



Universitat
de les Illes Balears

Preparación de materiales híbridos basados en redes metalo-orgánicas facilitada mediante el uso de óxidos metálicos como precursores

AUTOR: Mateo del Rio Clar

Memoria del Trabajo de Fin de Máster

Máster Universitario en Ciencia y Tecnología Química
(Especialidad/Itinerario en Química y Física de Materiales)

de la

UNIVERSITAT DE LES ILLES BALEARS

Curso Académico 2015/2016

Fecha: 03/09/2016

Nombre Tutor del Trabajo: Gemma Turnes Palomino

Nombre Cotutor: Fernando Maya Alejandro

RESUMEN

Se ha puesto a punto un método para la obtención de materiales constituidos por redes metalo-orgánicas (MOFs) tipo ZIF (*Zeolitic Imidazolate Framework*) depositadas sobre diferentes soportes funcionales utilizando óxido de zinc como precursor. Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de dispersión de energía de rayos X, espectroscopía infrarroja, y análisis termogravimétrico. El uso de dichas técnicas ha demostrado que el método desarrollado permite el recubrimiento compacto y homogéneo de diferentes soportes comerciales con una fina capa de óxido de zinc en una primera etapa, y su posterior transformación a redes metalo-orgánicas mediante tratamiento solvotermal con una disolución del ligando adecuado. La transformación del óxido a red metalo-orgánica, que se produce con pérdida de parte del mismo, resultó ser completa en el caso de utilizar una espuma de melamina-formaldehído como soporte pero no así en el caso de utilizar como tal esferas de poliestireno sulfonadas. En este último caso, la transformación parcial de la capa de óxido de zinc dio lugar a materiales híbridos formados por una doble capa de óxido de zinc y red metalo-orgánica. El estudio realizado sugiere que el uso de óxidos precursores puede ser una estrategia ventajosa para la integración de MOFs en soportes funcionales para su aplicación como adsorbentes o catalizadores.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	2
1.1. INTRODUCCIÓN GENERAL	2
1.2. SÍNTESIS DE REDES METALO-ORGÁNICAS	5
1.3. ESTRUCTURA DE LOS MOFs EN ESTUDIO	6
1.3.1. Red metalo-orgánica ZIF-7	7
1.3.2. Red metalo-orgánica ZIF-8	8
1.4. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO	9
1.4.1. Antecedentes	9
1.4.2. Objetivos	10
2. TÉCNICAS INSTRUMENTALES	13
2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	13
2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	15
2.3. TERMOGRAVIMETRÍA	17
2.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE REFLEXIÓN TOTAL ATENUADA (ATR)	18
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
3.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	21
3.1.1. Obtención de la espuma de carbono utilizada como soporte	21
3.1.2. Recubrimiento del soporte con ZnO	21
3.1.3. Transformación del recubrimiento de ZnO en ZIF-7	22
3.1.4. Transformación del recubrimiento de ZnO en ZIF-8	23
3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES OBTENIDOS UTILIZANDO ESFERAS DE POLIESTIRENO COMO SOPORTE	23
3.2.1. Caracterización cristalográfica	23
3.2.2. Caracterización morfológica	26
3.2.3. Análisis termogravimétrico	32
3.2.4. Caracterización mediante espectroscopía IR	34
3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES OBTENIDOS UTILIZANDO UNA ESPUMA DE CARBONO COMO SOPORTE	35
3.3.1. Caracterización cristalográfica	35
3.3.2. Caracterización morfológica	37
4. CONCLUSIONES	41
5. BIBLIOGRAFÍA	43
6. ANEXO	49

ÍNDICE DE FIGURAS, ESQUEMAS Y TABLAS

Esquema 1.1.	Representación esquemática de la formación del esqueleto estructural de una red metalo-orgánica.....	3
Figura 1.1.	a) Comparación de las propiedades ácido-base de los ligandos carboxilato frente a grupos pirazolato; b) Representación de las unidades estructurales obtenidas a partir de ligandos tipo carboxilato (imagen de la izquierda) y tipo pirazolato (imagen de la derecha).....	4
Figura 1.2.	Ángulos en ZIFs (a) y zeolitas (b). Im simboliza el imidazolato y M el ión metálico.....	6
Figura 1.3.	Estructuras de las redes metalo-orgánicas (a) ZIF-10 con topología tipo MER, y (b) ZIF-11 con topología tipo RHO.....	7
Figura 1.4.	Estructura de la red metalo-orgánica ZIF-7 con topología tipo SOD. Representación de la cavidad principal y vista lateral y frontal de la entrada a la misma a través de anillos de 6 miembros.....	8
Figura 1.5.	Estructura de la red metalo-orgánica ZIF-8 con una topología de zeolita SOD.....	9
Figura 2.1.	Esquema de la configuración $\theta/2\theta$ que es la utilizada por el difractor Siemens D5000.....	14
Figura 2.2.	Componentes de la óptica del SEM convencional.....	15
Figura 2.3.	Diagrama esquemático que muestra los componentes fundamentales del microscopio electrónico de barrido.....	16
Figura 2.4.	Esquema de la termobalanza.....	18
Figura 3.1.	Difractogramas de rayos X (radiación $\text{CuK}\alpha$) de las muestras: a) Esferas sin recubrir, b) Esferas recubiertas con óxido de zinc (ZnO) aplicando una vez el procedimiento de recubrimiento, c) Esferas recubiertas con óxido de zinc (ZnO) aplicando tres veces el procedimiento de recubrimiento.....	24

Figura 3.2.	Difractogramas de rayos X (radiación $\text{CuK}\alpha$) de las muestras: a) Esferas recubiertas con óxido de zinc (ZnO), b) Esferas recubiertas con una doble capa de óxido de zinc y ZIF-8 (ZnO@ZIF-8).....	25
Figura 3.3.	Difractogramas de rayos X (radiación $\text{CuK}\alpha$) de las muestras: a) Esferas recubiertas con óxido de zinc (ZnO), b) Esferas recubiertas con una doble capa de óxido de zinc y ZIF-7 (ZnO@ZIF-7).....	26
Figura 3.4.	Micrografías electrónicas de las muestras: a) Esferas de poliestireno sulfonadas sin recubrir, b) Esferas de poliestireno recubiertas con óxido de zinc (ZnO).....	27
Figura 3.5.	Micrografías electrónicas de la sección transversal de las muestras: a) Esferas de poliestireno sulfonadas sin recubrir, b) Esferas de poliestireno recubiertas con óxido de zinc (ZnO).....	27
Figura 3.6.	Detalle de la superficie de una esfera recubierta con una capa de óxido de zinc.....	28
Figura 3.7.	Mapa EDAX de distribución del zinc en las esferas recubiertas (a); Espectro EDAX en el intervalo de energías en el que aparece la señal correspondiente a la línea $L\alpha$ del zinc (b).....	28
Figura 3.8.	Micrografía electrónica de esferas recubiertas con una doble capa de óxido de zinc y ZIF-8 (ZnO@ZIF-8) (a). Imagen ampliada de la capa de ZIF-8 (b).....	29
Figura 3.9.	Micrografía electrónica de la sección transversal de una esfera recubierta con una doble capa de óxido de zinc y ZIF-8 (ZnO@ZIF-8).....	30
Figura 3.10.	Mapa de distribución de carbono en las esferas sin recubrir (a); las esferas recubiertas con óxido de zinc (ZnO) (b); las esferas recubiertas con una doble capa de óxido de zinc y ZIF-8 (ZnO@ZIF-8) (c).....	30
Figura 3.11.	Micrografía electrónica de las esferas recubiertas con una doble capa de óxido de zinc y ZIF-7 (ZnO@ZIF-7) (a). Imagen ampliada de la capa de ZIF-7 (b).....	31
Figura 3.12.	Micrografía electrónica de la sección transversal del recubrimiento de las esferas con una doble capa de óxido de zinc y ZIF-7 (ZnO@ZIF-7).....	32

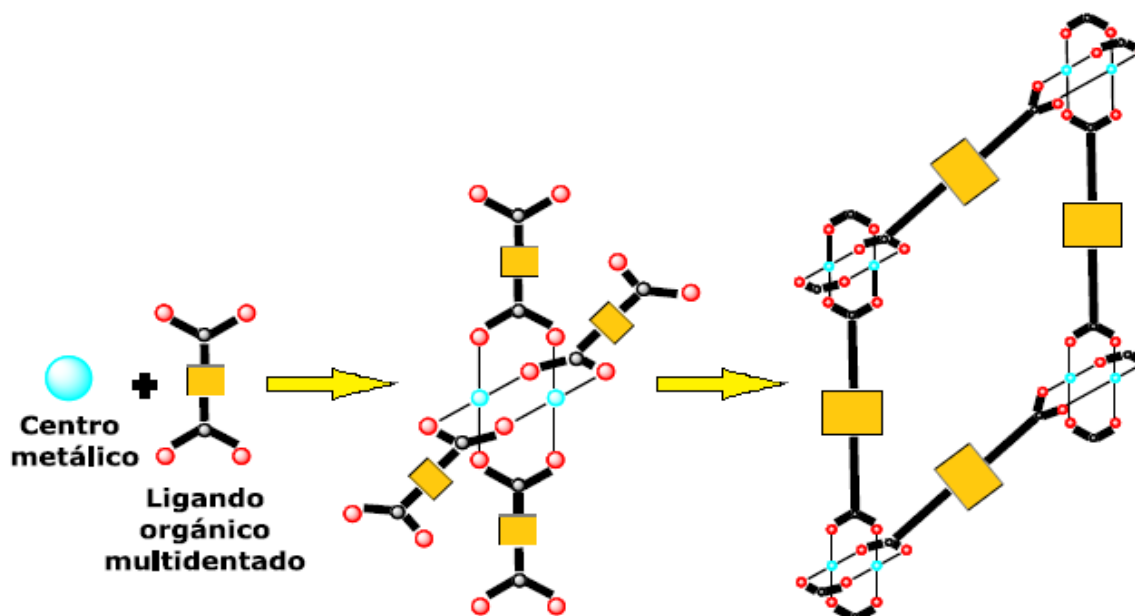
Figura 3.13.	Análisis TGA en aire de las esferas sin recubrir (PS), las esferas recubiertas con una capa de óxido de zinc (ZnO@PS) y las esferas recubiertas con una doble capa de óxido de zinc y ZIF-8 (ZIF-8@ZnO@PS).....	33
Figura 3.14.	Espectros IR de las esferas de poliestireno (PS) sin recubrir, las esferas recubiertas con ZnO (ZnO@PS), el ZIF-8 puro y las esferas recubiertas con una doble capa de óxido de zinc y ZIF-8 (ZIF-8@ZnO@PS).....	34
Figura 3.15.	Difractogramas de rayos X (radiación CuK α) de las muestras: a) Espuma de carbono sin recubrir, b) Espuma recubierta con óxido de zinc (ZnO) aplicando tres veces el procedimiento de recubrimiento.....	36
Figura 3.16.	Difractogramas de rayos X (radiación CuK α) de las muestras: a) Espuma de carbono recubierta con óxido de zinc (ZnO), b) Espuma de carbono recubierta con ZIF-8.....	37
Figura 3.17.	Micrografía electrónica de las muestras: a) Espuma de melamina-formaldehído carbonizada sin recubrir, b) Espuma carbonizada recubierta con óxido de zinc (ZnO).....	38
Figura 3.18.	Micrografía electrónica de las muestras: a) Espuma calcinada en aire formada únicamente por óxido de zinc, b) Detalle de la espuma calcinada en la que se observan los cristales de óxido de zinc.....	38
Figura 3.19.	Micrografía electrónica de la espuma de melamina carbonizada recubierta de una capa de cristales de ZIF-8.....	39
Tabla 2.1.	Condiciones instrumentales utilizadas para la obtención de los difractogramas.....	15

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. INTRODUCCIÓN GENERAL

Históricamente, materiales porosos inorgánicos como arcillas, zeolitas y silicatos mesoporosos han recibido gran atención y han encontrado numerosas aplicaciones en diversas áreas como el almacenamiento y separación de gases, el intercambio iónico o la catálisis, entre otras. Más recientemente, las redes metalo-orgánicas (MOFs, *Metal-Organic Frameworks*) han aparecido como una nueva e importante clase de materiales porosos.¹ Los MOFs son compuestos formados por la unión de centros metálicos a través de ligandos orgánicos tal como se muestra en el *esquema 1.1*. Se generan así estructuras cristalinas muy abiertas con un sistema de poros ordenado que dan lugar a materiales con superficie específica y porosidad muy elevadas. A pesar de que las redes metalo-orgánicas son conocidas desde hace décadas, los MOFs empezaron a despertar mayor interés en los años 90 después de que se probara, mediante técnicas de adsorción de gases, que estos materiales pueden exhibir porosidad permanente.² Gracias a ello en la actualidad son objeto de estudio por parte de numerosos grupos de investigación. A diferencia de otros materiales porosos sintéticos como por ejemplo la mayoría de zeolitas, que en general se preparan haciendo uso de agentes directores de estructura, la estructura de los MOFs viene determinada únicamente por las propiedades de sus unidades básicas de construcción, es decir, los ligandos orgánicos y los centros o agregados metálicos que los conforman. La naturaleza de los centros metálicos que presentan las redes metalo-orgánicas es muy variada, lo que unido a la gran cantidad de ligandos orgánicos distintos que se pueden usar para unir dichos centros metálicos, confiere a estos materiales una riqueza química y estructural difícil de encontrar en otra clase de sólidos, lo que los convierte en materiales muy versátiles con potenciales aplicaciones en muy diversos campos de la ciencia de materiales, tales como la catálisis heterogénea, la adsorción de gases, la óptica, el magnetismo, etc.



Esquema 1.1. Representación esquemática de la formación del esqueleto estructural de una red metalo-orgánica.

Aunque son muchos los metales utilizados como centros metálicos para la preparación de redes metalo-orgánicas, la mayor parte de los trabajos científicos publicados hasta ahora se centran principalmente en el uso de metales de transición (zinc, cobre, níquel, cobalto, hierro, manganeso, etc.). Sin embargo, en los últimos tiempos se están dedicando numerosos esfuerzos a la preparación de redes metalo-orgánicas que incluyan otros metales como, por ejemplo, lantánidos (principalmente por la gran potencialidad de las propiedades ópticas que presentan los MOFs obtenidos a partir de ellos), elementos del bloque *p* (sobre todo, aluminio, galio y estaño), o el magnesio (investigación impulsada principalmente por la búsqueda de materiales ligeros para su uso como sistemas de almacenamiento de hidrógeno).³

En cuanto a los ligandos orgánicos, gran parte de los esfuerzos en este campo se han dirigido al uso de ligandos que puedan enlazarse a través de átomos de oxígeno, fundamentalmente ligandos que incluyen grupos carboxilato, como se recoge en algunas revisiones bibliográficas recientes.^{1, 4-10} Entre ellos, se pueden destacar varios ácidos dicarboxílicos rígidos, tales como el ácido benceno-1,4-dicarboxílico, a partir de los cuáles se han obtenido un gran número de redes metalo-orgánicas.

Los ácidos monocarboxílicos también pueden formar estructuras híbridas organo-inorgánicas, siendo destacables algunos materiales basados en los ácidos fórmico y acético.¹¹⁻¹⁴ Sin embargo, estos ligandos originan generalmente MOFs químicamente inestables debido a su elevada sensibilidad a la hidrólisis. Por este motivo, actualmente, existe la tendencia a sustituir los ligandos carboxilato por ligandos nitrogenados que tengan una demanda estereoquímica parecida, como por ejemplo los ligandos tetrazol, triazol o pirazol (*figura 1.1a*).¹⁵ En el caso de ligandos de tipo pirazol, sus bases conjugadas, los pirazolatos (obtenidos tras su desprotonación), son capaces de coordinarse a los iones

metálicos generando una serie de unidades estructurales que determinan la estructura final de la red. En la *figura 1.1b*, se demuestra cómo la coordinación de los ligandos carboxilato y pirazolato con los iones metálicos dan como resultado unidades estructurales muy similares. Además, el carácter más básico de los ligandos pirazolato, hace que los enlaces de coordinación M–N sean más robustos que los enlaces M–O y, por consiguiente, es de esperar que los materiales resultantes obtenidos haciendo uso de este tipo de ligandos sean más estables tanto térmica como químicamente respecto a las redes preparadas con ligandos carboxilato.

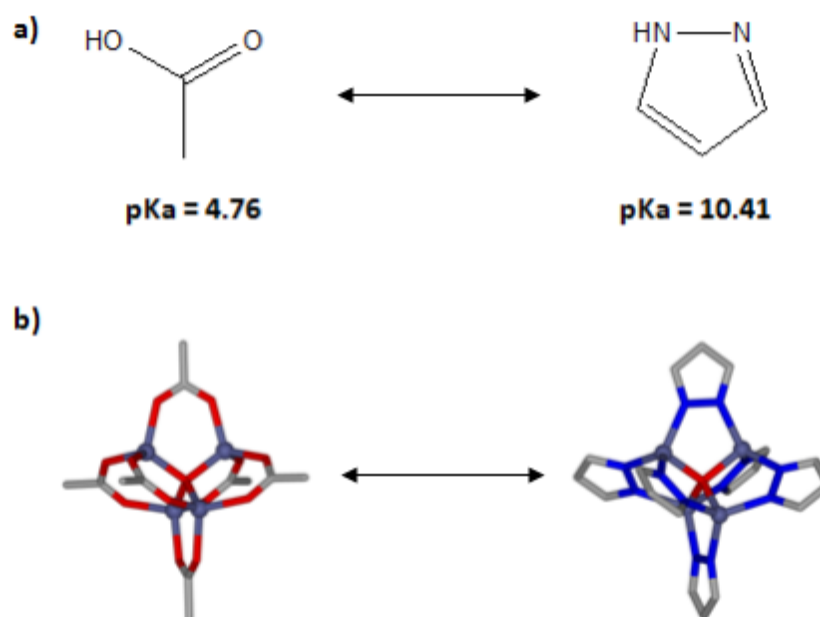


Figura 1.1. **a)** Comparación de las propiedades ácido-base de los ligandos carboxilato frente a ligandos pirazolato; **b)** Representación de las unidades estructurales obtenidas a partir de ligandos tipo carboxilato (imagen de la izquierda) y tipo pirazolato (imagen de la derecha).

El hecho de poder combinar una alta variedad de iones metálicos y de ligandos orgánicos, muchos de ellos funcionalizables, siendo esta probablemente una de las propiedades más importantes de este tipo de materiales, hace que los MOFs, sean capaces de incorporar una gran diversidad de propiedades intrínsecas de sus constituyentes: estereoquímicas, electrónicas, magnéticas, redox, ópticas-luminiscentes, catalíticas, etc.¹⁶

Si bien durante los primeros años el desarrollo de los MOFs se centró en la síntesis y exploración de nuevas estructuras y topologías, poco a poco y en vista de las excepcionales y peculiares propiedades que mostraban, su estudio derivó hacia la investigación del amplio abanico de posibilidades en el campo de las aplicaciones que ofrecía este tipo de materiales. Muchas de estas aplicaciones están basadas en la habilidad de los MOFs para adsorber diferentes moléculas de distintos tamaños en sus poros.¹⁷ Entre las muchas aplicaciones que presentan, destacan en el almacenamiento y separación de gases¹⁸⁻²² (especialmente hidrógeno, metano y dióxido de carbono), en catálisis

heterogénea²³⁻²⁴, en la captura de iones radiactivos²⁵⁻²⁶ y en su uso como sensores (basado en las propiedades magnéticas y/o luminiscentes de algunos de ellos).²⁷⁻³⁰

1.2. SÍNTESIS DE REDES METALO-ORGÁNICAS

Debido a la gran variedad de MOFs existentes, no existe un método universal de preparación de los mismos. De hecho, los procedimientos de síntesis de este tipo de materiales son muy variados, si bien uno de los más utilizados es el método solvotermal.¹⁷

El método solvotermal consiste básicamente en mezclar dos disoluciones, una del ligando orgánico y otra de la sal del metal en un disolvente o en una mezcla de ellos, y someter dicha mezcla a un tratamiento térmico a temperaturas entre 353 y 533 K en un recipiente cerrado, como un vial o un autoclave.¹⁷

A la hora de sintetizar un MOF son diversas las variables a tener en cuenta y que van a influir tanto en la fase que se forme como en la cristalinidad del material resultante así como en el rendimiento de la reacción. Entre ellas podríamos destacar: la naturaleza y concentración tanto de la sal metálica como del ligando orgánico, el pH del medio, la naturaleza del disolvente, así como la presión, temperatura y tiempo de reacción, entre otras.

El método solvotermal presenta, sin embargo, algunos inconvenientes como el elevado tiempo de reacción (una síntesis típica puede durar desde horas a semanas) así como la dificultad de llevar a cabo síntesis a gran escala. Estos inconvenientes han llevado al desarrollo de otros procedimientos de síntesis que requieran un menor tiempo de reacción y el uso de menor cantidad de disolvente. Entre los métodos propuestos destacan la síntesis sonoquímica,³¹ la síntesis electroquímica,³² la síntesis mecanoquímica³³ y la síntesis mediante aplicación de microondas.³⁴⁻³⁵ Este último método se presenta como una alternativa muy prometedora, ya que permite la obtención de MOFs en períodos de tiempo muy reducidos (minutos) y un mayor control de la morfología y el tamaño de los cristales obtenidos.

1.3. ESTRUCTURA DE LOS MOFs EN ESTUDIO

Las redes metalo-orgánicas tipo ZIF (*Zeolitic Imidazolate Frameworks*) son un subgrupo de MOFs caracterizados por poseer topologías tipo zeolita en las que los centros metálicos se unen entre sí a través de ligandos imidazolato. En este tipo de redes, los centros metálicos (normalmente Zn o Co) están coordinados a los átomos de nitrógeno del imidazolato o sus derivados, formando un ángulo metal-imidazolato-metal similar al ángulo Si-O-Si (ó Si-O-Al) comúnmente encontrado en las zeolitas (145°) (*figura 1.2.*),³⁶⁻³⁸ de ahí que presenten topologías análogas a éstas.

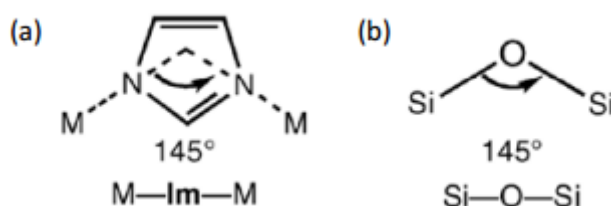


Figura 1.2. Ángulos en ZIFs (a) y zeolitas (b). Im simboliza el imidazolato y M el ión metálico. Reproducido de la Ref. [37]. Copyright 2006 National Academy of Sciences, USA.

La gran variedad de imidazoles existentes da lugar a un gran número de redes metalo-orgánicas tipo ZIF diferentes que se caracterizan, en general, por presentar una excelente estabilidad tanto química como térmica. A día de hoy se han publicado alrededor de cien estructuras de ZIFs distintas, que van desde el ZIF-1 hasta el ZIF-100 (se pueden ver algunos ejemplo en la *figura 1.3.*). Los ligandos más usados son: imidazol, benzimidazol, 2-metilimidazol y 2-etilimidazol, aunque también se utilizan otros como: 5-nitroimidazol, 4,5-dicloroimidazol o 2-cloro-benzimidazol. La utilización de distintos tipos de imidazol permite introducir en la red de estos sólidos una gran variedad de grupos funcionales diferentes, así como modificar el tamaño y forma de los poros y cavidades y obtener así materiales con distintas propiedades y aplicaciones en campos muy variados como, por ejemplo, en adsorción selectiva y separación de gases,³⁹⁻⁴¹ en catálisis,⁴²⁻⁴³ como sensores químicos⁴⁴⁻⁴⁵ o en electrónica.⁴⁶

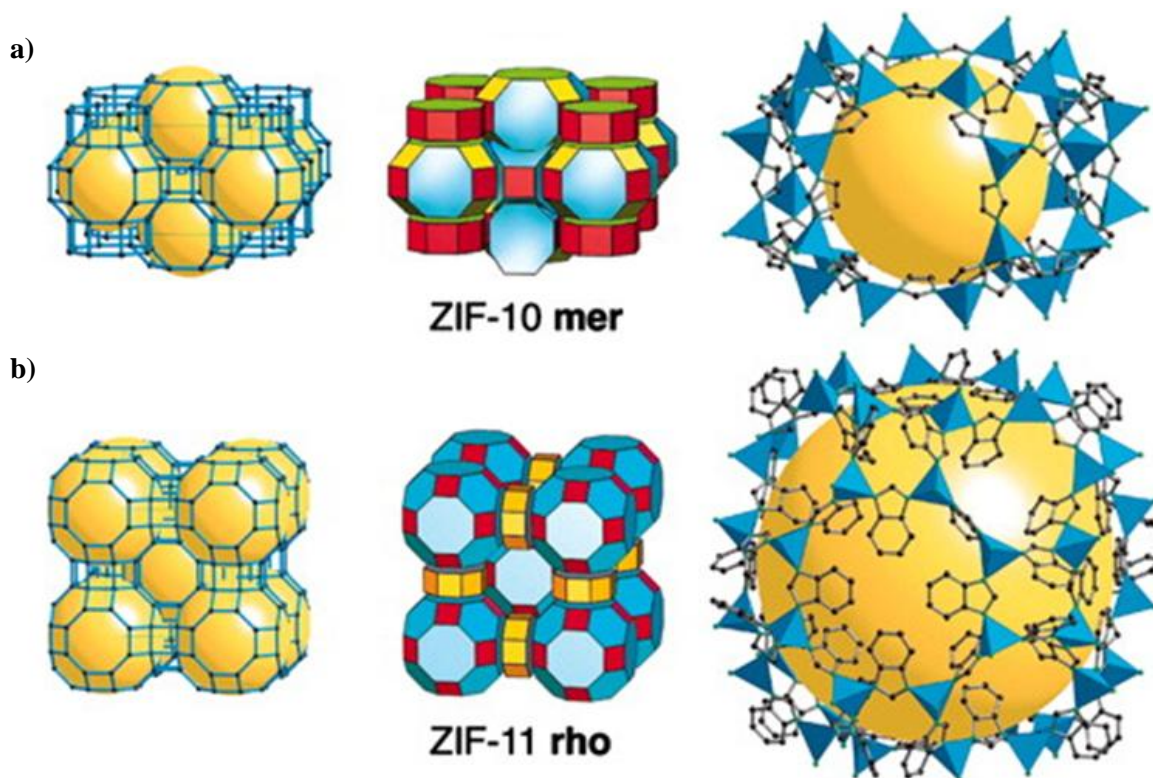


Figura 1.3. Estructuras de las redes metalo-orgánicas (a) ZIF-10 con topología tipo MER, y (b) ZIF-11 con topología tipo RHO. Reproducido de la Ref. [37]. Copyright 2006 National Academy of Sciences, USA.

1.3.1. Red metalo-orgánica ZIF-7

La red metalo-orgánica ZIF-7 [$\text{Zn}(\text{bIm})_2$] cristaliza en el sistema hexagonal, siendo sus parámetros de red $a=b= 22.989 \text{ \AA}$, $c= 15.763 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$.³⁷ Presenta una estructura con topología tipo sodalita (SOD), que se obtiene por unión de átomos de zinc a través de ligandos puente benzimidazol (bIm). Cada átomo de zinc se coordina a los átomos de nitrógeno de cuatro ligandos benzimidazolato distintos dando lugar a una estructura que presenta cavidades de 4.31 \AA de diámetro a las que se accede a través de anillos de seis miembros de aproximadamente 3.00 \AA de diámetro (figura 1.4.). El tamaño de estos anillos es intermedio entre el tamaño de la molécula de hidrógeno (2.89 \AA) y de la del dióxido de carbono (3.30 \AA),⁴⁷ por lo que el ZIF-7 se ha intentado utilizar para separar el hidrógeno del dióxido de carbono y otros gases de mayor tamaño.⁴⁸ Sin embargo, la estructura del ZIF-7 presenta cierta flexibilidad, lo que dificulta su uso en la separación de moléculas en función de su tamaño, por lo que se debe eliminar o controlar esta flexibilidad para llevar a cabo este tipo de aplicación.

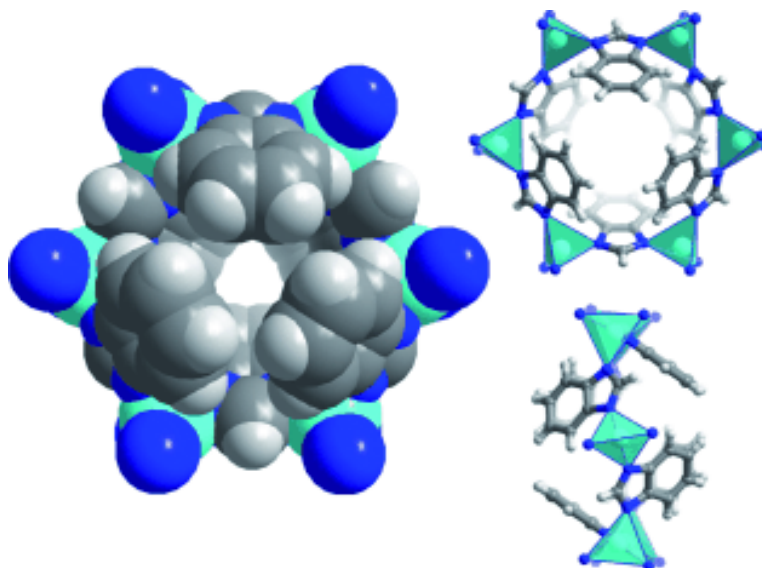


Figura 1.4. Estructura de la red metalo-orgánica ZIF-7 con topología tipo SOD. Representación de la cavidad principal y vista lateral y frontal de la entrada a la misma a través de los anillos de 6 miembros. Reproducido de la Ref. [49] con permiso de John Wiley and Sons.

El ZIF-7 es térmicamente estable a altas temperaturas, incluso superiores a 500 °C. Presenta además una buena estabilidad hidrotérmica. Se trata de un material con una estructura flexible, como ya se ha comentado, gracias a la capacidad de los ligandos benzimidazol de reorganizarse por efectos de temperatura y/o presión, lo que le permite, en determinadas condiciones, variar el tamaño y la forma de sus poros, característica muy útil para ciertas aplicaciones como la mencionada separación del hidrógeno de otros gases.

1.3.2. Red metalo-orgánica ZIF-8

La red metalo-orgánica ZIF-8 (*figura 1.5.*) es una de las redes metalo-orgánicas tipo ZIF más estudiadas hasta el momento. Presenta una estructura cúbica tipo sodalita (SOD), con parámetros de red $a=b=c= 16.9910 \text{ \AA}$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$,³⁷ resultado de la unión de átomos de zinc mediante ligandos 2-metilimidazol (MeIm). La red porosa resultante presenta cavidades de 11.60 \AA de diámetro a las que se accede a través de anillos de 3.40 \AA .⁵⁰

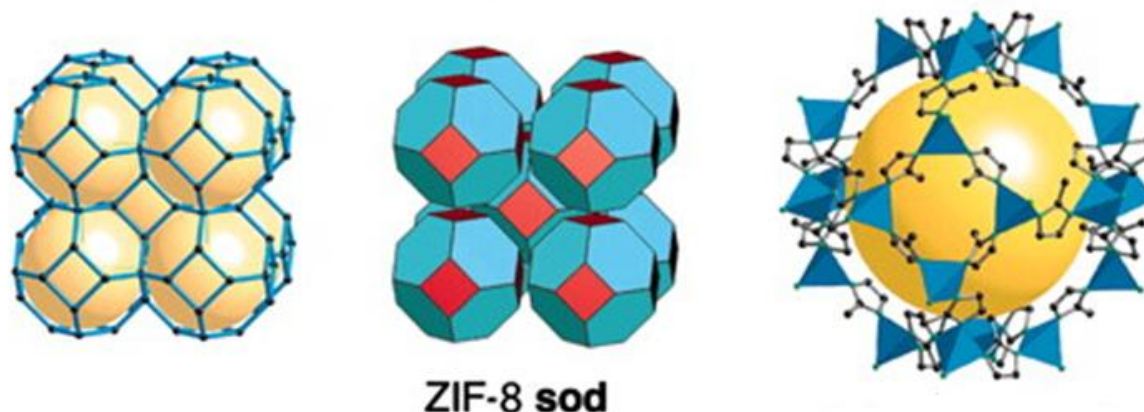


Figura 1.5. Estructura de la red metalo-orgánica ZIF-8 con una topología de zeolita SOD. Reproducido de la Ref. [37]. Copyright 2006 National Academy of Sciences, USA.

Gracias al pequeño de tamaño de sus poros (3.40 \AA) se esperaría que el ZIF-8 fuera muy eficaz a la hora de separar hidrógeno (2.89 \AA de diámetro) de otras moléculas más grandes como pueden ser el metano (3.80 \AA) o el nitrógeno (3.60 \AA). Sin embargo, se ha observado experimentalmente que dichas moléculas, a pesar de tener un tamaño superior al de los anillos que dan entrada al sistema poroso del ZIF-8, son adsorbidas por la red metalo-orgánica y pueden difundir a través de la misma. Estos resultados parecen indicar que la estructura del ZIF-8, al igual que en el caso del ZIF-7, presenta cierta flexibilidad que se ha atribuido a la reorganización de los ligandos ya sea por efectos de temperatura o de presión; característica que resulta de gran interés a la hora de utilizar este tipo de materiales en determinadas aplicaciones como en la adsorción de gases.⁵¹

1.4. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO

1.4.1. Antecedentes

Desde su descubrimiento, materiales porosos inorgánicos como arcillas, zeolitas,⁵²⁻⁵⁶ así como algunos óxidos mesoporosos (sílice, alúmina, óxidos mesoporosos de zirconio, titanio, etc.)⁵⁷⁻⁵⁹ vienen recibiendo gran atención y han encontrado numerosas aplicaciones como adsorbentes, intercambiadores de iones o catalizadores, entre otras. Más recientemente, los MOFs han aparecido como una nueva e importante clase de este tipo de materiales.⁶⁰⁻⁶³

Entre los MOFs, la familia de redes metalo-orgánicas tipo ZIF es una de las que ha despertado mayor interés en los últimos años al incluir diversos miembros con composiciones, texturas porosas e incluso estructuras distintas, y haber demostrado una buena estabilidad tanto térmica como hidrotermal. Gracias a ello, se ha estudiado su aplicación, especialmente la del ZIF-8, en campos tan

variados como en separación de gases,⁶⁴ en catálisis,⁶⁵ en luminiscencia,⁶⁶ en el almacenamiento de gases,⁶⁷ entre otros.

La elevada superficie específica y porosidad de las redes metalo-orgánicas, unidas a la posibilidad de controlar aspectos tales como su composición química, morfología y estructura porosa mediante un diseño adecuado de su síntesis, convierten a este tipo de sólidos en materiales muy versátiles con potencial aplicación en campos muy diferentes. Sin embargo, las prestaciones de estos materiales se ven limitadas en muchas ocasiones por su morfología irregular que dificulta su empaquetamiento a la hora de utilizarlos en micro-columnas limitando su aplicabilidad. A fin de facilitar su obtención en distintos formatos, se han desarrollado diferentes estrategias como es la preparación del MOF sobre un sustrato con la morfología adecuada. Buena parte de los procedimientos descritos hasta el momento se basa en el crecimiento in-situ de la red metalo-orgánica sobre el soporte.^{44, 68} Uno de los principales inconvenientes de este método es la dificultad de controlar el crecimiento del MOF sobre el mismo. Mejores resultados se han conseguido mediante el recubrimiento capa por capa del soporte.⁶⁹⁻⁷¹ Suele ser este, sin embargo, un procedimiento muy largo que requiere de la inmersión sucesiva y secuencial del soporte en dos disoluciones, una que contiene el metal y otra que contiene el ligando. Recientemente se ha propuesto una alternativa, que ha sido utilizada para la obtención de recubrimientos sobre superficies planas de redes metalo-orgánicas, y consiste en la deposición previa de una capa de óxido sobre el soporte y la posterior transformación del óxido en el MOF.⁷²⁻⁷⁵ Este método permite el control del crecimiento de la red metalo-orgánica al quedar limitado a las zonas de deposición previa del óxido metálico.

1.4.2. Objetivos.

Teniendo en cuenta lo expuesto en el apartado anterior, el objetivo general de este trabajo se centra en la preparación de redes metalo-orgánicas tipo ZIF sobre soportes funcionales. Dentro de este objetivo general, los objetivos específicos que se abordarán son:

1. Puesta a punto de un procedimiento de preparación de redes metalo-orgánicas pertenecientes a la familia ZIF sobre diferentes soportes, como esferas o espumas, basado en el recubrimiento de los mismos con una capa de óxido metálico seguido de su conversión in-situ al ZIF deseado.
2. Caracterización de los materiales obtenidos mediante diferentes técnicas instrumentales, concretamente, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía infrarroja, termogravimetría y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X.

3. Análisis de los resultados experimentales obtenidos en el contexto de la bibliografía existente.

2. TÉCNICAS INSTRUMENTALES

2. TÉCNICAS INSTRUMENTALES

2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El análisis cristalográfico de los materiales preparados se realizó mediante difracción de rayos X en su modalidad de polvo microcristalino.⁷⁶⁻⁷⁷ El fenómeno de difracción de rayos X en los sólidos cristalinos se rige por la llamada ley de Bragg:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta$$

donde:

n es el orden de difracción, que es un número entero,

λ es la longitud de onda de la radiación incidente utilizada,

d es el espaciado interplanar,

θ es el ángulo de difracción, y

(hkl) son los índices de Miller de la línea de difracción considerada.

El difractómetro registra la intensidad del haz difractado a distintos ángulos de difracción (2θ). Una vez obtenido el difractograma, en el que se representa la intensidad del haz difractado frente a 2θ , si se conoce la longitud de onda de la radiación utilizada, es posible, mediante el uso de la ecuación de Bragg, calcular los espaciados interplanares correspondientes a las diferentes reflexiones y, a partir de ellos, asignar los índices de Miller a las mismas, y determinar la simetría cristalina y los parámetros de red de la muestra de estudio.

Dado que el patrón de difracción de rayos X es característico de cada material, esta técnica constituye una herramienta muy valiosa para la caracterización de cualquier material cristalino por comparación de los difractogramas obtenidos con los que se encuentran en la bibliografía.

Las redes metalo-orgánicas estudiadas en este trabajo fueron caracterizadas cristalográficamente haciendo uso de un difractómetro de rayos X *Siemens D5000*, equipado con un anticátodo de cobre (radiación CuK_α), un monocromador secundario y un detector de centelleo. La geometría ($\theta/2\theta$) del instrumento y su esquema de funcionamiento se pueden observar en la *figura 2.1*.

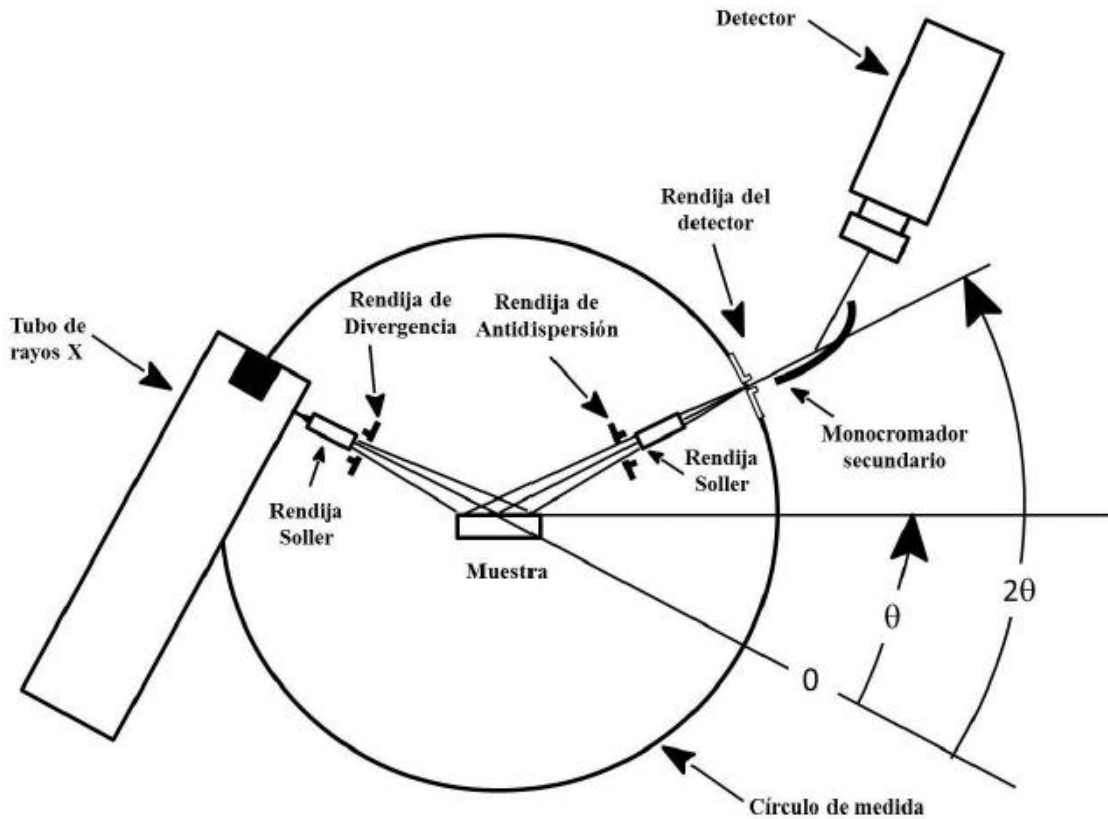


Figura 2.1. Esquema de la configuración $\theta/2\theta$ que es la utilizada por el difractómetro *Siemens D5000*.

La radiación que proviene del tubo de rayos X llega a la muestra, cuya superficie plana es tangente al círculo de focalización, donde es difractada y recogida por el detector de centelleo. El difractómetro presenta además un diafragma de apertura, que delimita el área de iluminación de la muestra, un diafragma de antidispersión para eliminar la radiación dispersada no deseada, dos rendijas de Soller, colimadores formados por un conjunto de láminas metálicas paralelas que limitan la divergencia vertical del haz de rayos X, y, finalmente, antes de llegar al detector, el difractómetro incluye también un monocromador secundario de grafito para eliminar la componente K_{β} de la radiación generada por el anticátodo así como la radiación blanca (de frenado).

Las medidas de difracción realizadas sobre los diferentes sólidos sintetizados se llevaron a cabo en atmósfera libre y a temperatura ambiente. En la *tabla 2.1*. se especifican las condiciones experimentales utilizadas:

Tabla 2.1. Condiciones instrumentales utilizadas para la obtención de los difractogramas	
Radiación	CuK _α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$)
Intervalo angular (2θ)	5 - 75°
Tamaño del paso	0.02°, 2θ
Tiempo de residencia	1 segundo/paso
Voltaje	40 kV
Intensidad	30 mA
Apertura de las rendijas colimadoras	2, 0.2, 0.2, 2 mm

2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La caracterización morfológica se llevó a cabo mediante microscopía electrónica en su modalidad de barrido.

Es sabido que la metodología seguida para la preparación de redes metalo-orgánicas puede afectar a parámetros importantes tales como la cristalinidad del material resultante o el tamaño y forma de sus cristales, parámetros que influyen (a veces decisivamente) en las propiedades finales del material y, por tanto, en sus posibles aplicaciones. La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una

técnica que permite conocer la morfología, el tamaño de los cristales y el hábito cristalino de los sólidos en estudio, lo que la convierte en una técnica muy útil y complementaria a otras, como la difracción de rayos X, para la caracterización de este tipo de materiales y, especialmente, en la puesta a punto de métodos de síntesis.

La microscopía electrónica de barrido permite obtener imágenes con una gran profundidad de campo que producen la sensación de relieve característica de este tipo de microscopía, siempre y cuando el tamaño de las partículas sea mayor que 0.1 μm . Por debajo de este valor se

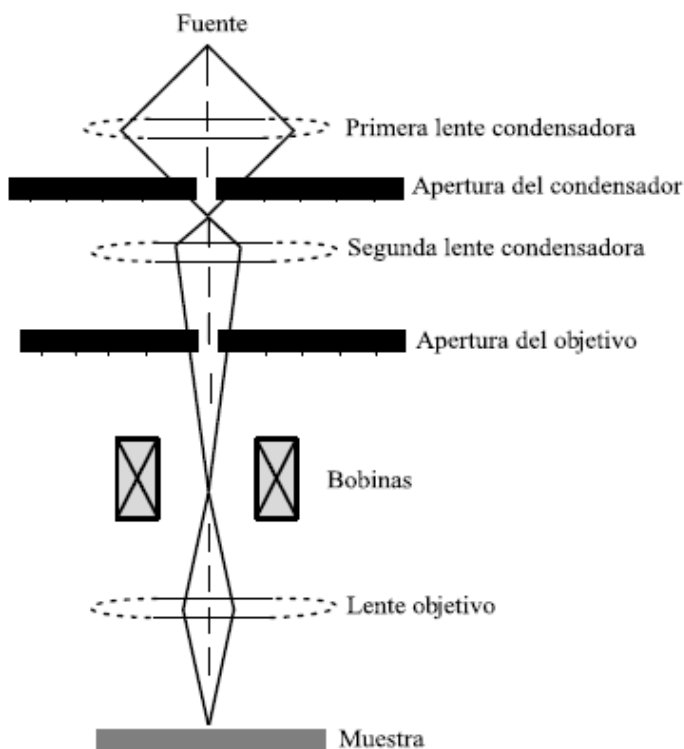


Figura 2.2. Componentes de la óptica del SEM convencional.

hace necesario el uso de microscopía electrónica de transmisión, que ofrece una imagen bidimensional del sólido.

En la microscopía SEM la imagen se forma mediante la focalización de una fina fuente de electrones sobre la superficie de la muestra (*figura 2.2.*). El haz de electrones se produce, normalmente, con un filamento de wolframio y es acelerado por una diferencia de potencial de entre 0.5 a 30 kV. Una pareja de bobinas deflectoras permite desplazar el punto de incidencia del haz de electrones sobre la muestra (*figura 2.3.*). Cuando los electrones chocan contra la superficie de la muestra se producen varios fenómenos. Entre ellos, si la energía de estos electrones es suficiente para superar la función de trabajo del sólido, se emiten electrones secundarios y también radiación X. Estos electrones secundarios se recogen junto con los retrodispersados para obtener la imagen de la superficie del sólido con una gran profundidad de campo. Además, también es posible obtener información sobre la composición de la muestra mediante el análisis de energía de los rayos X producidos (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDAX). En esta Memoria se utilizó esta última técnica para realizar un mapa de distribución de distintos elementos a fin de evaluar el grado de recubrimiento de los soportes utilizados.

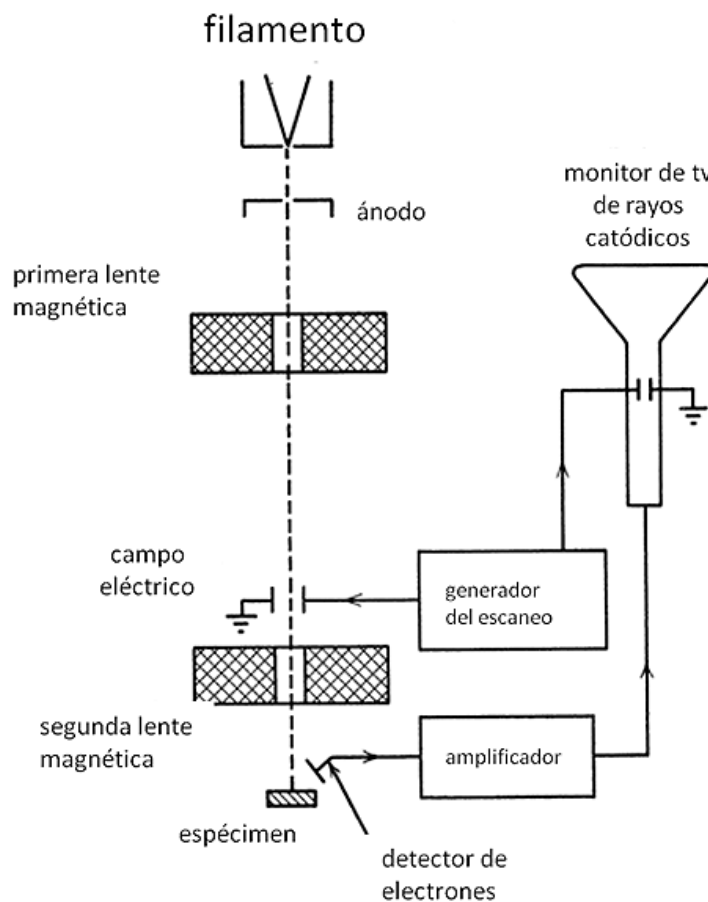


Figura 2.3. Diagrama esquemático que muestra los componentes fundamentales del microscopio electrónico de barrido. ⁷⁸

Para llevar a cabo las micrografías que se presentan en esta Memoria se utilizó un instrumento Hitachi S-3400N, operando a 10 kV. Para evitar problemas derivados de la acumulación de carga eléctrica, las muestras fueron recubiertas con una fina capa de oro de unos 20 nm de espesor mediante vaporización a vacío. El análisis EDAX se realizó en muestras sin recubrir usando un detector EDS Bruker AXS XFlash 4010 acoplado al microscopio SEM.

2.3. TERMOGRAVIMETRÍA

La termogravimetría (TG) es una técnica que mide la variación de masa de una muestra frente al tiempo o a la temperatura mientras se somete la muestra a un determinado programa de temperatura en atmósfera controlada.

La curva resultante de la representación del cambio de masa frente a la temperatura/tiempo, o termograma, proporciona información acerca de la estabilidad térmica, la composición de la muestra inicial y la composición del residuo. En esta Memoria se ha utilizado la termogravimetría para determinar la temperatura necesaria para eliminar los restos de disolvente y la temperatura a la que se descomponen las redes metalo-orgánicas preparadas, así como estimar la cantidad de zinc incorporado al soporte.

El análisis termogravimétrico se realizó con un instrumento TA Instruments – SDT 2960, con analizador simultáneo DSC-TGA. En la *figura 2.4.* se muestra un esquema del instrumento utilizado. Las muestras estudiadas se calentaron en aire de 0 °C a 800 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C min⁻¹.

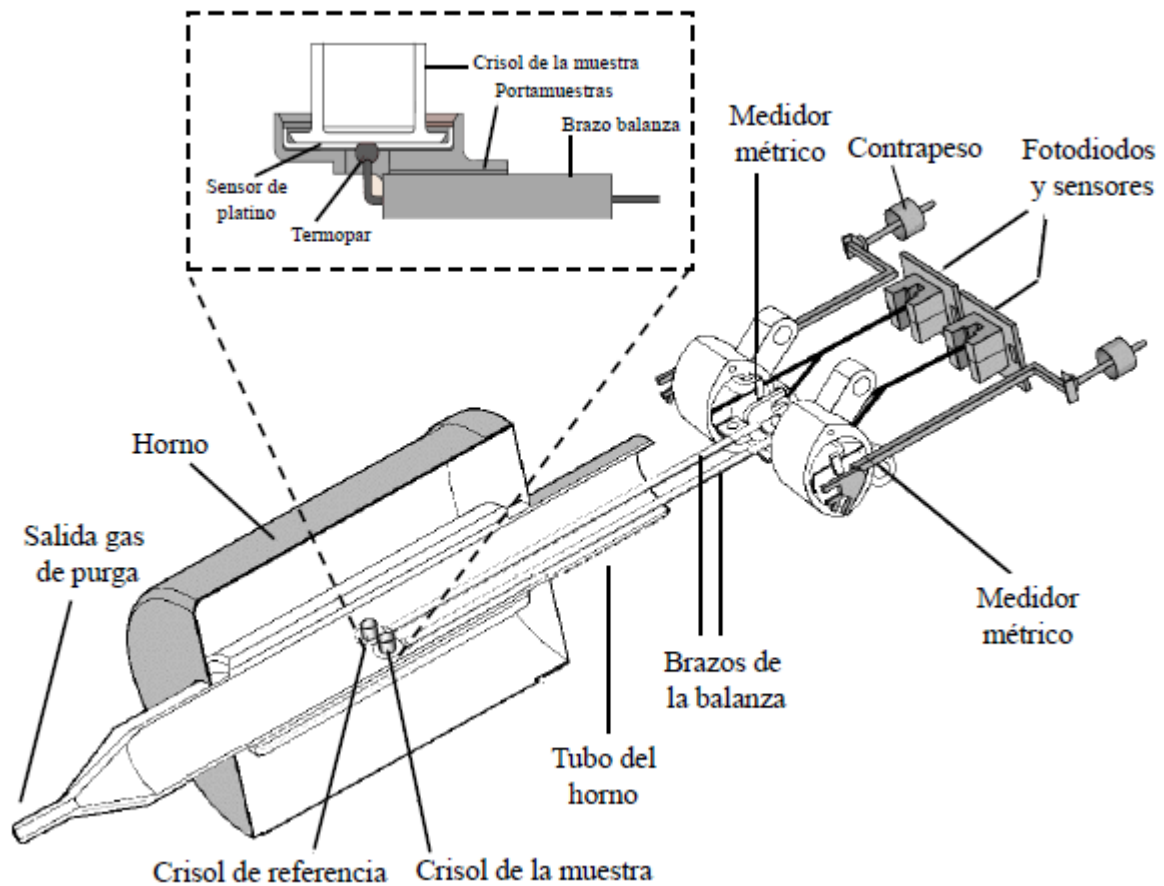


Figura 2.4. Esquema de la termobalanza.

2.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE REFLEXIÓN TOTAL ATENUADA (ATR)

La caracterización de las muestras mediante espectroscopía infrarroja se realizó en su modalidad de reflexión interna ó más comúnmente denominada de reflexión total atenuada (RTA, o ATR en sus siglas inglesas). Esta modalidad de espectroscopia infrarroja es especialmente útil para obtener espectros IR de muestras que no pueden ser colocadas en los soportes habituales utilizados en el modo de transmisión. Así, es especialmente apropiada para estudiar sólidos gruesos o muy absorbentes, incluyendo láminas, recubrimientos, polvos, hilos adhesivos y polímeros. La ATR requiere poca o ninguna preparación de la mayoría de muestras siendo por ello una de las modalidades de infrarrojo más versátiles.

El espectro infrarrojo (IR) se origina en las transiciones entre los niveles discretos de energía vibracional y rotacional. Las frecuencias de los diferentes tipos de vibraciones dependen de la constante de fuerza de los enlaces entre los átomos que forman el compuesto y de sus masas. Ciertos grupos estructurales de átomos dan lugar a bandas vibracionales en la misma región del espectro (frecuencias de grupos característicos), independientemente de donde el grupo esté situado. En esta Memoria se ha utilizado la espectroscopía infrarroja para el estudio de las vibraciones de red relativas a la estructura.

Los espectros IR presentados en esta Memoria se obtuvieron haciendo uso de un microscopio de infrarrojo Bruker Hyperion 2000 con accesorio ATR y cristal de germanio trabajando en un intervalo de número de ondas de 2000 a 650 cm^{-1} y a una resolución de 3 cm^{-1} .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

La preparación de los recubrimientos con redes metalo-orgánicas de los tipos ZIF-8 y ZIF-7 de los diferentes soportes se realizó mediante la adaptación de varios métodos descritos en la bibliografía.⁷⁹⁻⁸²

A causa de los muchos factores de los que depende la síntesis de las redes metalo-orgánicas que pueden afectar a las características finales de los materiales obtenidos, se llevó a cabo un estudio previo con el objetivo de optimizar las condiciones de síntesis. Para ello, a partir de los métodos descritos en la bibliografía, se fueron variando diferentes factores tales como la temperatura, el tiempo de reacción, el volumen total de la disolución, la relación entre la concentración del metal y del ligando o el disolvente utilizado. A continuación, se detallan la metodología y las condiciones finales de obtención de los distintos materiales preparados.

3.1.1. Obtención de la espuma de carbono utilizada como soporte

La espuma de carbono, utilizada posteriormente como soporte, se obtuvo mediante la calcinación en atmósfera inerte de una espuma polimérica de melamina-formaldehído comercial que se utiliza habitualmente como aislante térmico. Para ello, la espuma se cortó en pequeños trozos que fueron calcinados en un horno tubular a 800 °C durante 2 horas en atmósfera de nitrógeno (velocidad de calentamiento: 5 °C/min). Transcurrido este tiempo, la espuma obtenida se dejó enfriar a temperatura ambiente.

3.1.2. Recubrimiento del soporte con ZnO

Para llevar a cabo el recubrimiento de los dos soportes utilizados, ya sean las esferas comerciales de poliestireno (PS) sulfonadas (DOWEX 50 WX8, Serva) o la espuma de melamina-formaldehído carbonizada, se siguieron dos procedimientos distintos.

En un primer procedimiento, se mezclaron 0.89 gramos (4.05 mmol) de acetato de zinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 99%) con 75 mL de etanol (EtOH, Scharlau, 99.9%) (disolución 0,054M) en un matraz de fondo redondo de 250 mL de capacidad. La mezcla resultante se calentó en un baño de aceite a una temperatura de entre 60 y 70 °C, mientras se mantenía una agitación suave, hasta disolución completa de la sal de zinc. A la disolución así obtenida se añadieron 0.3 gramos de esferas o de espuma, ayudándose, en el caso de las esferas, de 10 mL de etanol. Una vez añadido el soporte, se conectó un refrigerante de reflujo al matraz para evitar pérdidas del disolvente y se dejó la mezcla en agitación y a temperatura constante de entre 60 y 70°C durante 1 hora y 30 minutos. Una vez transcurrido ese tiempo, con ayuda de un embudo de adición, se añadieron gota a gota 75 mL de una disolución 0.2 M de amoníaco (NH_3 , Scharlau, 32%) en etanol. Finalizada la adición de la disolución de amoníaco, se mantuvo la mezcla en las mismas condiciones de temperatura y agitación durante otras 3 horas. Finalmente, se decantó el líquido sobrante, se lavaron las esferas o la espuma con etanol y se dejaron secar en un desecador.

A fin de mejorar el recubrimiento, se probó un segundo método, análogo al anterior, que consistía en la repetición del procedimiento ya descrito hasta tres veces reduciendo a la mitad las cantidades de reactivos y los tiempos de reacción utilizados. Así, en una síntesis típica, se mezclaron 0.45 gramos (2.05 mmol) de acetato de zinc dihidratado con 75 mL de etanol en un matraz de fondo redondo de 250 mL de capacidad y, manteniendo agitación constante, se calentó la mezcla resultante en un baño de aceite a una temperatura entre 60 y 70 °C hasta disolución completa de la sal de zinc. Una vez añadidos 0.3 gramos del soporte (esferas o espuma) a la disolución así obtenida, se reflujo la mezcla resultante, manteniendo la agitación y temperatura constantes, durante 45 minutos. A continuación se añadieron gota a gota 37 mL de una disolución 0.2 M de amoníaco en etanol, tras lo que se mantuvo la mezcla en las mismas condiciones de temperatura y agitación durante 1 hora y media más. Transcurrido este tiempo, se decantó el líquido sobrante, y se repitió el procedimiento dos veces más usando ahora como soporte las esferas o la espuma recubiertas recuperadas previamente. Repetido tres veces el procedimiento, se decantó el líquido sobrenadante y se lavaron las esferas o la espuma con etanol y se dejaron secar en un desecador.

3.1.3. Transformación del recubrimiento de ZnO en ZIF-7

Para llevar a cabo la transformación del recubrimiento de ZnO en ZIF-7, se disolvió 1 gramo (8.46 mmol) de benzimidazol ($\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$, Aldrich, 98%) en 10 mL de una mezcla de agua/dimetilformamida (DMF, Scharlau, 99.5%) al 50% en un autoclave. A continuación, se añadieron 0.1 gramos de esferas recubiertas con ZnO y se introdujo el autoclave en una estufa a 80 °C durante 24 horas. El material

obtenido se filtró, se lavó con una mezcla de agua y dimetilformamida y una última vez con metanol, y se dejó secar en un desecador.

3.1.4. Transformación del recubrimiento de ZnO en ZIF-8

La transformación del recubrimiento de ZnO en ZIF-8, independientemente del soporte utilizado, se llevó a cabo mediante la adición de 0.1 gramos de esferas o espuma recubiertas con ZnO a un autoclave que contenía una disolución de 1 gramo (12.18 mmol) de 2-metilimidazol ($C_4H_6N_2$, Aldrich, 99%) en 12.63 mL de metanol. A continuación el autoclave se introdujo en una estufa a 80 °C durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, el material obtenido se lavó con metanol y se dejó secar en un desecador.

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES OBTENIDOS UTILIZANDO ESFERAS DE POLIESTIRENO COMO SOPORTE

3.2.1. Caracterización cristalográfica

El análisis cristalográfico de las muestras obtenidas se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X (método del polvo microcristalino). El instrumento utilizado fue un difractómetro Siemens D5000 operando en las condiciones especificadas en la *tabla 2.1*.

La *figura 3.1*. muestra los difractogramas de las muestras de esferas recubiertas con ZnO utilizando los dos métodos descritos en el apartado 3.1.; a modo de comparación se incluye también el patrón de difracción de las esferas sin recubrir. Las esferas comerciales usadas como soporte son amorfas como demuestra la ausencia de picos de difracción en el correspondiente difractograma. En el caso de las esferas recubiertas de ZnO, los difractogramas correspondientes muestran en ambos casos una serie de picos que, de acuerdo con la bibliografía existente,⁷⁹⁻⁸⁰ se han asignado a una estructura tipo Wurtzita, demostrando la formación del óxido. Se puede observar que las líneas de difracción son más intensas y mejor definidas en el caso de las esferas obtenidas repitiendo el procedimiento de recubrimiento tres veces, lo que sugiere que este método es más eficiente a la hora de recubrir el soporte, de ahí que fuera el finalmente adoptado para los experimentos posteriores de transformación de la capa de óxido a red metalo-orgánica. La baja intensidad de los picos correspondientes al óxido de zinc así como la importante contribución de la dispersión incoherente (ruido de fondo) es debida a

que, como mostrarán posteriormente las correspondientes micrografías electrónicas (apartado 3.2.2.), las esferas están recubiertas por una delgada capa de óxido que representa un pequeño porcentaje en masa con respecto a la masa total de material.

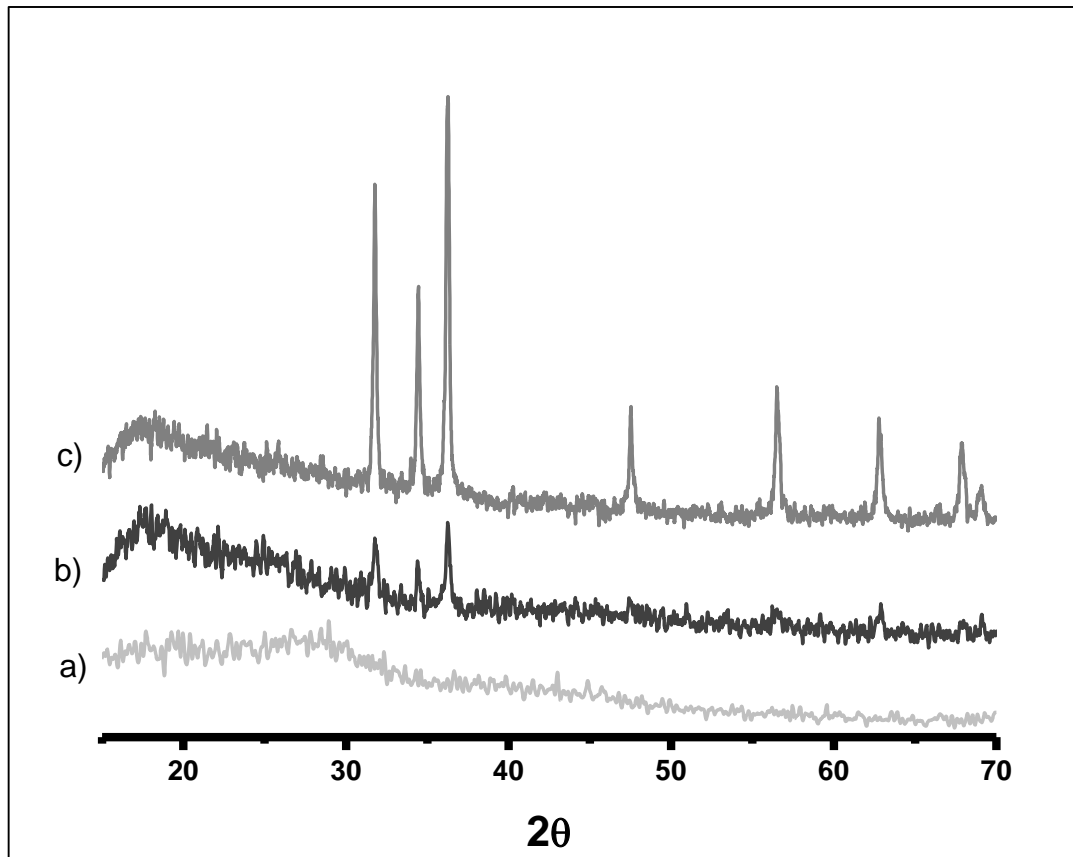


Figura 3.1. Difractogramas de rayos X (radiación $\text{CuK}\alpha$) de las muestras: **a)** Esferas sin recubrir, **b)** Esferas recubiertas con óxido de zinc (ZnO) aplicando una vez el procedimiento de recubrimiento, **c)** Esferas recubiertas con óxido de zinc (ZnO) aplicando tres veces el procedimiento de recubrimiento.

La *figura 3.2.* muestra los difractogramas de las esferas recubiertas con óxido de zinc antes y después de aplicar el procedimiento de transformación a ZIF-8. Se puede observar que, una vez aplicado dicho procedimiento, el difractograma correspondiente muestra en la zona de ángulo más bajo ($2\theta = 5-20$) una serie de picos de difracción que coinciden con los del difractograma teórico obtenido a partir de los datos cristalográficos publicados por Lewis y colaboradores,⁸³ así como con los difractogramas publicados por otros autores.⁸⁴⁻⁸⁵ Aun así, se siguen observando los picos correspondientes al óxido de zinc, especialmente los tres picos más intensos que aparecen en el intervalo de 2θ de 30 a 40, lo que indica que el ZnO se ha transformado sólo parcialmente en ZIF-8, dando lugar, probablemente, a un material híbrido (ZnO@ZIF8). Esto puede ser debido a ciertas

limitaciones de difusión de los iones Zn^{2+} y de las moléculas de 2-metilimidazol a través de la capa ya formada.⁸⁶⁻⁸⁷

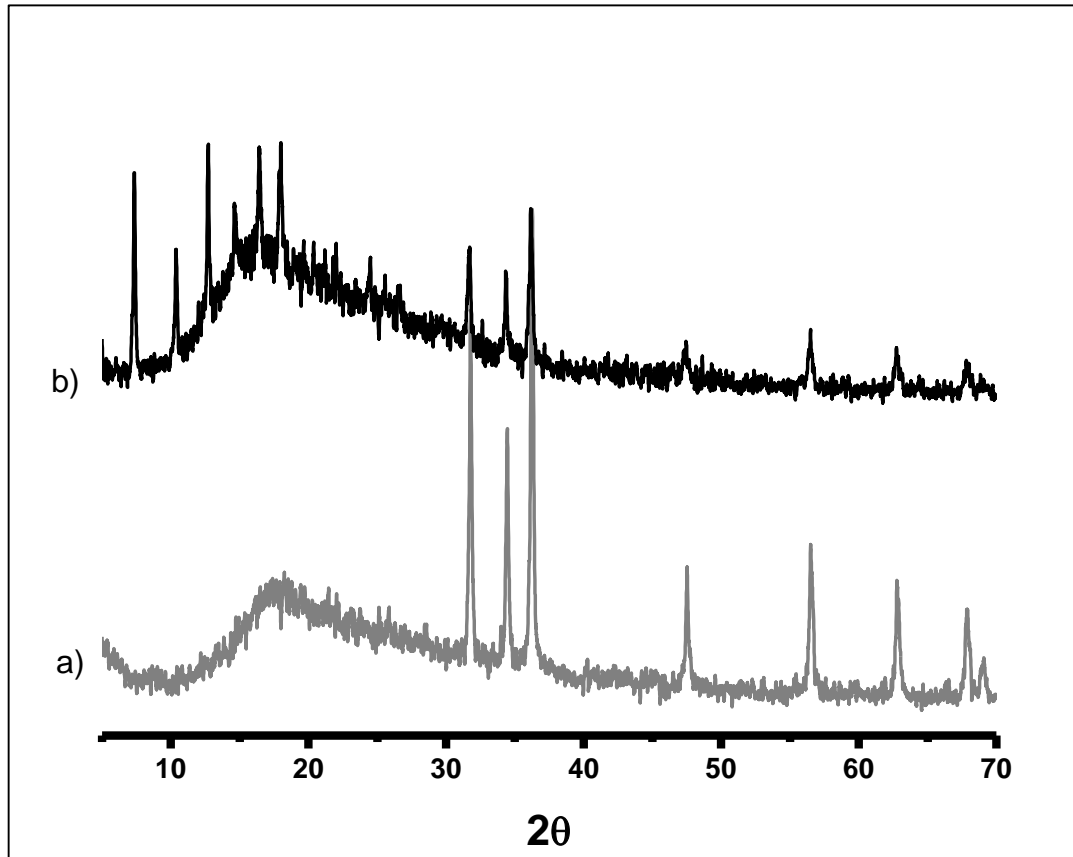


Figura 3.2. Difractogramas de rayos X (radiación $CuK\alpha$) de las muestras: **a)** Esferas recubiertas con óxido de zinc (ZnO), **b)** Esferas recubiertas con una doble capa de óxido de zinc y ZIF-8 (ZnO@ZIF-8).

Finalmente, se llevó a cabo la transformación a ZIF-7 de las esferas de poliestireno sulfonadas recubiertas con ZnO. En la *figura 3.3.* se muestran los difractogramas correspondientes a las esferas recubiertas antes y después de llevar a cabo el procedimiento de transformación a ZIF-7. Tal y como se aprecia en la figura, el difractograma de las esferas tras aplicar el procedimiento de transformación del óxido, muestra una serie de picos que coinciden con los del difractograma teórico de la red metalo-orgánica ZIF-7 obtenido a partir de los datos cristalográficos publicados por Lewis y colaboradores,⁸³ así como con los difractogramas publicados por otros autores.^{88-89, 48} Especialmente remarcable es la presencia del doble pico que aparece a un valor de 2θ de entre 7 y 8, característico del ZIF-7, así como la de los picos que aparecen a valores de 2θ cercanos a 20. En este caso, al igual que en el de las esferas recubiertas con ZIF-8, el difractograma también presenta, aunque menos intensos, picos de difracción que se corresponden con la estructura tipo wurtzita del ZnO,⁷⁹⁻⁸⁰ lo que indica que, también

en este caso y probablemente por el mismo motivo, limitaciones de difusión, la transformación del óxido de zinc a ZIF-7 es sólo parcial, dando como resultado un material híbrido (ZnO@ZIF-7).

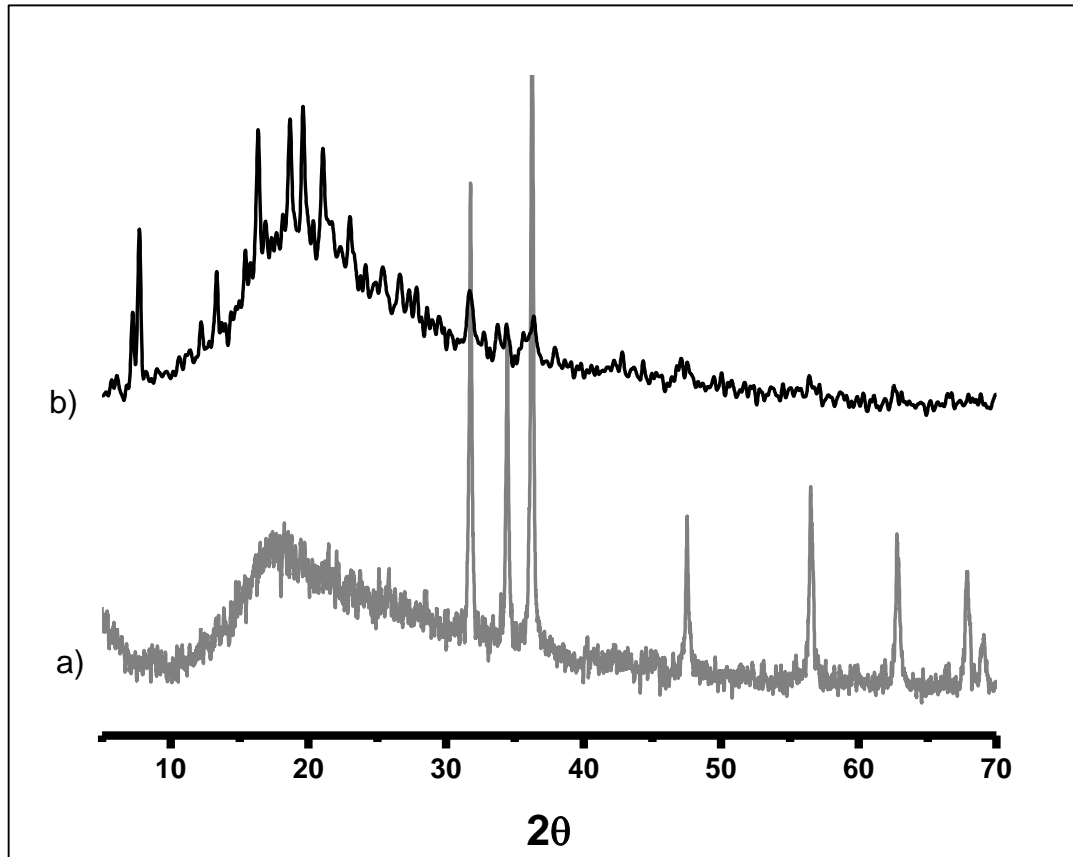


Figura 3.3. Difractogramas de rayos X (radiación $\text{CuK}\alpha$) de las muestras: **a)** Esferas recubiertas con óxido de zinc (ZnO), **b)** Esferas recubiertas con una doble capa de óxido de zinc y ZIF-7 (ZnO@ZIF-7).

3.2.2. Caracterización morfológica

La morfología de las muestras sintetizadas se examinó mediante microscopía electrónica de barrido. Se utilizó para ello un instrumento Hitachi S-3400N, siendo las condiciones de trabajo las descritas en el apartado 2.2.

En la *figura 3.4.* se presentan las micrografías de las esferas de poliestireno sulfonadas antes y después de su recubrimiento con ZnO.

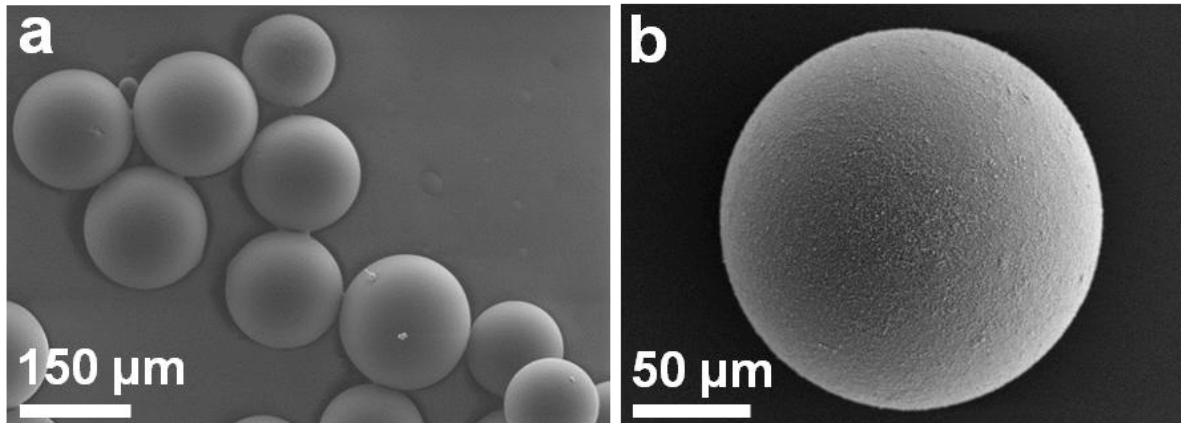


Figura 3.4. Micrografías electrónicas de las muestras: **a)** Esferas de poliestireno sulfonadas sin recubrir, **b)** Esferas de poliestireno recubiertas con óxido de zinc (ZnO).

Se puede observar que tras llevar a cabo el procedimiento para sintetizar óxido de zinc en presencia de las esferas, éstas quedan completamente recubiertas de una capa uniforme de óxido de unas 0.7 μm de espesor como muestran las micrografías electrónicas correspondientes a la sección transversal de una esfera antes y después del recubrimiento con óxido de zinc (*figura 3.5.*). Una imagen más ampliada de la superficie de la esfera recubierta (*figura 3.6.*) demuestra la homogeneidad del recubrimiento que está compuesto por nanocristales de óxido de zinc orientados al azar. La formación de una capa uniforme de óxido sobre la superficie de la esfera se ve probablemente favorecida por la presencia de grupos sulfónico sobre la misma que, dada su carga negativa, atraen a los iones zinc facilitando así el recubrimiento de las esferas.

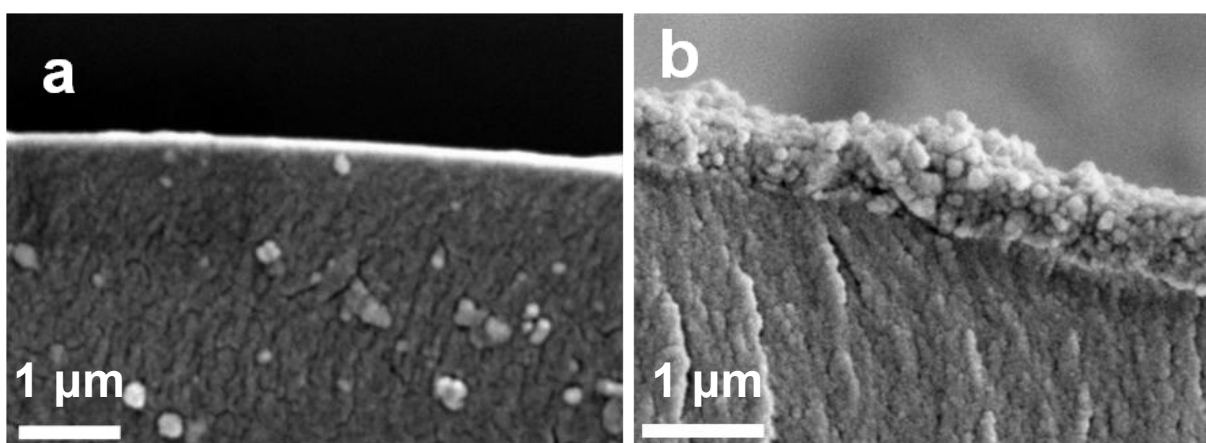


Figura 3.5. Micrografías electrónicas de la sección transversal de las muestras: **a)** Esferas de poliestireno sulfonadas sin recubrir, **b)** Esferas de poliestireno recubiertas con óxido de zinc (ZnO).

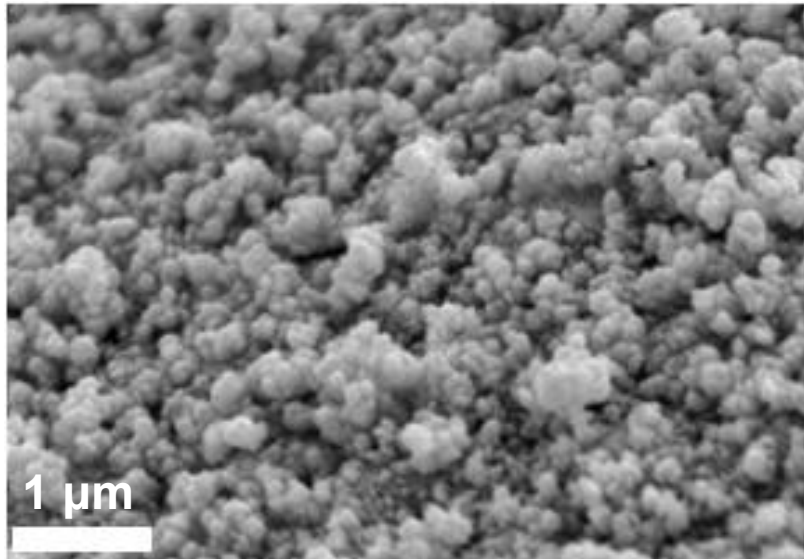


Figura 3.6. Detalle de la superficie de una esfera recubierta con una capa de óxido de zinc.

La presencia de zinc en las esferas recubiertas se demostró mediante EDAX (*figura 3.7.*). El espectro EDAX de las esferas recubiertas muestra una intensa señal a 1.012 keV, correspondiente a la línea $L\alpha$ del zinc, ausente en el caso de las esferas no recubiertas. El mapeo del zinc en las esferas recubiertas demuestra la distribución homogénea de este elemento sobre las mismas, corroborando que el método optimizado permite la deposición de una capa uniforme de óxido de zinc sobre la superficie de las esferas.

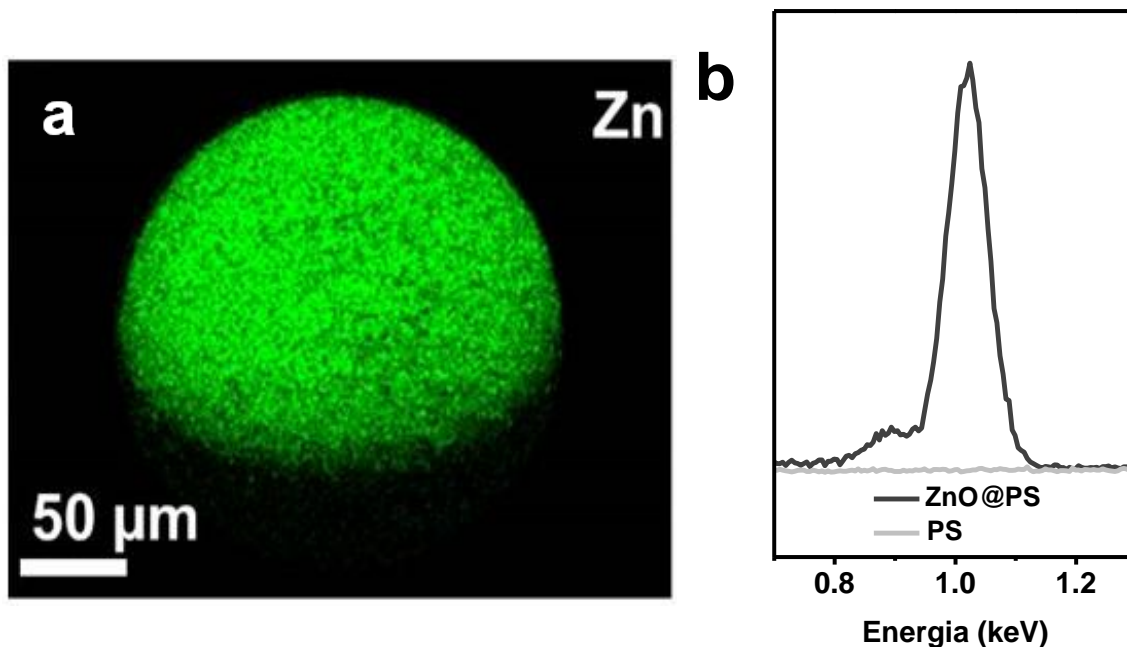


Figura 3.7. Mapa EDAX de distribución del zinc en las esferas recubiertas (a); Espectro EDAX en el intervalo de energías en el que aparece la señal correspondiente a la línea $L\alpha$ del zinc (b).

En la *figura 3.8*, se presentan las micrografías electrónicas de las esferas recubiertas una vez aplicado el procedimiento para transformar el ZnO en ZIF-8.

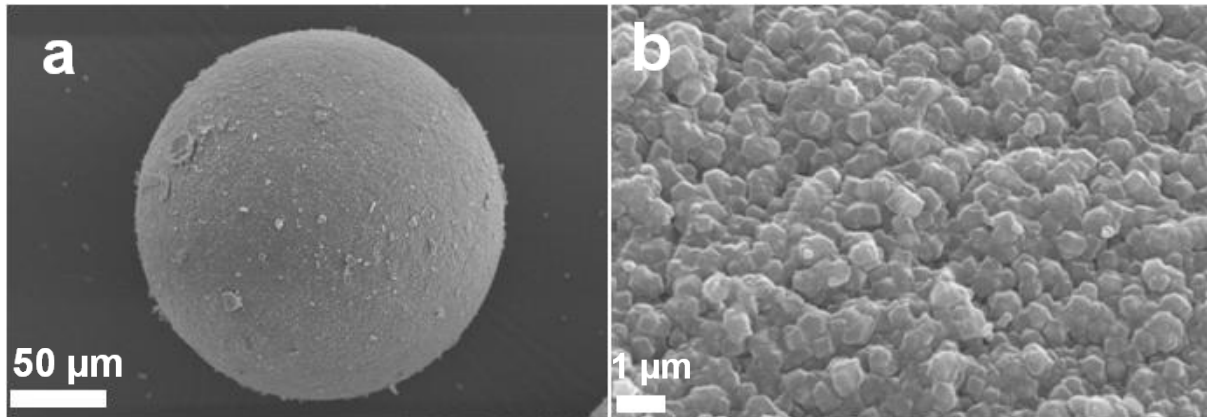


Figura 3.8. Micrografía electrónica de una esfera recubierta con una doble capa de óxido de zinc y ZIF-8 (ZnO@ZIF-8) (a). Imagen ampliada de la capa de ZIF-8 (b).

Como se puede observar en la *figura 3.8.a*, tras aplicar el procedimiento de transformación, las esferas siguen recubiertas de forma homogénea, tal y como ocurría con el recubrimiento de ZnO, aunque se pueden observar algunas pequeñas zonas, no muy significativas, en las que se acumulan un mayor número de cristales. Una imagen ampliada de la superficie corrobora la formación de una capa compacta de cristales de aproximadamente 0.5 μm de longitud. La ausencia de cristales de ZIF-8 sueltos demuestra que el crecimiento de la red metalo-orgánica se limita a la superficie de las esferas. Tras la conversión parcial de ZnO en ZIF-8, el espesor del recubrimiento aumenta hasta 1.5 μm aproximadamente (*figura 3.9.*), debido probablemente a la estructura más porosa y menos densa de la red metalo-orgánica respecto al óxido de zinc utilizado como precursor.

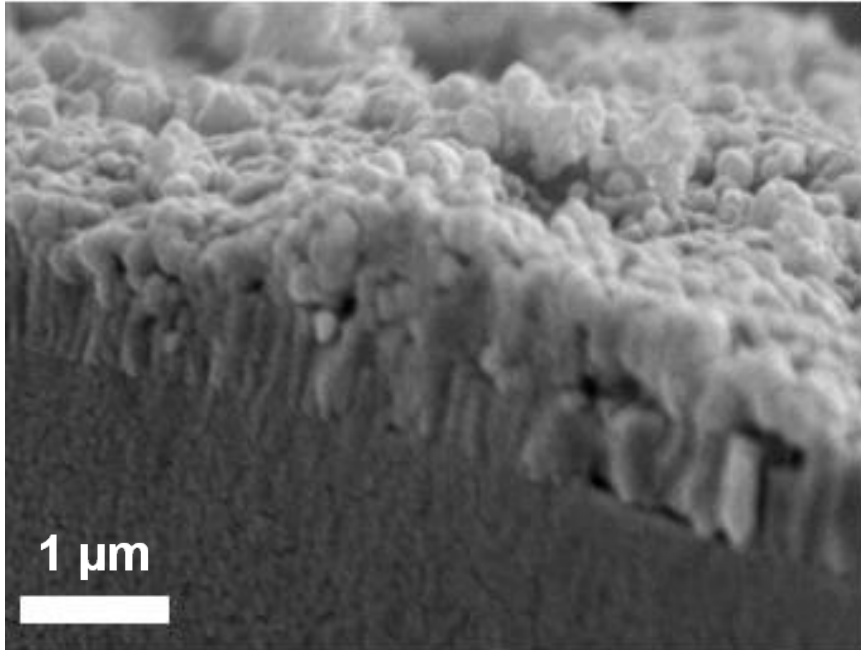


Figura 3.9. Micrografía electrónica de la sección transversal de una esfera recubierta con una doble capa de óxido de zinc y ZIF-8 (ZnO@ZIF-8).

Prueba adicional de la distribución homogénea de ambos recubrimientos, ZnO y ZIF-8, la constituyen los mapas EDAX de carbono de la superficie de la esfera mostrados en la *figura 3.10*. La intensa señal de carbono presente en el caso de las esferas no recubiertas, prácticamente desaparece tras el recubrimiento con ZnO, para recuperar su intensidad tras la transformación a ZIF-8, debido al carbono presente en el ligando 2-metilimidazol que forma parte de la estructura de la red metalo-orgánica.



Figura 3.10. Mapa de distribución de carbono en las esferas sin recubrir (a), las esferas recubiertas con óxido de zinc (ZnO) (b), y las esferas recubiertas con una doble capa de óxido de zinc y ZIF-8 (ZnO@ZIF-8) (c).

Estos resultados demuestran que el método desarrollado permite el recubrimiento homogéneo de esferas de poliestireno comerciales con óxido de zinc en una primera etapa y su posterior transformación en ZIF-8 mediante el tratamiento con 2-metilimidazol.

Resultados análogos se obtuvieron en el caso de la transformación de la capa de ZnO en ZIF-7, como muestran las micrografías electrónicas de las esferas recubiertas una vez aplicado dicho proceso de transformación (*figura 3.11.*).

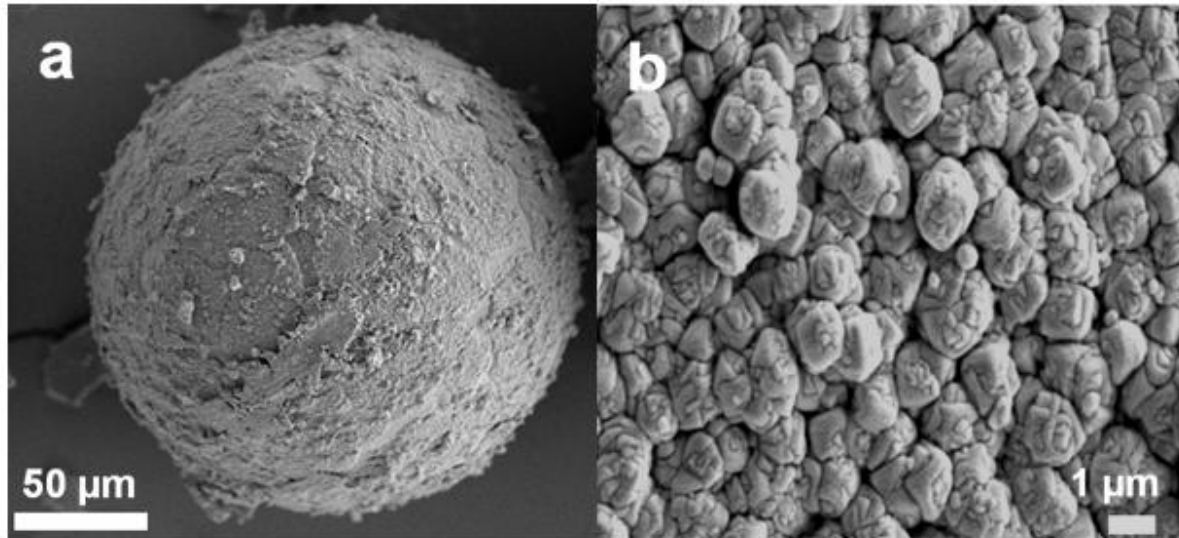


Figura 3.11. Micrografía electrónica de las esferas recubiertas con una doble capa de óxido de zinc y ZIF-7 (ZnO@ZIF-7) (a). Imagen ampliada de la capa de ZIF-7 (b).

La micrografía electrónica mostrada en la *figura 3.11.a* muestra que también en este caso se consiguió el recubrimiento completo de las esferas aunque la capa formada es más irregular. Una ampliación de la misma corrobora, sin embargo, la formación también en este caso de una capa compacta de cristales de ZIF-7 orientados al azar de una longitud aproximada de entre 1 a 2 μm . En cuanto al espesor del recubrimiento, la micrografía electrónica de la sección transversal de una de las esferas (*figura 3.12.*) muestra que es de 3 μm aproximadamente, algo superior al de las esferas recubiertas con ZIF-8, lo cual puede ser debido a que, tal como mostraban los difractogramas, en este caso se logra una mayor conversión del óxido a la red metalo-orgánica que, como se ha comentado anteriormente, tiene una estructura más porosa y menos densa que el ZnO.

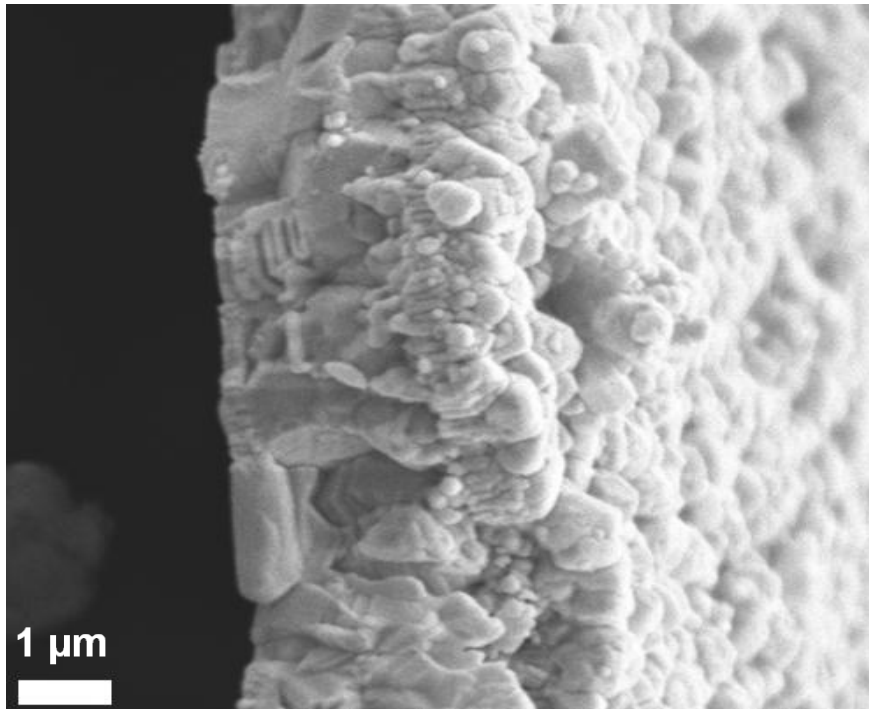


Figura 3.12. Micrografía electrónica de la sección transversal del recubrimiento de las esferas con una doble capa de óxido de zinc y ZIF-7 (ZnO@ZIF-7).

3.2.3. Análisis termogravimétrico

Con el objetivo de estudiar la estabilidad térmica de las redes metalo-orgánicas preparadas y determinar la cantidad de óxido de zinc incorporada en el caso de las esferas recubiertas, se llevó a cabo su análisis termogravimétrico. Se utilizó para ello un instrumento TA Instruments - SDT 2960, operando en las condiciones de trabajo descritas en la sección 2.3.

En la *figura 3.13.* se recogen los termogramas de las esferas sin recubrir, las esferas recubiertas con una capa de óxido de zinc y las esferas recubiertas con una doble capa de óxido de zinc y ZIF-8.

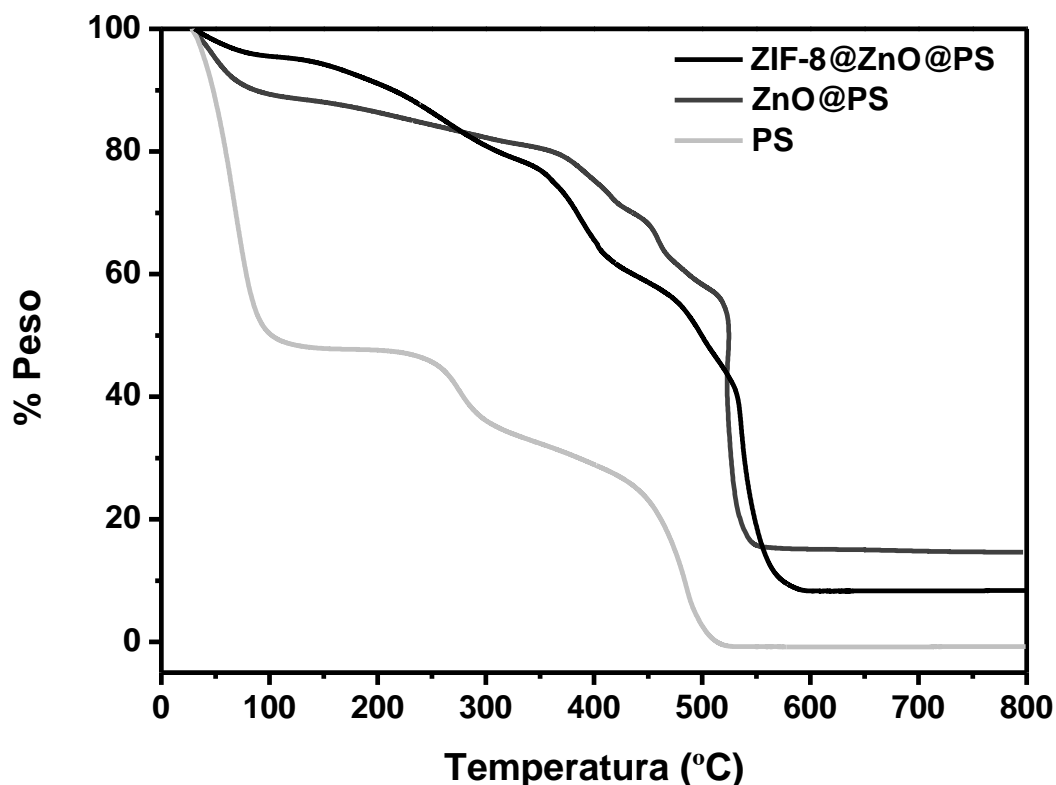


Figura 3.13. Análisis TGA en aire de las esferas sin recubrir (PS), las esferas recubiertas con una capa de óxido de zinc (ZnO@PS) y las esferas recubiertas con una doble capa de óxido de zinc y ZIF-8 (ZIF-8@ZnO@PS).

En los termogramas de las tres muestras se puede observar una primera pérdida de peso alrededor de los 100 °C debida a la pérdida de las moléculas de agua presentes en el soporte. Seguidamente, entre los 250 °C y los 600 °C se produce una pérdida gradual de peso, que se puede atribuir a la combustión del soporte de poliestireno y del 2-metilimidazol en el caso de las esferas recubiertas con una doble capa de óxido de zinc y ZIF-8. La combustión completa del soporte de poliestireno requiere calentar el material a 500°C. La temperatura de combustión es algo superior en el caso de las esferas recubiertas, siendo necesario en este caso calentar las esferas por encima de los 550 °C. En el caso de las esferas recubiertas la combustión va acompañada además de la formación de un residuo de óxido de zinc que es el responsable de la masa residual existente tras el calentamiento a 600 °C. Dicha masa residual es del 15% y el 9% para las muestras de ZnO@PS y ZIF-8@ZnO@PS, respectivamente. El mayor porcentaje de peso residual en el caso de la muestra de ZnO@PS respecto a la de ZIF-8@ZnO@PS es probablemente debido a la pérdida de iones Zn^{2+} durante el proceso de transformación del ZnO en ZIF-8.

3.2.4. Caracterización mediante espectroscopía IR

La caracterización de las esferas recubiertas con óxido de zinc y ZIF-8 se completó mediante espectroscopía infrarroja. Para ello se utilizó un microscopio de IR Bruker Hyperion 2000 con accesorio ATR en las condiciones descritas en el apartado 2.4. La ventaja de usar esta modalidad respecto a la de transmisión radica en que en la modalidad ATR no es necesario realizar una pastilla, sino que el espectro se consigue por contacto del cristal de germanio con la muestra, lo que en este caso representa una gran ventaja, ya que evita la molienda de la misma que podría conllevar la rotura de las esferas o daños en el recubrimiento.

En la *figura 3.14*, se muestran los espectros IR de las esferas de poliestireno (PS) sin recubrir, las esferas recubiertas con ZnO, el ZIF-8 puro y el material híbrido sintetizado formado por las esferas recubiertas de una doble capa de óxido de zinc y ZIF-8.

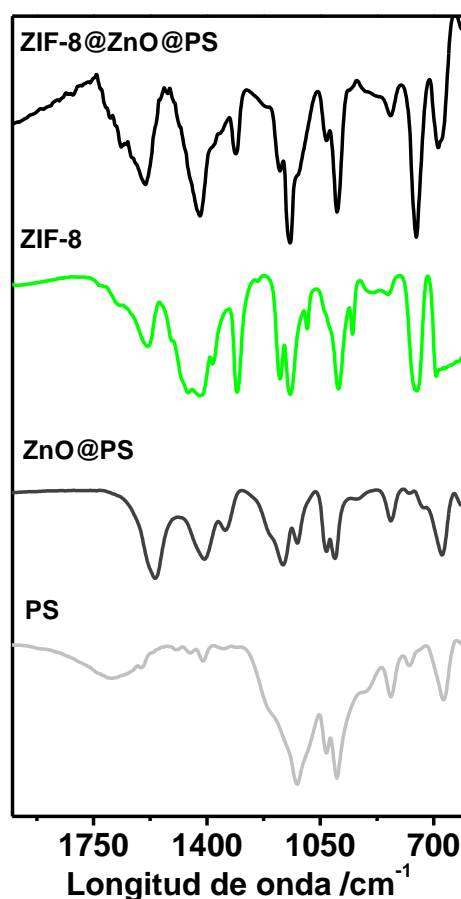


Figura 3.14. Espectros IR de las esferas de poliestireno (PS) sin recubrir, las esferas recubiertas con ZnO (ZnO@PS), el ZIF-8 puro y las esferas recubiertas con una doble capa de óxido de zinc y ZIF-8 (ZIF-8@ZnO@PS).

Tras el tratamiento para la transformación a ZIF-8 del recubrimiento de ZnO, el espectro muestra bandas a 1590 cm^{-1} , a 1143 cm^{-1} y a 994 cm^{-1} , que se pueden asignar a las tensiones C=N y C-N del anillo imidazólico presente en los ligandos que forman parte de la estructura del ZIF-8, lo que constituye una prueba adicional de la transformación del óxido en la red metalo-orgánica. La presencia de bandas adicionales, no existentes en el espectro del ZIF-8 puro pero sí en el de las esferas recubiertas con óxido de zinc, permiten corroborar además que, si bien la transformación se da, es sólo parcial, coincidiendo con los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X.

3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES OBTENIDOS UTILIZANDO UNA ESPUMA DE CARBONO COMO SOPORTE

3.3.1. Caracterización cristalográfica

El análisis cristalográfico de las muestras obtenidas se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X (método del polvo microcristalino). El instrumento utilizado fue un difractómetro Siemens D5000 operando en las condiciones especificadas en la *tabla 2.1*.

Los difractogramas correspondientes a la espuma carbonizada antes y después de ser recubierta con ZnO repitiendo el procedimiento de recubrimiento tres veces se muestran en la *figura 3.15*. Al igual que en el caso de las esferas, el difractograma correspondiente a la espuma de melamina-formaldehído carbonizada usada como soporte no muestra ningún pico de difracción lo que indica que se trata de un sólido amorfo. Una vez aplicado el procedimiento de recubrimiento, el difractograma correspondiente muestra una serie de líneas de difracción, especialmente intensas en el intervalo de 2θ de 30 a 40, que, como en el caso de las esferas y de acuerdo con la bibliografía existente,⁷⁹⁻⁸⁰ se asignan a óxido de zinc con estructura tipo Wurtzita. También en este caso, la baja relación señal/ruido es debida a la pequeña contribución que supone el recubrimiento de óxido de zinc a la masa total de la espuma recubierta. Como demostrarán las micrografías electrónicas (ver apartado 3.3.2.) la espuma carbonizada presenta fibras interconectadas que son ideales para la inmovilización de sólidos, facilitando el que el ZnO quede retenido sobre la superficie de la misma.

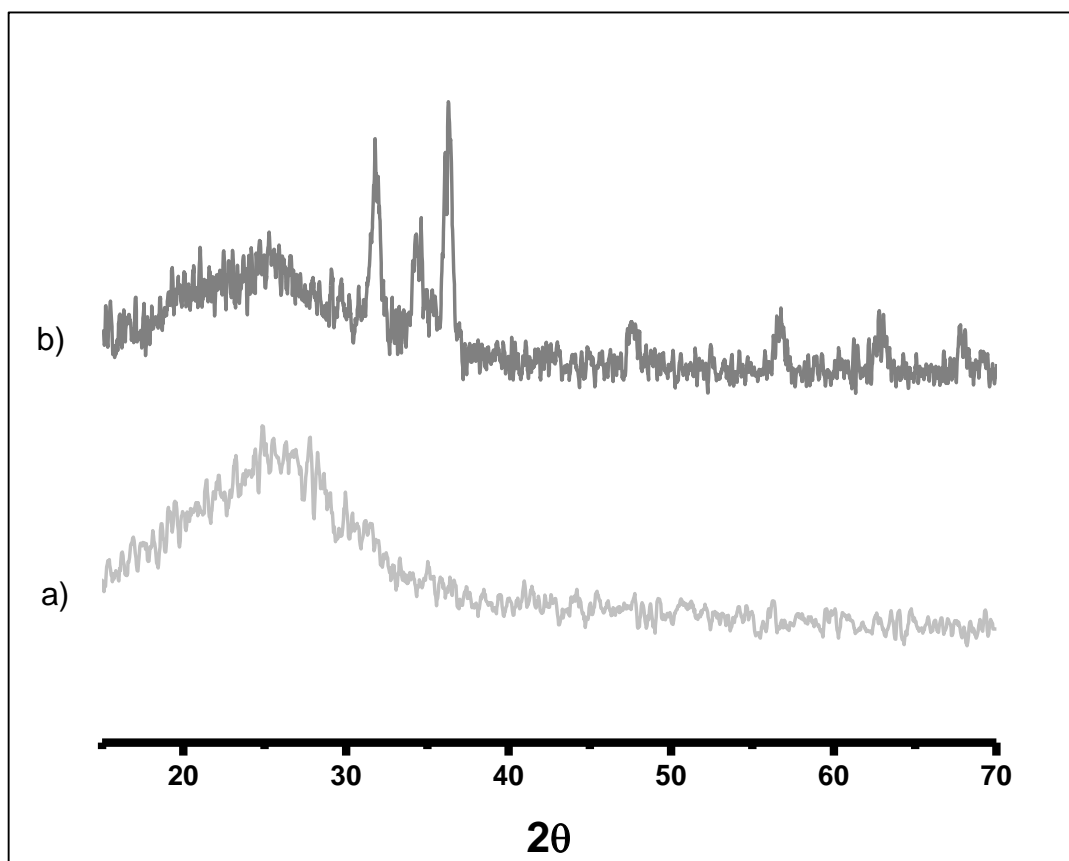


Figura 3.15. Difractogramas de rayos X (radiación $\text{CuK}\alpha$) de las muestras: **a)** Espuma de carbono sin recubrir, **b)** Espuma recubierta con óxido de zinc (ZnO) aplicando tres veces el procedimiento de recubrimiento.

Los difractogramas correspondientes a la espuma carbonizada recubierta con óxido de zinc antes y después de aplicar el procedimiento de transformación a ZIF-8 se muestran en la *figura 3.16*. Al igual que en el caso de las esferas, en el difractograma de la espuma una vez aplicado el procedimiento de transformación se aprecian una serie de picos a bajo ángulo que, como en el caso anterior, se pueden asignar a la red metalo-orgánica tipo ZIF-8.⁸³⁻⁸⁵ Sin embargo, a diferencia de cuando se utilizan esferas como soporte, en el caso de usar la espuma carbonizada, la transformación del óxido a la red metalo-orgánica parece completa como muestra el hecho de que el difractograma correspondiente no presente los picos correspondientes al ZnO . El que en la espuma se produzca una transformación completa del ZnO a ZIF-8, mientras que en las esferas esta transformación es sólo parcial, puede atribuirse, como se comentaba anteriormente, a limitaciones de difusión que son probablemente mayores en el caso de las esferas que, como se mostraba anteriormente (apartado 3.2.2.) quedan cubiertas por una capa más gruesa y compacta de óxido de zinc.

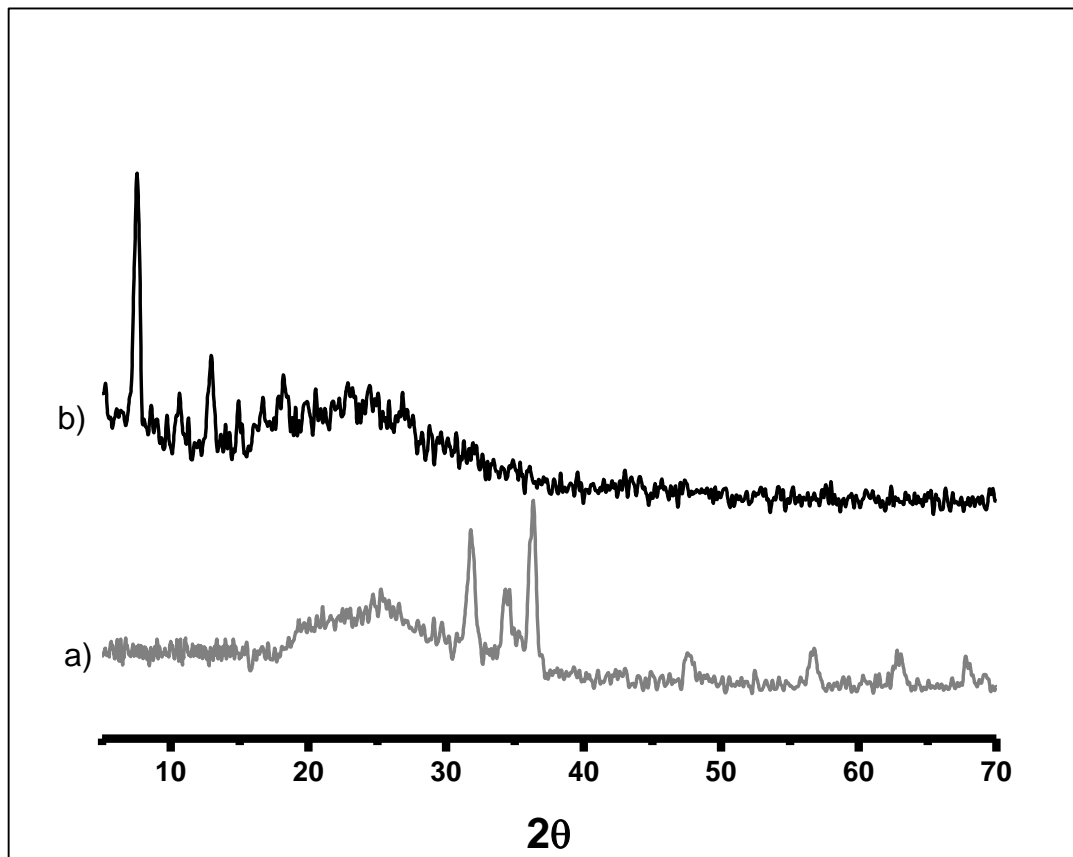


Figura 3.16. Difractogramas de rayos X (radiación $\text{CuK}\alpha$) de las muestras: **a)** Espuma de carbono recubierta con óxido de zinc (ZnO), **b)** Espuma de carbono recubierta con ZIF-8.

3.3.2. Caracterización morfológica

La morfología de las muestras sintetizadas se examinó mediante microscopía electrónica de barrido. Se utilizó para ello un instrumento Hitachi S-3400N, siendo las condiciones de trabajo las descritas en el apartado 2.2.

En la *figura 3.17.* se muestran las micrografías de la espuma de melanina-formaldehído carbonizada sin recubrir y tras su recubrimiento con ZnO .

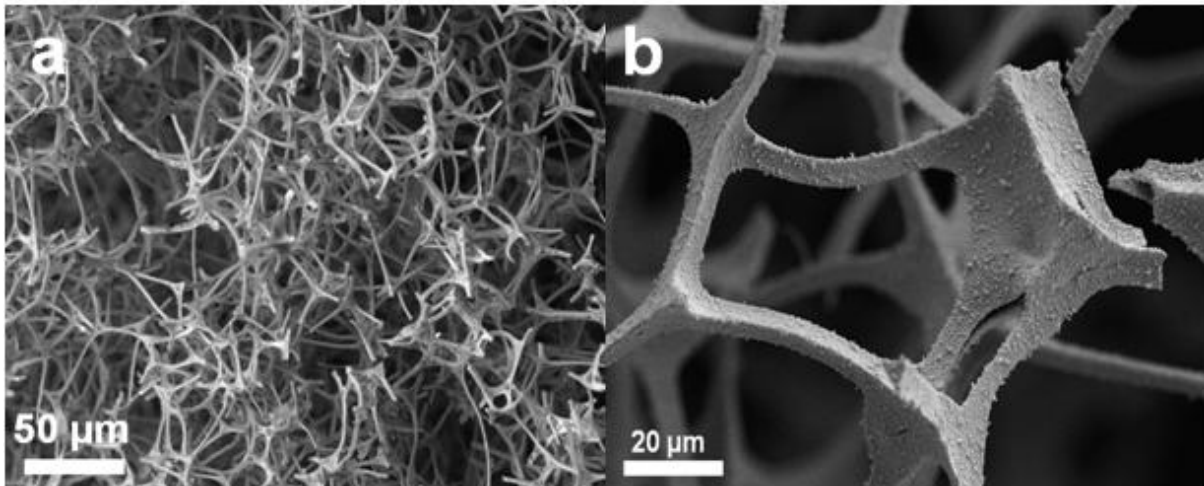


Figura 3.17. Micrografía electrónica de las muestras: **a)** Espuma de melamina-formaldehído carbonizada sin recubrir, **b)** Espuma carbonizada recubierta con óxido de zinc (ZnO).

En la *figura 3.17.a* se puede observar que la espuma carbonizada está formada por fibras entrecruzadas que quedan recubiertas de una fina capa de óxido de zinc tras aplicar el procedimiento descrito en el apartado 3.1.2. La homogeneidad del recubrimiento queda de manifiesto en la *figura 3.18*, en la que se muestra el material resultante tras calcinar la espuma recubierta con ZnO a 450 °C al aire durante 2 horas. Dicho material conserva la estructura fibrilar original a pesar de que se trata de óxido de zinc puro, dado que el carbono en presencia de oxígeno se elimina en forma de dióxido de carbono.

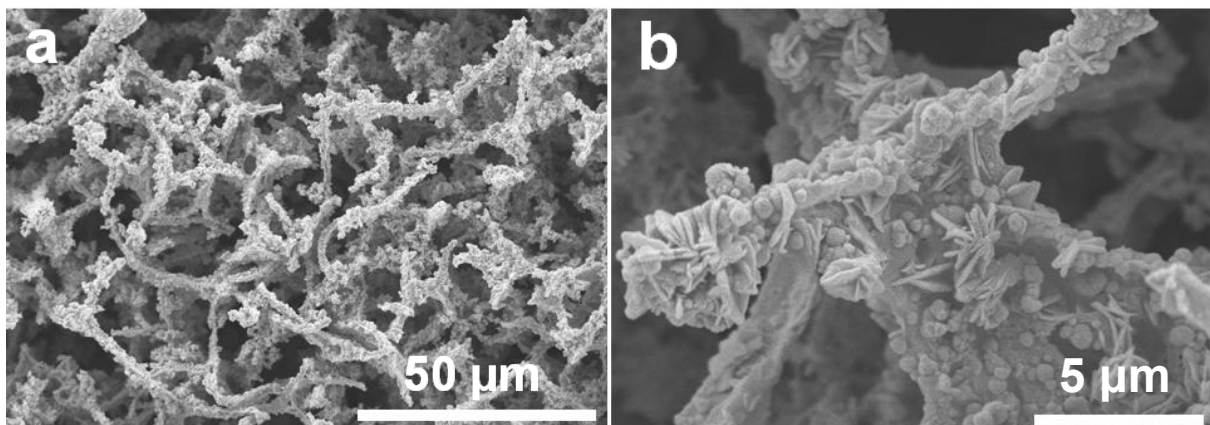


Figura 3.18. Micrografía electrónica de las muestras: **a)** Espuma calcinada en aire formada únicamente por óxido de zinc, **b)** Detalle de la espuma calcinada en la que se observan los cristales de óxido de zinc.

Tras el tratamiento de la espuma con una disolución de 2-metilimidazol se observa la transformación del óxido de zinc en cristales de ZIF-8 de aproximadamente 0.5 μm de longitud (*figura 3.19*), lo que corrobora la formación de la red metalo-orgánica ya demostrada mediante difracción de rayos X.

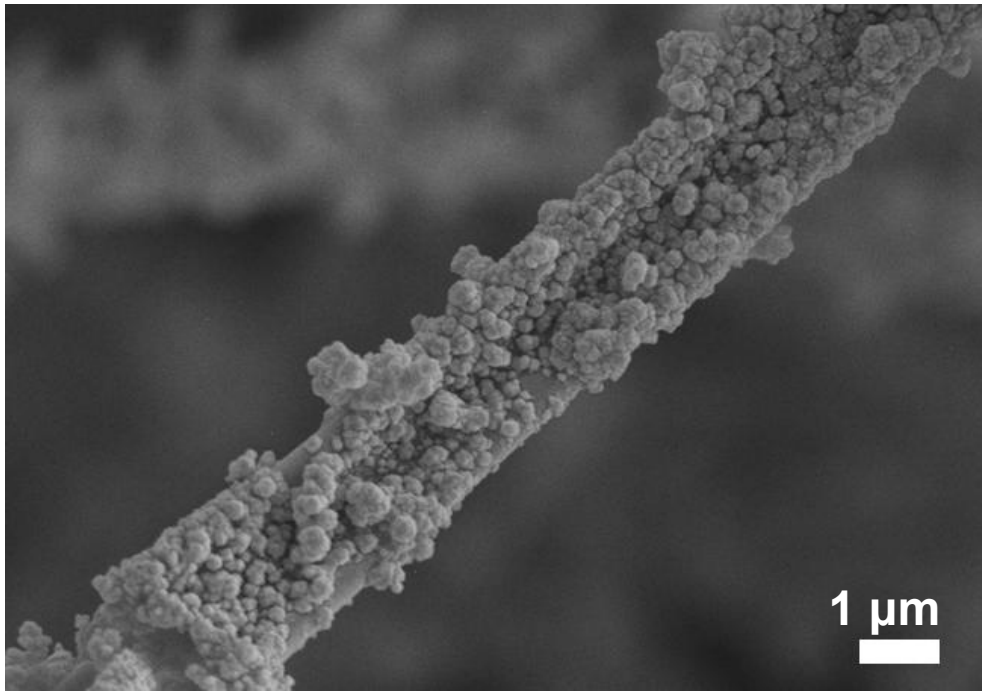


Figura 3.19. Micrografía electrónica de la espuma de melamina carbonizada recubierta de una capa de cristales de ZIF-8.

4. CONCLUSIONES

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se describe la síntesis de redes metalo-orgánicas de la familia ZIF sobre distintos soportes, así como su posterior caracterización con diferentes técnicas. De los resultados obtenidos, teniendo en cuenta los datos bibliográficos consultados, se pueden extraer las siguientes conclusiones principales:

1. Se ha puesto a punto un método de síntesis para la preparación de dos tipos de redes metalo-orgánicas del tipo ZIF sobre diferentes soportes con el propósito de obtener materiales porosos soportados para su aplicación como adsorbentes, lo que se ha demostrado mediante la caracterización del material con las adecuadas técnicas instrumentales, principalmente difracción de rayos X, microscopía electrónica, espectroscopía de dispersión de energía de rayos X, espectroscopía infrarroja y análisis termogravimétrico.
2. La caracterización cristalográfica mediante difracción de rayos X y el estudio mediante espectroscopia infrarroja han permitido determinar que la transformación de ZnO en redes metalo-orgánicas tipo ZIF se produce sólo de forma parcial cuando se utilizan como soporte las esferas de poliestireno sulfonadas, mientras que dicha transformación es prácticamente completa en el caso de usar la espuma de melamina-formaldehído carbonizada como soporte, como consecuencia de la existencia de menos problemas de difusión en este último caso.
3. El análisis termogravimétrico ha permitido estimar la cantidad de óxido de zinc incorporado al soporte, que es menor en el caso del soporte recubierto con la red metalo-orgánica debido a la pérdida de parte del mismo durante el proceso de transformación del óxido a ZIF.
4. La caracterización morfológica y mediante espectroscopia de dispersión de energía de rayos X ha demostrado que el método desarrollado permite el recubrimiento compacto y homogéneo de diferentes soportes comerciales con una fina capa de óxido de zinc en una primera etapa, y su posterior transformación a redes metalo-orgánicas mediante tratamiento solvotermal con una disolución del ligando adecuado.
5. El método desarrollado puede ser extendido fácilmente a la preparación de otras redes metalo-orgánicas soportadas, lo que constituye un resultado de gran interés de cara a la aplicación práctica de las mismas al facilitar su uso en formato de microcolumnas, entre otros.

5. BIBLIOGRAFÍA

5. BIBLIOGRAFÍA

1. James, S. L.; *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 276-288.
2. Li, H.; Eddaoudi, M.; Groy, T. L.; Yaghi, O. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571-8572.
3. Sudik, A.; Yang, J.; Halliday, D.; Wolverson, C.; *J. Phys. Chem. C.* **2008**, *112*, 4384-4390.
4. Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3-14.
5. Rosseinsky, M. J.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 15-30.
6. Rao, C. N. R.; Natarajan, S.; Vaidhyanathan, R.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1466-1496.
7. Serre, C.; Millange, F.; Surlé, S.; Férey, G.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6286-6289.
8. Tranchemontagne, D. J.; Mendoza-Cortés, J. L.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M.; *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1257-1283.
9. Clearfield, A.; *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *6*, 495-506.
10. Férey, G.; *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191-214.
11. Dybtsev, D. N.; Chun, H.; Yoon, S. H.; Kim, D.; Kim, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 32-33.
12. Guo, J. Y.; Zhang, T. L.; Zhang, J. G.; *Chin. J. Chem.* **2006**, *24*, 745-749.
13. Li, Z. X.; Zhao, J. P.; Sanudo, E. C.; Ma, H.; Pan, Z. D.; Zeng, Y. F.; Bu, X. H.; *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11601-11607.
14. Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Redondo, M. I.; Choquesillo-Lazarte, D.; López-Andrés, S.; Rodríguez Cheda, J. A.; *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 1021-1032.
15. Dinca, M.; Long, J. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11172-11176.
16. Gandara, F.; de Andres, A.; Gomez-Lor, B.; Gutierrez-Puebla, E.; Iglesias, M.; Monge, M. A.; Proserpio, D. M.; Snejko, N.; *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 378-380.
17. Jiang, H.; Xu, Q.; *Nanoporous materials: synthesis and applications*, CRC Press: New York, **2013**.
18. Czaja, A. U.; Trukhan, N.; Muller, U.; *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284-1294.
19. Rosi, N. L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D. T.; Kim, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M.; *Science* **2003**, *300*, 1127-1129.

20. Farha, O. K.; Yazaydin, A. Ö.; Eryazici, I.; Malliakas, C. D.; Hauser, B. G.; Kanatzidis, M. G.; Nguyen, S. T.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T.; *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 944-948.
21. Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M.; *Science* **2013**, *341*, 1230444 (1-12).
22. Millward, A. R.; Yaghi, O. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17998-17999.
23. Lee, J.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T.; *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450-1459.
24. Zhang, X.; Llabrés i Xamena, F. X.; Corma, A.; *J. Catal.* **2009**, *265*, 155-160.
25. Jakobsen, S.; Gianolio, D.; Wragg, D. S.; Nilsen, M. H.; Emerich, H.; Bordiga, S.; Lamberti, C.; Olsbye, U.; Tilset, M.; Lillerud, K. P.; *Phys. Rev. B. Condens. Matter Mater. Phys.* **2012**, *86*, 125429(1-11).
26. Nalaparaju, A.; Jiang, J.; *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 6925-6931.
27. Li, H.; Shi, W.; Zhao, K.; Li, H.; Bing, Y.; Cheng, P.; *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9200-9207.
28. Grimsdale, A. C.; Leok Chan, K.; Martin, R. E.; Jokisz, P. G.; Holmes, A. B.; *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 897-1091.
29. Lo, S. C.; Burn, P. L.; *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1097-1116.
30. Veinot, J. G. C.; Marks, T. J.; *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 632-643.
31. Kim, J.; Yang, S. T.; Choi, S. B.; Sim, J.; Kim, J.; Ahn, W. S.; *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3070-3076.
32. Li, M.; Dinca, M.; *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 107-111.
33. Singh, N. K.; Hardi, M.; Balema, V. P.; *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 972-974.
34. Kim, S. N.; Kim, J.; Kim, H. Y.; Cho, H. Y.; Ahn, W. S.; *Catal. Today* **2013**, *204*, 85-93.
35. Klinowski, J.; Paz, F. A. A.; Silva, P.; Rocha, J.; *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 321-330.
36. Phan, A.; Doonan, C. J.; Uribe-Romo, F. J.; Knobler, C. B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M.; *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 58-67.
37. Park, K. S.; Ni, Z.; Côté, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M.; *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *113*, 10186-10191.
38. Venna, S. R.; Carreon, M. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *132*, 76-78.

39. Eddaoudi, M.; Kim, J.; Watcher, J. B.; Chae, H. K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4368-4369.
40. Morris, W.; Leung, B.; Furukawa, H.; Yaghi, O. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11006-11008.
41. Wang, B.; Côté, A. P.; Furukawa, H.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M.; *Nature* **2008**, *453*, 207-211.
42. Bhattacharjee, S.; Jang, M.; Kwon, H.; Ahn, W.; *Catal. Surv. Asia* **2014**, *18*, 101-127.
43. Miraldam C. M.; Macias, E. E.; Zhu, M.; Ratnasamy, P.; Carreon, M. A.; *ACS Catal.* **2012**, *2*, 180-183.
44. Lu, G.; Hupp, J. T.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7832-7833.
45. Chen, E.; Yan, H.; Zhang, J.; *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5411-5413.
46. Allendorf, M. F.; Schwartzberg, A.; Stavila, V.; Talin, A. A.; *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11372-11388.
47. Li, Y. S.; Liang, F. Y.; Bux, H.; Feldhoff, A.; Yang, W. S.; Caro, J.; *Angew. Chem.* **2010**, *26*, 14636-14641.
48. Li, Y.; Liang, F.; Bux, H.; Yang, W.; Caro, J.; *J. Membr. Sci.* **2010**, *354*, 48-54.
49. Van den Bergh, J.; Gücüyener, C.; Pidko, E. A.; Hensen, E. J. M.; Gascon, J.; Kapteijn, F.; *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8832-8840.
50. Shah, M.; Kwon, H. T.; Tran, V.; Sachdeva, S.; Jeong, H. K.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *165*, 63-69.
51. Fairen-Jimenez, D.; Moggach, S. A.; Wharmby, M. T.; Wright, P. A.; Parsons, S.; Düren, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8900-8902.
52. Kesraoui-Ouki, S.; Cheeseman, C. R.; Perry, R.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2004**, *59*, 121-126.
53. Ma, Y.; Tong, W.; Zhou, H.; Suib, S. L.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *37*, 243-252.
54. Li, Y.; Yu, J.; *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7268-7316.
55. Davis, M. E.; *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 239-245.
56. Weckhuysen, B. M.; Yu, J.; *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7022-7024.
57. Tsai, W. T.; Hsien, K. J.; Yang, J. M.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *275*, 428-433.
58. Pines, H.; Haag, W. O.; *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2471-2483.

59. Johnson, G. E.; Mitric, R.; Tyo, E. C.; Bonacic-Koutecký, V.; Castleman Jr., A. W.; *J. Am. Chem Soc.* **2008**, *130*, 13912-13920.
60. Liu, J.; Chen, L.; Cui, H.; Zhang, J.; Zhang, L.; Su, C. Y.; *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6011-6061.
61. Chughtai, A. H.; Ahmad, N.; Younus, H. A.; Laypkov, A.; Verpoort, F.; *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6804-6849.
62. Areán, C. O.; Chavan, S.; Cabello, C. P.; Garrone, E.; Palomino, G. T.; *ChemPhysChem.* **2010**, *11*, 3237-3242.
63. Cabello, C. P.; Rumori, P.; Palomino, G. T.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *190*, 234-239.
64. Song, Q.; Nataraj, S. K.; Roussenova, M. V.; Tan, J. C.; Hughues, D. J.; Li, W.; Bourgoïn, P.; Alam, M. A.; Cheetham, A. K.; Al-Muhtaseb, S. A.; Sivaniah, E.; *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8359-8369.
65. Lin, L.; Zhang, T.; Liu, H.; Qiu, J.; Zhang, X.; *Nanoscale*, **2015**, *7*, 7615-7623.
66. Liu, C.; Yan, B.; *Photochem. Photobiol. Sci.* **2015**, *14*, 1644-1650.
67. Mu, L.; Liu, B.; Liu, H.; Yang, Y.; Sun, C.; Chen, G.; *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 12246-12252.
68. Falcaro, P.; Ricco, R.; Doherty, C. M.; Liang, K.; Hill, A. J.; Styles, M. J.; *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5513-5560.
69. Shekhah, O.; Wang, H.; Kowarik, S.; Schreiber, F.; Paulus, M.; Tolan, M.; Stememann, C.; Evers, F.; Zacher, D.; Fischer, R. A.; Wöll, C.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15118-15119.
70. Wu, Y.-N.; Li, F.; Xu, Y.; Zhu, W.; Tao, C.-A.; Cui, J.; Li, G.; *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10094-10096.
71. Li, A.-L.; Ke, F.; Qiu, L.-G.; Jiang, X.; Wang, Y.-M.; Tiau, X.-Y.; *CrystEngCommun.* **2013**, *15*, 3554-3559.
72. Reboul, J.; Furukawa, S.; Horike, N.; Tsotsalas, M.; Hirai, K.; Uehara, H.; Kondo, M.; Louvain, N.; Sakata, O.; Kitagawa, S.; *Nature Mater.* **2012**, *11*, 717-723.
73. Yue, Y.; Qiao, Z.-A.; Li, X.; Binder, A. J.; Formo, E.; Pan, Z.; Tian, C.; Bi, Z.; Dai, S.; *Cryst. Growth. Des.* **2013**, *13*, 1002-1005.

74. Stassen, I.; Camapgnol, N.; Fransaer, J.; Vereecken, P.; De Vos, D.; Ameloot, R.; *CrystEngComm*. **2013**, *15*, 9308-9311.
75. Zhang, G.; Hou, S.; Zhang, H.; Zeng, W.; Yan, F.; Li, C. C.; Duan, H.; *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2400-2405.
76. Klug, H. P.; Alexander, L. E.; *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, Wiley: New York, **1974**.
77. Azároff, L. V.; Buerger, M. J.; *The Powder Method in X-ray Crystallography*, McGraw Hill: New York, **1958**.
78. Nixon, W. C.; *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. B.* **1971**, *261*, 45-50.
79. Deng, Z.; Chen, M.; Gu, G.; Wu, L.; *J. Phys. Chem. B.* **2008**, *112*, 16-22.
80. Meckler, S. M.; Li, C.; Queen, W. L.; Williams, T. E.; Long, J. R.; Buonsanti, R.; Milliron, D. J.; Helms, B. A.; *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 7673-7679.
81. Liu, Y.; Pan, J. H.; Wang, N.; Steinbach, F.; Liu, X.; Caro, J.; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3071-3075.
82. Zhu, L.; Tan, C. F.; Gao, M.; Ho, G. W.; *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 7713-7719.
83. Lewis, D. W.; Ruiz-Salvador, A. R.; Gomez, A.; Rodriguez-Albelo, L. M.; Coudert, F.-X.; Slater, B.; Cheetham, A. K.; Mellot-Draznieks, C.; *CrystEngComm*, **2009**, *11*, 2272-2276.
84. Khaletskaya, K.; Turner, S.; Tu, M.; Wannapaiboon, S.; Schneeman, A.; Meyer, R.; Ludwig, A.; Van Tendeloo, G.; Fischer, R. A.; *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 4804-4811.
85. Maya, F.; Cabello, C. P.; Clavijo, S.; Estela, J. E.; Cerdà, V.; Palomino, G. T.; *RSC Adv.* **2015**, *5*, 28203-28210.
86. Zhan, W.-W.; Kuang, Q.; Zhou, J.-Z.; Kong, X.-J.; Xie, Z.-X.; Zheng, L.-S.; *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1926-1933.
87. Brown, A. J.; Brunelli, N. A.; Enm, K.; Rashidi, F.; Johnson, J. R.; Koros, W. J.; Jones, C. W.; Nair, S.; *Science*, **2014**, *345*, 72-75.
88. Wang, X.; Chen, J.; Fang, M.; Wang, T.; Yu, L.; Li, J.; *Sep. Purif. Technol.* **2016**, *163*, 39-47.
89. Go, Y.; Lee, J. H.; Shamsudin, L. K.; Kim, J.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 10366-10373.

6. ANEXO

6. ANEXO

Parte de la investigación descrita en esta Memoria ha dado como resultado una publicación científica, de la que se adjunta copia:

Solid-Phase Extraction

Metal Oxide Assisted Preparation of Core–Shell Beads with Dense Metal–Organic Framework Coatings for the Enhanced Extraction of Organic Pollutants

Mateo del Rio,^[a] Carlos Palomino Cabello,^[a] Veronica Gonzalez,^[a] Fernando Maya,^[a] Jose B. Parra,^[b] Victor Cerdà,^[a] and Gemma Turnes Palomino^{*[a]}

Abstract: Dense and homogeneous metal–organic framework (MOF) coatings on functional bead surfaces are easily prepared by using intermediate sacrificial metal oxide coatings containing the metal precursor of the MOF. Polystyrene (PS) beads are coated with a ZnO layer to give ZnO@PS core–shell beads. The ZnO@PS beads are reactive in the presence of 2-methylimidazole to transform part of the ZnO coating into a porous zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) external shell positioned above the internal ZnO precursor shell. The obtained ZIF-8@ZnO@PS beads can be easily packed in column format for flow-through applications, such as the solid-phase extraction of trace priority-listed environmental pollutants. The prepared material shows an excellent permeance to flow when packed as a column to give high

enrichment factors, facile regeneration, and excellent reusability for the extraction of the pollutant bisphenol A. It also shows an outstanding performance for the simultaneous enrichment of mixtures of endocrine disrupting chemicals (bisphenol A, 4-*tert*-octylphenol and 4-*n*-nonylphenol), facilitating their analysis when present at very low levels ($< 1 \mu\text{g L}^{-1}$) in drinking waters. For the extraction of the pollutant bisphenol A, the prepared ZIF-8@ZnO@PS beads also show a superior extraction and preconcentration capacity to that of the PS beads used as precursors and the composite materials obtained by the direct growth of ZIF-8 on the surface of the PS beads in the absence of metal oxide intermediate coatings.

Introduction

Metal–organic frameworks (MOFs), obtained by joining metal cations or clusters with organic linkers, are a class of porous coordination polymers with promising applications.^[1,2] However, the inherent morphology of MOFs, typically composed of particles or crystals with an irregular size distribution and non-spherical shape, hinders their use for many flow-through applications. This kind of application is often based on the packing of spherical beads, which is difficult to implement when packing particles with irregular sizes and shapes. Several strategies towards MOF engineering to enable liquid-phase extraction and separation applications have been developed, including the preparation of core–shell particles^[3–7] or porous monoliths,^[8–11] in which the MOF is positioned on the active surface of the material, or even the direct synthesis of ZIF-8 mono-

liths.^[12] Typical approaches for MOF positioning^[13] are based on in situ MOF growth on functional surfaces,^[14] or alternatively the layer-by-layer assembly of MOFs,^[15–17] which can be easily automated to expedite the procedure.^[18,19]

One of the emerging applications of MOFs is their use as sorbents for solid-phase extraction (SPE).^[20,21] SPE is a widely used sample preparation approach in the analytical laboratory, which enables the efficient separation of target analytes from interference present in the matrix of the sample and their simultaneous preconcentration, facilitating their detection when present at very low levels. Among the different types of SPE, reversed-phase SPE is one of the most widely employed and it is based on the use of a hydrophobic sorbent, which is able to retain analytes of medium to low polarity present in an aqueous medium. After extraction, the analytes need to be efficiently eluted from the sorbent by using an appropriate solvent.

Among MOFs, the zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8),^[22–24] obtained by linking zinc atoms through 2-methylimidazole ligands, shows promising features as a sorbent for reversed-phase SPE^[25–29] because of its hydrophobicity and water stability due to the stronger basicity of the 2-methylimidazole organic linker, in comparison with carboxylate-based linkers, which leads to stronger metal–ligand bonds when it is coordinated to zinc(II). However, the lack of ZIF-8 particles with suitable

[a] M. del Rio, Dr. C. Palomino Cabello, V. Gonzalez, Dr. F. Maya, Dr. V. Cerdà, Dr. G. Turnes Palomino
Department of Chemistry, University of the Balearic Islands
Cra. de Valldemossa, km 7.5, 07122 Palma de Mallorca (Spain)
E-mail: g.turnes@uib.es

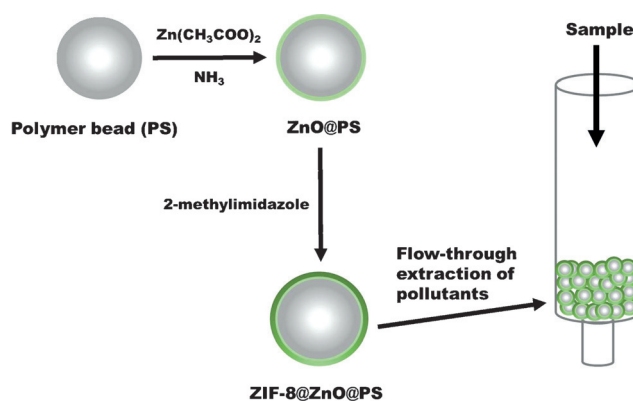
[b] Dr. J. B. Parra
Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC
P.O. 73, 33080 Oviedo (Spain)

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201601329>.

ble morphology currently makes the direct use of ZIF-8 crystals as beads for the preparation of packed beds for SPE difficult.

Although there has been much progress in making MOF coatings on different supports, much less literature exists on the preparation of MOF coatings on spherical supports.^[3–7] Direct in situ MOF synthesis based on nucleation and growth from soluble metal salt precursors is difficult to adapt to the preparation of MOF-based hybrid materials due to poor bonding to the substrates, poor stability, and lack of control on the spatial localization and size of MOF particles during the crystallization process. Recently, an approach based on the sequential deposition of a metal oxide precursor followed by the partial or total conversion of the precursor into the desired MOF emerged as a potential way to position MOFs.^[30–38] Metal oxides are first anchored to the substrate directly from chemical vapor deposition or solution-based growth methods. The conversion of the precursor metal oxide is performed in solution in the presence of the desired organic linker. Alternatively, the organic linker can be supplied in the vapor phase to achieve the complete chemical vapor deposition of MOFs.^[39] The MOF crystals grow by using the previous metal oxide layer as the metal source and anchoring substrate to overcome the lack of control over the spatial localization of MOF crystals during the crystallization process, which is one of the main bottlenecks of other approaches. The metal oxide conversion approach has already been studied for the modification of flat surfaces^[34] and membranes.^[35] However, to the best of our knowledge, the metal oxide conversion approach has not yet been explored for the preparation of MOF coatings to create core-shell structures on spherical supports. The use of metal oxide conversion would be an interesting strategy to obtain beads of appropriate size and shape with dense MOF shells, which could be easily packed into a column format, enabling liquid-phase flow-through applications, such as SPE. Additionally, by using this approach, the growth of ZIF-8 would be localized on the surface of the beads, which would avoid additional washing steps to eliminate free, small ZIF-8 crystals that are formed as side products in the case of the direct growth of ZIF-8 from precursors in solution.

Herein, we report the first example of the application of the metal oxide conversion approach for positioning MOFs on functional polystyrene (PS) beads, enabling the facile preparation of core-shell spheres with dense MOF coatings. As a proof of concept, we have studied the conversion of ZnO to ZIF-8. Partial ZnO transformation leads to beads with an external ZIF-8 shell, a PS core, and an intermediate shell of residual ZnO, which enables strong external ZIF-8@ZnO and inner ZnO@PS attachments to give a robust and efficient ZIF-8@ZnO@PS material for packed-column applications (Scheme 1). To study the potential applicability of the developed material, we have implemented it as a sorbent for the SPE of the priority toxic water pollutant bisphenol A, as well as the simultaneous extraction of bisphenol A and two additional endocrine disrupting phenols (4-*tert*-octylphenol and 4-*n*-nonylphenol) to facilitate their quantification by means of HPLC.



Scheme 1. Schematic representation of the preparation of ZIF-8@ZnO@PS beads and their packing in cartridge format for their subsequent use as sorbents for SPE.

Results and Discussion

Synthesis and characterization of ZIF-8@ZnO@PS beads

The core double-shell material is obtained by a two-step process (Scheme 1) based on the coating of commercially available PS beads with a homogeneous ZnO film (ZnO@PS), followed by the conversion of this coating into ZIF crystals by reaction with 2-methylimidazole (ZIF-8@ZnO@PS).

The ZnO precursor coating was prepared by the reaction of zinc acetate and ammonia in the presence of sulfonated PS beads. Figure 1 a and b shows SEM micrographs of the spheres before and after the reaction with ZnO, respectively. After the reaction, the surface of the beads is completely covered with a uniform ZnO film, with no visible cracks or defects (Figure 1 b), of about 0.7 μm of thickness, as observed in Figure 1 c and d for cross sections of a PS bead before and after coating with ZnO, respectively. A SEM micrograph at higher magnification (Figure 1 e) corroborates the homogeneity of the metal oxide coating of the PS beads, which is composed of randomly oriented ZnO nanocrystals. The presence of zinc on the coated spheres was demonstrated by EDS. The EDS spectrum of the ZnO@PS beads shows an intense zinc band (Figure 1 g), whereas no zinc is detected in the original polymer beads. Elemental EDS mapping (Figure 1 f) also shows the homogeneous distribution of zinc on the beads, which corroborates the uniform deposition of ZnO on the surface. The XRD pattern of untreated PS beads does not exhibit any appreciable diffraction peak (Figure 1 h), which indicates the absence of crystalline order within the original bead support. In the case of the ZnO-coated spheres, the corresponding diffractogram (Figure 1 h) shows several XRD lines, which are assigned to wurtzite-type ZnO (JCPDS no. 36-1451), demonstrating that the film is composed of ZnO crystals possibly embedded in or associated with an amorphous zinc oxide matrix.

ZnO coatings deposited on the PS spheres were used as a sacrificial template to release Zn^{2+} ions necessary for the growth of the ZIF-8 crystals on the surface of the beads. The transformation of ZnO into ZIF-8 was carried out by immersion of the ZnO@PS beads in a solution of 2-methylimidazole in methanol, in the absence of any additional metal source, and

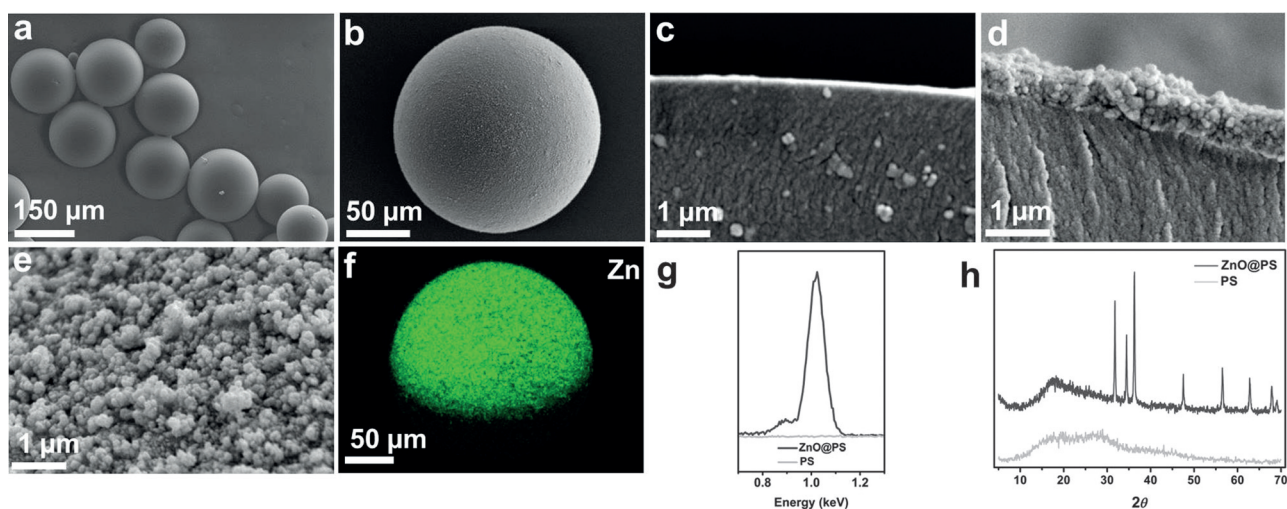


Figure 1. Representative SEM images of a) PS beads and b) a ZnO@PS bead. Cross-sectional SEM images of c) PS and d) ZnO@PS beads. e) A detailed SEM image of the surface of a ZnO@PS bead. f) Zn energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) mapping of a ZnO@PS bead. g) EDS spectra (showing the Zn $L\alpha$ peak at 1.012 keV) and h) XRD patterns of the PS and ZnO@PS beads.

heating in an oven at 353 K for 24 h. Figure 2 shows the X-ray diffractogram of the obtained material, which matches well with the simulated pattern of bulk ZIF-8 obtained from the crystallographic data reported by Lewis et al.^[40] The additional diffraction peaks present in the high-angle range ($2\theta = 30\text{--}40$) are from the remaining ZnO coating, which indicates that the transformation of ZnO into ZIF-8 is partial giving a final ZIF-8@ZnO@PS core double-shell material. The transformation of the ZnO coating into ZIF-8 was also studied by FTIR spectroscopy (Figure S1 in the Supporting Information). The FTIR spectrum of the ZIF-8@ZnO@PS hybrid material shows bands at $\tilde{\nu} = 1590\text{ cm}^{-1}$ (C=N stretch) and $\tilde{\nu} = 1143$ and 994 cm^{-1} (C–N stretch) associated with vibrations of the imidazole units in the ZIF-8 framework, as well as remaining bands from the ZnO@PS precursor; this corroborates the partial conversion of ZnO under the experimental conditions applied.

The growth process of ZIF-8 depends on two factors: the release rate or dissolution of Zn^{2+} ions from the ZnO coating and the coordination–precipitation rate with 2-methylimidazole.^[31]

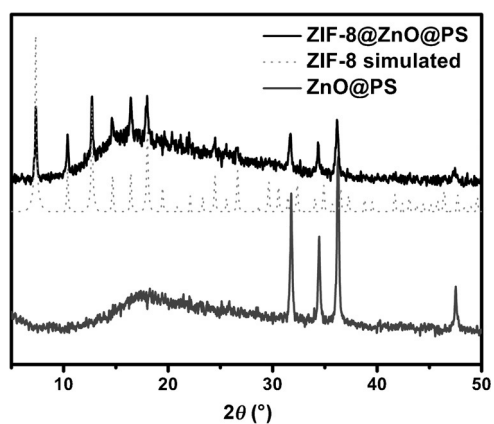


Figure 2. XRD patterns showing the conversion of the ZnO@PS beads into ZIF-8@ZnO@PS beads.

they are both influenced by the solvent, reaction temperature, and time. The organic linker acts as an etching agent to dissolve the ZnO coating to release Zn^{2+} ions and simultaneously as a ligand for the coordination of Zn^{2+} ions to grow the ZIF-8 coating. We studied the effect of the reaction time on the conversion of the ZnO coating into ZIF-8, and no improvement to the degree of transformation of the coating was measured by increasing the reaction time from 24 to 48 h, according to the relative intensities between the diffraction peaks corresponding to the two different phases (Figure S2 in the Supporting Information). The effect of temperature (increasing from 80 to 120 °C) also did not lead to a further improvement, which suggests that the growth of the ZIF-8 film probably stops due to diffusion limitations.^[31,41]

Figure 3a and b shows typical SEM micrographs at different magnifications of the prepared ZIF-8@ZnO@PS spheres. A SEM micrograph at a higher magnification (Figure 3c) shows that an intergrown and uniform layer composed of small-sized ZIF-8 crystals was formed on the surface of the support. It is worth noting that the ZIF-8 shell is very compact and no freestanding ZIF-8 nanoparticles were observed; this confirmed that the growth of the MOF was restricted to the surface of the zinc oxide layer. As observed in Figure 3d, in which a detailed cross-sectional SEM image of the ZIF-8@ZnO@PS beads is shown, after partial conversion of the ZnO coating into ZIF-8, the total thickness of the bead coating increased up to around 1.50 μm , probably due to the more porous and less dense structure of the MOF than the ZnO precursor.

Elemental EDS carbon maps provided additional insight into the uniform growth of both the ZnO and ZIF-8 coatings. The intense carbon signal present in the EDS map of the starting PS-based beads (Figure 3e) vanishes after their coating with ZnO (Figure 3f). After partial conversion of ZnO into ZIF-8, the carbon signal recovers its intensity due to carbon present in 2-methylimidazole incorporated into the bead support (Figure 3g); thus demonstrating that the developed method

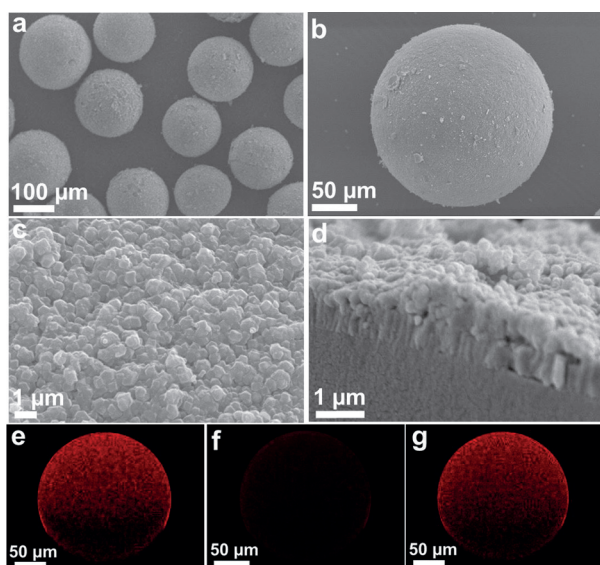


Figure 3. a)–c) SEM images showing the morphology of the ZIF-8@ZnO@PS beads. d) Cross-sectional SEM image of a ZIF-8@ZnO@PS bead. EDS carbon maps of e) PS, f) ZnO@PS, and g) ZIF-8@ZnO@PS beads.

allows the uniform coating of commercial beads with a ZnO film in the first step and its homogeneous transformation into ZIF-8 after treatment with 2-methylimidazole.

The Zn content in the prepared materials was quantified by thermogravimetric analysis (TGA) of the polymeric support in air before and after coating with ZnO and after partial conversion into ZIF-8 (Figure S3 in the Supporting Information). The first weight loss, below 100 °C, is attributed to the removal of water from the support, whereas the next gradual weight loss, between 250 and 600 °C, is attributed to combustion of the PS support and 2-methylimidazole present in the case of ZIF-8@ZnO@PS beads. The total combustion of the PS support is achieved when heating above 500 °C. In the case of the coated spheres, residual weight values of 15 and 9% were measured for the ZnO@PS and ZIF-8@ZnO@PS materials, respectively; these values are attributed to the presence of residual ZnO as a result of combustion of the MOF. The decrease in the residual weight percentage after the partial conversion of ZnO@PS into ZIF-8@ZnO@PS is probably due to the loss of Zn²⁺ in the reaction medium when the dissolution–precipitation equilibrium is accomplished to convert the ZnO coating into a ZIF-8 coating.

The incorporation of porous ZIF-8 on the surface of the beads was also evidenced by an increase in the surface area of the final ZIF-8@ZnO@PS hybrid material. The nitrogen uptake isotherms at 77 K for the original PS, ZnO@PS, and ZIF-8@ZnO@PS beads are shown in Figure 4. The starting PS beads were nonporous and their surface area was only 5 m²g⁻¹. After being coated with the ZnO layer, the surface area of the ZnO@PS material did not increase (≤ 1 m²g⁻¹) and is even lower than the surface area of the starting PS beads. The nitrogen adsorption isotherm of the material obtained after treatment of ZnO@PS with 2-methylimidazole exhibits a reversible type I isotherm as pure ZIF-8 with a steep rise at a relative pressure below 0.1; this is indicative of the presence of micro-

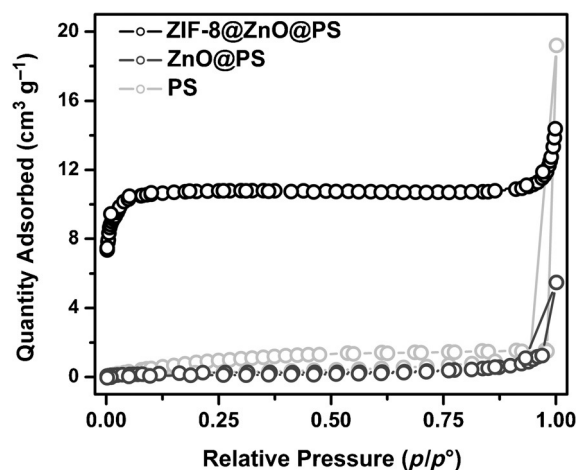


Figure 4. Nitrogen adsorption–desorption isotherms of the PS, ZnO@PS, and ZIF-8@ZnO@PS beads.

pores. The BET surface area was 47 m²g⁻¹; a significantly higher value than that of the ZnO@PS precursor material (≤ 1 m²g⁻¹). However, the overall surface area value for the final material is not comparable with the surface area values of ZIF-8 microcrystals, which typically exceed 1000 m²g⁻¹. The low surface area value obtained in this case is due to the small ZIF-8 shell/ZnO@PS ratio in the final material because of the large diameter of the spheres used as a support. The use of PS beads with a large diameter (100–150 μm) is necessary for low-pressure column extraction to avoid overpressures for flow-through applications. In fact, when a sample is flowing through the beads arranged in a column format, the active area for extraction is just the surface of the beads in the interstitial voids between them and so a thin-layer coating is not only enough, but also preferable for this kind of application. Therefore, the developed ZIF-8@ZnO@PS hybrid material has a suitable shape and size to be easily packed; this facilitates the development of column format applications with supported ZIF-8 microcrystals with no apparent back pressures.

SPE of bisphenol A from water

To prove the applicability of the prepared ZIF-8@ZnO@PS beads, we studied the potential of this material to extract low levels of the pollutant bisphenol A from water. Bisphenol A is a chemical intermediate in the synthesis of polycarbonate and epoxy resins, unsaturated polyester–styrene resins, and flame-retardants, and it is a known endocrine disrupting chemical (EDC) due to its estrogenicity. Bisphenol A is inevitably leached from plastic products when these are decomposed, entering into the water environment, and has been identified as a severe form of water pollution.^[42]

Figure 5 shows the effect of the sample volume on the pre-concentration of bisphenol A present at a concentration of 5 mg L⁻¹ in water. The measured absorbance of bisphenol A after elution with acetonitrile (2 mL) increased with increasing sample volume, which demonstrates that, under these experimental conditions, the pre-concentration of bisphenol A was

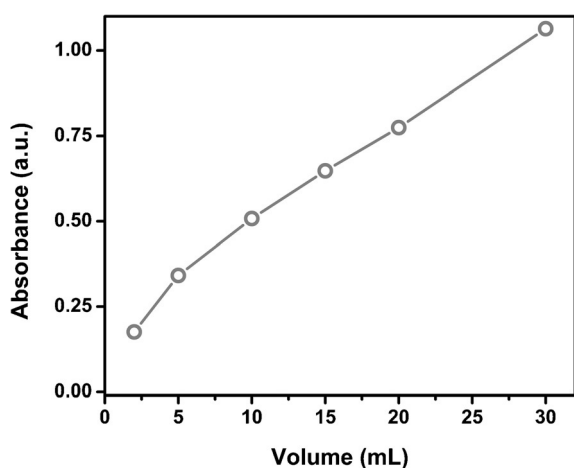


Figure 5. Effect of the sample volume on the preconcentration of bisphenol A by using the ZIF-8@ZnO@PS beads. Concentration of bisphenol A: 5 mg L⁻¹.

linear for a sample volume of up to at least 30 mL, with no apparent bisphenol A breakthrough.

The extraction performance of the ZIF-8@ZnO@PS material was compared with the original PS beads and the intermediate ZnO@PS beads (Figure 6). The developed ZIF-8@ZnO@PS material showed a superior extraction efficiency for bisphenol A than its precursors. The absorbances measured for the extraction of a 5 mg L⁻¹ solution of bisphenol A (30 mL) increased remarkably when using the ZIF-8@ZnO@PS beads; extraction was 35 and 50 times higher than that with the PS or ZnO@PS beads, respectively.

In SPE procedures, equilibrium conditions are not reached and the sorbent is not usually saturated with the analyte, since this preconcentration technique is used to enrich very low levels of toxic pollutants to enable their detection. However, to further evaluate the extractive potential of the prepared ZIF-8@ZnO@PS, an adsorption isotherm for bisphenol A was also

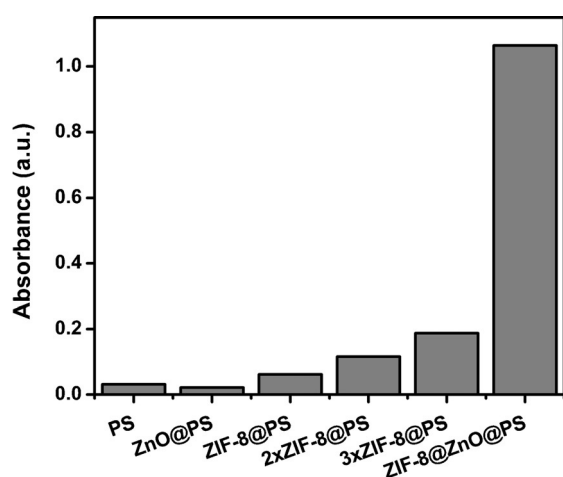


Figure 6. Comparison of the extraction performance for bisphenol A of the PS beads, the ZIF-8@ZnO@PS beads prepared by using the metal oxide conversion approach, and ZIF-8@PS beads prepared by direct growth of ZIF-8 on the surface of the support with both Zn²⁺ and 2-methylimidazole precursors in solution.^[3]

recorded (Figure S4 in the Supporting Information); this gave an extraction capacity of 20 mg g⁻¹ bisphenol A that greatly exceeded the amounts of bisphenol A extracted with the ZnO@PS or PS beads, which were almost negligible.

These results demonstrate that the coating of the beads with the MOF remarkably improves their extraction performance, which enables the detection of bisphenol A at much lower levels than in the case of using unmodified polymer beads. The significant increase in the uptake of bisphenol A is attributed to an increment of the adsorption affinity of the beads to bisphenol A (result of hydrophobic–hydrophobic and π – π interactions between the analyte and the MOF shell surface) after coating them with the hydrophobic ZIF-8 MOF.

One of the most common ways to prepare MOF composites is the direct growth of the MOF on the support from solution-phase precursors.^[3–5] For the sake of comparison, hybrid ZIF-8@PS beads were prepared by the direct synthesis of ZIF-8 from a solution of Zn²⁺ and 2-methylimidazole in the presence of PS beads by following a procedure previously reported,^[3] and their bisphenol A extraction performance was measured. The corresponding results are shown in Figure 6. In comparison with the beads obtained by direct growth of ZIF-8 on the support (ZIF-8@PS), the developed ZIF-8@ZnO@PS beads showed a much higher extraction capacity of bisphenol A. The preconcentration factor was 17-fold higher in the case of ZIF-8@ZnO@PS beads with respect to that of the directly grown ZIF-8@PS beads. The direct ZIF-8 growth cycle was repeated two (2×ZIF-8@PS) and three (3×ZIF-8@PS) times to increase the amount of ZIF-8 on the PS beads and to study the effect on the extraction capacity. The performance for the extraction of bisphenol A increased with an increasing number of ZIF-8 cycles. However, the performance with an intermediate coating of ZnO to position the ZIF-8 coating on the PS support still showed the best extraction performance, since, under analogous experimental conditions, the extraction of bisphenol A was sixfold more efficient with the developed ZIF-8@ZnO@PS beads than with the 3×ZIF-8@PS support. The higher performance of the ZIF-8@ZnO@PS material is attributed to the formation of a homogeneous and dense ZIF-8 coating in a single preparation cycle based on the dissolution–precipitation reaction of the already immobilized ZnO with 2-methylimidazole present in solution. Accordingly, although EDS analysis (Figure S5 in the Supporting Information) detected the presence of Zn on all of the ZIF-8 coated beads, as well as an increment of the concentration of this element and a concomitant decrease of the S signal from the sulfonic acid functionalized support with the number of ZIF-8 growth cycles in the case of ZIF-8@PS beads, the Zn loading and the Zn/S ratio was always lower in the case of materials prepared by direct growth of the MOF on the support from solution-phase precursors with respect to those obtained by using previously prepared zinc oxide coated spheres as sacrificial templates.

The reusability of an adsorbent is a crucial factor from the practical application point of view. To ensure the regenerability and reusability of the prepared materials, the bisphenol A extraction was repeated 10 consecutive times (Figure 7). Between consecutive extractions, the column was regenerated by wash-

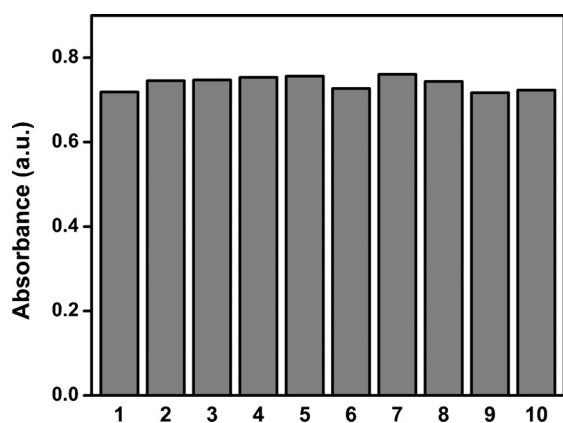


Figure 7. Regenerability of the sorbent for 10 consecutive extractions of bisphenol A with the ZIF-8@ZnO@PS beads. Bisphenol A concentration: 5 mg L^{-1} ; sample volume: 20 mL.

ing with acetonitrile ($3 \times 1 \text{ mL}$), followed by water ($2 \times 5 \text{ mL}$). The relative error in the measured absorbances was 2.2%; this shows the high reproducibility of the SPE procedure and the excellent reusability of the materials prepared for the extraction of bisphenol A.

Simultaneous preconcentration of mixtures of trace levels of endocrine disrupting micropollutants

The proposed ZIF-8@ZnO@PS support showed a promising performance for the extraction of the moderately polar pollutant bisphenol A. However, in real water samples, multiple pollutants can coexist at very low concentrations. For example, apart from bisphenol A, products in the form of alkylphenols from the degradation of alkylphenolpolyethoxylates, which are widely used as nonionic surfactants in industry and for household applications,^[43,44] have also been classified as endocrine disrupting compounds. Among them, 4-*tert*-octylphenol and 4-*n*-nonylphenol are listed as priority pollutants in the Water Framework Directive.^[45] To gain a deeper insight into the applicability of the prepared materials for the extraction and preconcentration of water pollutants, a large volume (100 mL) of a tap water sample doped with traces of the three pollutants ($1 \mu\text{g L}^{-1}$ each) was preconcentrated through the ZIF-8@ZnO@PS column. An example of a chromatogram is shown in Figure 8, in which the three pollutants can be satisfactorily quantified by the intense signals obtained. The enrichment factors of the pollutants at trace levels are excellent, giving enrichment factors of 180, 280, and 420 for bisphenol A, 4-*tert*-octylphenol, and 4-*n*-nonylphenol, respectively. According to the obtained results, the extraction performance of the ZIF-8@ZnO@PS is higher for the more hydrophobic phenols. In Figure 8, the chromatogram of the tap water sample containing $1 \mu\text{g L}^{-1}$ of each pollutant preconcentrated through the ZIF-8@ZnO@PS column is compared with the direct injection of the sample after doping with $100 \mu\text{g L}^{-1}$ of each pollutant to make the analyte signal visible without preconcentration. In agreement with the obtained enrichment factors, the intensity of the signals measured after preconcentration with the proposed ZIF-8@ZnO@PS material are still higher than those of

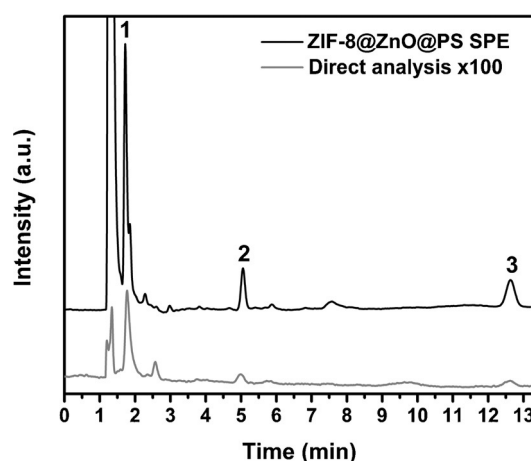


Figure 8. Chromatogram of a tap water sample containing $1 \mu\text{g L}^{-1}$ of bisphenol A (1), 4-*tert*-octylphenol (2) and 4-*n*-nonylphenol (3) preconcentrated through the ZIF-8@ZnO@PS column. The direct injection of the sample after doping with $100 \mu\text{g L}^{-1}$ of each pollutant to make the analyte signal visible is also shown for comparison purposes.

the direct injection of a sample with a 100-fold higher concentration of pollutants.

Conclusion

We have developed a simple method to position small zeolitic imidazolate framework crystals on the surface of spherical supports by using intermediate ZnO coatings, which act as sacrificial templates to provide Zn^{2+} ions necessary for the growth of ZIF-8 crystals and allowing the control of their growth and anchoring on the support. The developed core double-shell material combines the good column packing properties of commercial PS beads, which are easily and efficiently packed in column format with no apparent back pressure, with the separation ability of MOFs; this facilitates the use of porous ZIF-8 crystals as stationary phases in separation and preconcentration columns. The ZIF-8@ZnO@PS beads show a high extraction capacity and excellent reusability for the enrichment of low levels of toxic endocrine disrupting pollutants; their extraction performance is much better than that of the PS and ZnO@PS beads precursors and also that of composite materials obtained by direct growth of ZIF-8 on the surface of the PS beads. The developed coating approach can be extended to the preparation of other ZIF coatings on ZnO@PS beads, as well as the immobilization of other MOFs from other metallic or metallic oxide precursors, and the as-obtained MOF-coated beads can also be applied for the extraction of other toxic pollutants of moderate polarity to enable their preconcentration and further detection and quantification by means of the appropriate detection techniques.

Experimental Section

Chemicals

Zinc acetate dihydrate (98%), ammonia solution (Scharlau, 32%), ethanol (99.5%), methanol (99.8%), acetonitrile (99.9%), 2-methyl-

midazole (99%), bisphenol A, 4-*tert*-octylphenol, and 4-*n*-nonylphenol were obtained from commercial sources and used as received. As the starting spherical support, DOWEX® 50W8 beads (sulfonic acid functional group, hydrogen form, 100–200 mesh) were used.

Preparation of ZnO@PS beads

The ZnO@PS beads were prepared by following a similar procedure to that described by Wu et al.,^[46] in which PS spheres (0.3 g) were added to a 0.054 M solution (37.5 mL) of Zn(CH₃COO)₂·2H₂O in ethanol and stirred at 60 °C for 90 min. A 0.2 M solution (37.5 mL) of NH₃ in ethanol was dropwise to this suspension, and the mixture was stirred at 60 °C for 180 min to facilitate the formation of a uniform ZnO layer on the surface of the spheres. The as-prepared ZnO@PS spheres were decanted and washed with ethanol several times and dried at room temperature under air.

Synthesis of ZIF-8@ZnO@PS beads

A portion of ZnO@PS beads (0.2 g) was immersed into a 10% solution (20 g) of 2-methylimidazole in methanol and placed in a Teflon-lined stainless-steel autoclave. The autoclave was placed in a convection oven at 353 K for 24 h. The as-prepared ZIF-8@ZnO@PS beads were decanted and washed with methanol three times and dried at room temperature under air.

Characterization methods

Powder XRD data were collected by using Cu_{Kα} radiation on a Siemens D5000 diffractometer. TGA was carried out under a nitrogen atmosphere by using a TA Instruments SDT 2960 simultaneous DSC-TGA instrument. The morphology and elemental distribution was analyzed by using a scanning electron microscope (Hitachi S-3400N), equipped with a Bruker AXS Xflash 4010 EDS system to enable multielemental mapping. FTIR spectroscopy of the samples was performed on an IR microscope (HYPERION 2000) equipped with an MCT cryodetector, working at 3 cm⁻¹ resolution. Nitrogen adsorption isotherms were measured at 77 K by using a TriStar 3020 (Micromeritics) gas adsorption analyzer, up to atmospheric pressure. The samples were previously outgassed under a dynamic vacuum (ca. 10⁻⁵ mbar) at 393 K overnight. Ultrahigh purity N₂ (99.992%) was supplied by Air Products. Data were analyzed by using the BET model to determine the specific surface area. Chromatographic experiments were performed by using a Jasco HPLC instrument composed of a high-pressure pump (PU-4180), a manual injector, and a photodiode array detector (MD-4017).

Application as a sorbent for SPE of pollutants from water

Stock solutions (1 g L⁻¹) of each pollutant were prepared by dissolving the pollutant (0.05 g) in methanol (50 mL). The working solutions were obtained by mixing the desired volume of stock solution and diluting to the appropriate volume with water. The desired beads (100 mg) were packed in a 50 mL chromatographic column with a silica frit at the end. A volume of the aqueous sample (2–100 mL) was percolated through the column, followed by washing of the sorbent with pure water (25 mL). The extracted pollutants were eluted with acetonitrile (2 mL). The absorbance of bisphenol A was measured by UV/Vis spectrophotometry at λ = 275 nm. For HPLC studies, the eluent was evaporated under a gentle stream of nitrogen, and the dry residue was reconstituted in mobile phase (0.20 mL) and injected into the HPLC by using a mobile phase composed of 75% of acetonitrile and 25% of

water at a flow rate of 1 mL min⁻¹. The analytes were detected at λ = 229 nm.

Acknowledgements

The Spanish Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) and the European Funds for Regional Development (FEDER) are gratefully acknowledged for financial support through Project CTQ2013-47461-R. F.M. acknowledges the support of the Government of the Balearic Islands and the European Social Fund for a postdoctoral fellowship and the Accio Especial number AAEE/35.

Keywords: core-shell spheres · metal-organic frameworks · solid-phase extraction · water analysis · zinc oxide

- [1] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**, *341*, 1230444-1-1230444-12.
- [2] Z.-Y. Gu, C.-X. Yang, N. Chang, X.-P. Yan, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 734–745.
- [3] H. J. Lee, W. Cho, M. Oh, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 221–223.
- [4] S. Sorribas, B. Zornoza, C. Tellez, J. Coronas, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9388–9390.
- [5] A. Ahmed, M. Forster, J. Jin, P. Myers, H. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 18054–18063.
- [6] Y.-Y. Fu, C.-X. Yang, X.-P. Yan, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13484–13491.
- [7] A. Ahmed, M. Forster, R. Clowes, D. Bradshaw, P. Myers, H. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 3276–3286.
- [8] A. Sachse, R. Ameloot, B. Coq, F. Fajula, B. Coasne, D. De Vos, A. Galarneau, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4749–4751.
- [9] Y.-Y. Fu, C.-X. Yang, X.-P. Yan, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7162–7164.
- [10] A. Saeed, F. Maya, D. J. Xiao, M. Najam-ul-Haq, F. Svec, D. K. Britt, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 5790–5797.
- [11] A. Lamprou, H. Wang, A. Saeed, F. Svec, D. Britt, F. Maya, *J. Vis. Exp.* **2015**, *101*, e52926–e52926.
- [12] T. Tian, J. Velazquez-Garcia, T. D. Bennett, D. Fairen-Jimenez, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 2999–3005.
- [13] P. Falcaro, R. Ricco, C. M. Doherty, K. Liang, A. J. Hill, M. J. Styles, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5513–5560.
- [14] G. Lu, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7832–7833.
- [15] O. Shekhah, H. Wang, S. Kowarik, F. Schreiber, M. Paulus, M. Tolan, C. Sternemann, F. Evers, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15118–15119.
- [16] Y.-N. Wu, F. Li, Y. Xu, W. Zhu, C.-A. Tao, J. Cui, G. Li, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10094–10096.
- [17] A.-L. Li, F. Ke, L.-G. Qiu, X. Jiang, Y.-M. Wang, X.-Y. Tiau, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 3554–3559.
- [18] H. K. Arslan, O. Shekhah, J. Wohlgemuth, M. Franzreb, R. A. Fischer, C. Woll, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 4228–4231.
- [19] F. Maya, C. P. Cabello, S. Clavijo, J. M. Estela, V. Cerda, G. T. Palomino, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8169–8172.
- [20] M.-C. Hennion, *J. Chromatogr. A* **1999**, *856*, 3–54.
- [21] F. Augusto, L. W. Hantao, N. G. S. Mogollón, S. C. G. N. Braga, *TrAC Trends Anal. Chem.* **2013**, *43*, 14–23.
- [22] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 10186–10191.
- [23] D. Fairen-Jimenez, S. A. Moggach, M. T. Wharmby, P. A. Wright, S. Parsons, T. Düren, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8900–8902.
- [24] J. Q. Jiang, C. X. Yang, X. P. Yan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 9837–9842.
- [25] D. Ge, H. K. Lee, *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 8490–8495.
- [26] Y. H. Wang, S. G. Jin, Q. Y. Wang, G. H. Lu, J. J. Jiang, D. R. Zhu., *J. Chromatogr. A* **2013**, *1291*, 27–32.
- [27] X. Q. Yang, C. X. Yang, X. P. Yan, *J. Chromatogr. A* **2013**, *1304*, 28–33.

- [28] F. Maya, C. P. Cabello, S. Clavijo, J. M. Estela, V. Cerda, G. T. Palomino, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 28203–28210.
- [29] X. Liu, Z. Sun, G. Chen, W. Zhang, Y. Cai, R. Kong, X. Wang, Y. Suo, J. You, *J. Chromatogr. A* **2015**, *1409*, 46–52.
- [30] J. Reboul, S. Furukawa, N. Horike, M. Tsotsalas, K. Hirai, H. Uehara, M. Kondo, N. Louvain, O. Sakata, S. Kitagawa, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 717–723.
- [31] W.-W. Zhan, Q. Kuang, J.-Z. Zhou, X.-J. Kong, Z.-X. Xie, L.-S. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1926–1933.
- [32] Y. Yue, Z.-A. Qiao, X. Li, A. J. Binder, E. Formo, Z. Pan, C. Tian, Z. Bi, S. Dai, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 1002–1005.
- [33] I. Stassen, N. Campagnol, J. Fransaer, P. Vereecken, D. De Vos, R. Ameloot, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 9308–9311.
- [34] K. Khaletskaia, S. Turner, M. Tu, S. Wannapaiboon, A. Schneemann, R. Meyer, A. Ludwig, G. Van Tenderloo, R. A. Fischer, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 4804–4811.
- [35] Y. Liu, J. H. Pan, N. Wang, F. Steinbach, X. Liu, J. Caro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3028–3032; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3071–3075.
- [36] G. Zhang, S. Hou, H. Zhang, W. Zeng, F. Yan, C. C. Li, H. Duan, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2400–2405.
- [37] H. Al-Kutubi, A. Dikhtiarenko, H. R. Zafarani, E. J. R. Sudholter, J. Gascon, L. Rassaei, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 5360–5364.
- [38] S. M. Meckler, C. Li, W. L. Queen, T. E. Williams, J. R. Long, R. Buonsanti, D. J. Milliron, B. A. Helms, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 7673–7679.
- [39] I. Stassen, M. Styles, G. Greci, H. Van Gorp, W. Vanderlinden, S. De Feyter, P. Falcaro, D. De Vos, P. Vereecken, R. Ameloot, *Nat. Mater.* **2015**, *15*, 304–310.
- [40] D. W. Lewis, A. R. Ruiz-Salvador, A. Gómez, L. M. Rodríguez-Albelo, F.-X. Coudert, B. Slater, A. K. Cheetham, C. Mellot-Draznieks, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 2272–2276.
- [41] A. J. Brown, N. A. Brunelli, K. Enm, F. Rashidi, J. R. Johnson, W. J. Koros, C. W. Jones, S. Nair, *Science* **2014**, *345*, 72–75.
- [42] S. Fukahori, H. Ichiura, T. Kitaoka, H. Tanaka, *Appl. Catal. B* **2003**, *46*, 453–462.
- [43] J.-F. Liu, Y.-G. Chi, G.-B. Jiang, C. Tai, J.-F. Peng, J.-T. Hu, *J. Chromatogr. A* **2004**, *1026*, 143–147.
- [44] M. Ahel, W. Giger, M. Koch, *Water Res.* **1994**, *28*, 1131–1142.
- [45] EU, in, Decision no. 2455/2001/EC of the European Parliament and of the council of 20 November 2001 establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending directive 2000/60/EC. Off. J. L331, 15/12/2001, 2001.
- [46] Z. Deng, M. Chen, G. Gu, L. A. Wu, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 16–22.

Received: March 20, 2016

Published online on July 8, 2016