontera del <i>MOF</i> -5_H <sub>2</sub> O. ....	58
<b>Figura 5.16</b> Orbitales de frontera del <i>MOF</i> -5_H <sub>2</sub> O obtenidos por TDDFT con el funcional B3LYP. ....	59
<b>Figura 5.17</b> Espectros de absorción UV visible (líneas negras), de excitación (líneas rojas continuas) y de emisión fotoluminiscente (líneas rojas cortadas) de: (A) <i>MOF</i> -5, (B) <i>MOF</i> -5W, (C) H <sub>2</sub> BDC y (D) TZDH. ....	60
<b>Figura 5.18</b> Espectros de emisión de (A) <i>MOF</i> -5 y (B) <i>MOF</i> -5W a diferentes longitudes de onda de excitación. ....	62
<b>Figura 5.19</b> (A) Espectros de absorción UV visible (línea negra), de excitación (línea roja continua) y de emisión fotoluminiscente (líneas rojas cortadas) del <i>MOF</i> -5H. (B) Espectros de emisión del <i>MOF</i> -5H a diferentes longitudes de onda de excitación. ....	63
<b>Figura 5.20</b> Contribución relativa de cada especie constituyente del <i>MOF</i> -5H ( <i>MOF</i> -5W y TZDH) a su emisión a las diferentes longitudes de onda de excitación.....	64
<b>Figura 5.21</b> (A) Mecanismo propuesto para la degradación de TEMPO. (B) Estructuras del TEMPO <sup>+</sup> y el TEMPO. (C) Espectro RPE típico del TEMPO, señalando el área de integración. ....	65
<b>Figura 5.22</b> Curvas de degradación de TEMPO utilizando <i>MOF</i> -5 como fotocatalizador (en DMF) bajo radiación de (A) 303 nm, (B) 320 nm, (C) 330 nm y utilizando (D) ZnO como fotocatalizador bajo radiación de 320 nm.....	66

<b>Figura 5.23</b> Curvas de degradación de TEMPO en presencia de (A) MOF-5H, (B) TZDH y (C) MOF-5W como fotocatalizador, bajo irradiación de 320 nm.....	67
---	----

## CAPÍTULO 6.

<b>Figura 6.1</b> Estructura de la unidad octámerica del MIL-125 (izquierda) y estructura cristalina (grupo espacial $I4/mmm$ ) del MIL-125. Figura tomada del trabajo de Devic <i>et al.</i> <sup>164</sup> .....	74
--	----

<b>Figura 6.2</b> Densidad electrónica asociada a los orbitales de frontera correspondiente a (a) la banda de valencia y (b) la banda de conducción del MIL-125. Imagen tomada del trabajo de Hendon <i>et al.</i> <sup>67</sup> .....	75
--	----

<b>Figura 6.3</b> (A) Estructura basada en la tri- <i>s</i> -triazina de un nitruro de carbono gráfico. (B) Estructura de la poliheptazinimida de potasio (PHIK). Figuras tomadas de los trabajos de Thomas <i>et al.</i> <sup>165</sup> y Dontsova <i>et al.</i> <sup>133</sup> , respectivamente. ....	77
--	----

## CAPÍTULO 7.

<b>Figura 7.1</b> Difractogramas de Rayos-X de los diferentes sólidos sintetizados. ....	80
--	----

<b>Figura 7.2</b> Termogramas de los sólidos sintetizados. ....	82
---	----

<b>Figura 7.3</b> Espectros FTIR de las muestras obtenidas. Los espectros de MIL-125_TEA0 y MIL-125_TEA4 fueron desplazados para mejor visualización de la figura. ....	83
---	----

<b>Figura 7.5</b> Espectros UV-Visible de los sólidos sintetizados .....	84
--	----

<b>Figura 7.4</b> Espectros Raman de las muestras de MIL-125 cristalinas. ....	84
--	----

<b>Figura 7.6</b> Imágenes SEM de (A) MIL-125_TEA1, (B) MIL-125_TEA2, (C) MIL-125_TEA2_7d y (D) MIL-125_TEA3. ....	85
--	----

<b>Figura 7.7</b> Distribución de tamaños de partículas de las muestras de MIL-125 cristalinas, obtenidas por análisis de DLS. ....	87
---	----

<b>Figura 7.8</b> Curvas de degradación de la Rhodamina B en presencia de las diferentes muestras de MIL-125 cristalinas.....	89
---	----

<b>Figura 7.9</b> Correlación entre las constantes de velocidad de fotodegradación de Rhodamina B y (A) el tamaño de cristalito, (B) el tamaño de partícula de las muestras de MIL-125.....	90
---	----

<b>Tabla 7.1</b> Resumen de las condiciones de síntesis modificadas para la obtención de las diferentes muestras. Ver en el texto la temperatura, solventes y masas de los reactivos.....	79
---	----

<b>Tabla 7.2</b> Tamaños de cristalito de las muestras de MIL-125 obtenidas, estimados a partir de la ecuación de Scherrer a partir de los patrones de DRX experimentales. ....	81
---	----

<b>Tabla 7.3</b> Contenido de titanio en cada una de las muestras.....	82
--	----

<b>Tabla 7.4</b> Dimensiones de las partículas de las muestras de MIL-125, estimadas a partir las imágenes SEM y del análisis de DLS.....	86
---	----

## CAPÍTULO 8.

<b>Figura 8.1</b> Difractogramas de Rayos-X del MIL-125-NH <sub>2</sub> (azul), PHIK (negro) y COM50 (rojo).....	94
<b>Figura 8.2</b> Espectros de FTIR del MIL-125-NH <sub>2</sub> (azul), el COM50 (rojo) y el PHIK (negro). .....	95
<b>Figura 8.3</b> Espectros de RPE de muestras de PHIK (escala de grises) y de COM50 (escala de rojos) de diferentes pesos.....	96
<b>Figura 8.4</b> Imágenes SEM de (A) PHIK, (B) MIL-125-NH <sub>2</sub> , (C) y (D) MIX50. ....	97
<b>Figura 8.5</b> Imágenes de SEM del COM50 en diferentes regiones. ....	98
<b>Figura 8.6</b> Representación del mecanismo de formación del <i>composito</i> de MIL-125-NH <sub>2</sub> (discos amarillos) y PHIK (trapezios marrones). ....	99
<b>Figura 8.7</b> Análisis del potencial- $\zeta$ del PHIK (negro), y del MIL-125-NH <sub>2</sub> (azul). ....	99
<b>Figura 8.8</b> Curvas de degradación de Rhodamina B en función del tiempo de irradiación en presencia de MIL-125-NH <sub>2</sub> (azul), COM25 (violeta), COM50 (rojo), COM75 (bordó) y PHIK (negro).....	100
<b>Figura 8.9</b> Espectros UV-Visible de los sólidos PHIK (línea continua), COM50 (línea de puntos y guíones) y MIL-125-NH <sub>2</sub> (guíones) y de la solución 0.1 g/l de Rhodamina B. Nótese los espectros de los sólidos están graficados usando la función $\alpha$ , definida en el capítulo 4, y provienen de medidas de reflectancia difusa de los sólidos puros. ....	101
<b>Figura 8.10</b> Constantes de velocidad de degradación de Rhodamina B en función del porcentaje de PHIK (y MIL-125-NH <sub>2</sub> ) en el fotocatalizador..	101
<b>Figura 8.11</b> Diagramas de Tauc del PHIK (negro) y el MIL-125-NH <sub>2</sub> (azul). En función de reportes de trabajos previos, se considera que se comportan como semiconductores directos.....	102
<b>Figura 8.12</b> Diagrama de Mott-Schottky obtenido a partir del análisis de un film de MIL-125-NH <sub>2</sub> .....	103
<b>Figura 8.13</b> Espectros de RPE de muestras de MIL-125-NH <sub>2</sub> (azul) y COM50 (rojo) obtenidas en condiciones de acumulación de electrones. .	104
<b>Figura 8.14</b> Espectros de RPE obtenidos en condiciones de acumulación de electrones de muestras de PHIK bajo irradiación de 470 nm (azul) y 530 nm (verde) y de muestras de COM50 bajo irradiación de 470 nm (cyan) y 530 nm (verde claro). ....	105
<b>Figura 8.15</b> Fotos de una muestra de PHIK en una dispersión de TEOA/CH <sub>3</sub> CN purgada con nitrógeno en un tubo de EPR (izquierda), de dicha dispersión luego de irradiarla con luz de 470 nm (medio) y luego de exponer dicho tubo al aire (derecha).....	106
 <b>Tabla 8.1</b> Listado de los principales modos vibracionales del PHIK, el MIL-125-NH <sub>2</sub> y el COM50. ....	95