



**Universitat de les
Illes Balears**

Facultad de Ciencias

Memoria del Trabajo de Fin de Grado

Síntesis y caracterización de redes metalo- orgánicas del tipo UiO-66 y UiO-67 intercambiadas con titanio y sus derivados de carbono

Patricia Ruiz Blázquez

Grado de Química

Año académico 2017-18

DNI del alumno: 41572654Q

Trabajo tutelado por Gemma Turnes Palomino

Departamento de Química Inorgánica

Se autoriza a la Universidad a incluir este trabajo en el Repositorio Institucional para su consulta en acceso abierto y difusión en línea, con finalidades exclusivamente académicas y de investigación.	Autor		Tutor	
	Sí	No	Sí	No
	X		X	

Palabras clave del trabajo:

Redes metalo-orgánicas, UiO-66, UiO-67, intercambio con titanio, carbones porosos

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. REDES METALO-ORGÁNICAS: CONSIDERACIONES GENERALES.....	1
1.2. DETALLES ESTRUCTURALES DE LA REDES METALO-ORGÁNICAS DEL TIPO UIO-66 Y UIO-67.....	2
1.3. SÍNTESIS DE LAS REDES METALO-ORGÁNICAS.....	4
1.4. PREPARACIÓN DE CARBONES POROSOS A PARTIR DE LAS REDES METALO-ORGÁNICAS.....	4
1.5. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO.....	5
1.5.1. Antecedentes	5
1.5.2. Objetivos.....	6
2. TÉCNICAS INSTRUMENTALES	7
2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	7
2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.....	8
2.3. ADSORCIÓN FÍSICA DE GASES.....	9
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	12
3.1. PREPARACIÓN DE LAS REDES METALO-ORGÁNICAS UiO-66 Y UiO-67.....	12
3.1.1. UiO-66.....	12
3.1.2. UiO-67.....	12
3.1.3. Preparación de las muestras cambiadas con titanio.....	12
3.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS REDES METALO-ORGÁNICAS.....	14
3.2.1. Caracterización cristalográfica.....	14
3.2.2. Caracterización morfológica.....	15
3.2.3. Caracterización textural.....	17
3.3. OBTENCIÓN DE LOS CARBONES DERIVADOS DE LAS REDES METALO-ORGÁNICAS UIO-66-12d Y UiO-67-12d.....	19
3.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES DERIVADOS DE LAS REDES METALO-ORGÁNICAS UIO-66-12d Y UiO-67-12d.....	19
3.4.1. Caracterización cristalográfica.....	19
3.4.2. Caracterización morfológica.....	21
3.4.3. Caracterización textural.....	22
4. CONCLUSIONES	24
5. BIBLIOGRAFÍA	25

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Redes metalo-orgánicas: consideraciones generales

Las redes metalo-orgánicas (MOFs, *Metal-Organic Frameworks*) son compuestos formados por la unión de centros metálicos a través de ligandos orgánicos tal como se muestra en la figura 1.1. Como resultado, se obtienen estructuras cristalinas muy abiertas con un sistema de poros ordenado, lo que da lugar a materiales con elevada superficie específica así como también una elevada porosidad.

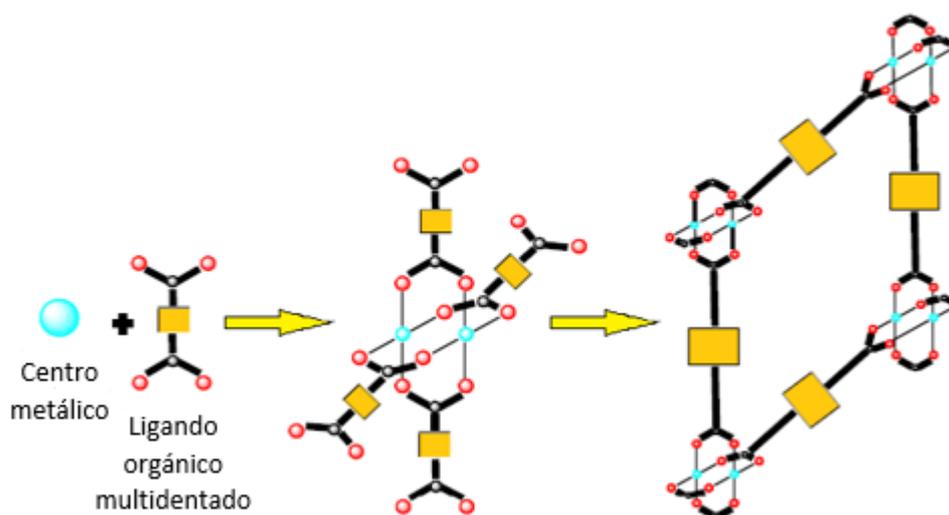


Figura 1.1. Representación esquemática de la formación del esqueleto estructural de una red metalo-orgánica.

La estructura de los MOFs viene determinada únicamente por las propiedades de sus unidades básicas de construcción, es decir, por los ligandos orgánicos y los centros o agregados metálicos que los forman, cuya naturaleza puede ser muy variada.¹⁻⁴ Ello, unido a que ambos componentes se pueden funcionalizar mediante un procedimiento post-sintético,^{5,6} resulta en una gran diversidad estructural y funcional.

Las redes metalo-orgánicas suelen presentar una serie de canales ordenados de dimensiones variables en función de la naturaleza y longitud de las moléculas de ligando utilizadas, así como de la química de coordinación de los centros metálicos presentes, lo que permite modular el tamaño del poro^{7,8} mediante la selección adecuada del ligando y de los centros metálicos.

Una característica importante de los MOFs es su elevada porosidad; gracias al uso de la expansión isoreticular,⁹ variación sistemática de la longitud de los ligandos orgánicos, se han preparado materiales con hasta el 90% de su espacio vacío, consiguiendo así sólidos con una densidad muy baja. A esta característica se le añade la elevada superficie específica que

presentan las redes metalo-orgánicas, la cual varía generalmente entre los 1500 y 4000 m² g⁻¹, aunque en algunos casos puede llegar a ser superior a los 7000 m² g⁻¹.¹⁰

Gracias a las características comentadas, las redes metalo-orgánicas son materiales muy versátiles con destacadas aplicaciones en campos de la ciencia muy diversos, tales como la adsorción de gases,^{11,12} la catálisis heterogénea,^{13,14} o el almacenamiento y liberación de fármacos,^{15,16} entre otros.

1.2. Detalles estructurales de las redes metalo-orgánicas del tipo UiO-66 y UiO-67

Las redes metalo-orgánicas UiO-66 y UiO-67 pertenecen a la familia de las redes metalo-orgánicas denominadas UiO (*University of Oslo*), las cuales presentan agregados octaédricos de átomos de zirconio, que a su vez contienen grupos μ_3 -O y μ_3 -OH en las caras triangulares (figura 1.2).^{17,18}

Entre la gran cantidad de MOFs conocidos destacan las redes metalo-orgánicas UiO-66, debido principalmente a su buena estabilidad a altas temperaturas (hasta 540 °C) y altas presiones (hasta 10.000 kg/cm²). Su estructura se puede describir como la unión en 3 dimensiones de agrupaciones de zirconio (Zr₆O₄(OH)₄) conectadas mediante ligandos 1,4-benzenodicarboxilato. La estructura resultante, que se muestra en la figura 1.3, presenta dos tipos de cavidades, con un diámetro interno de 11 y 8 Å, a las que se accede a través de anillos que presentan un diámetro aproximado de 6 Å.

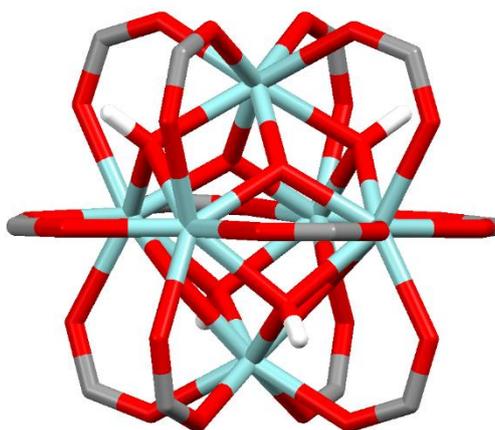


Figura 1.2. Agregados octaédricos de átomos de zirconio que constituyen las estructuras tipo UiO-66 y UiO-67. Los átomos de carbono, oxígeno, hidrógeno y del metal se representan en gris, rojo, blanco y azul, respectivamente.

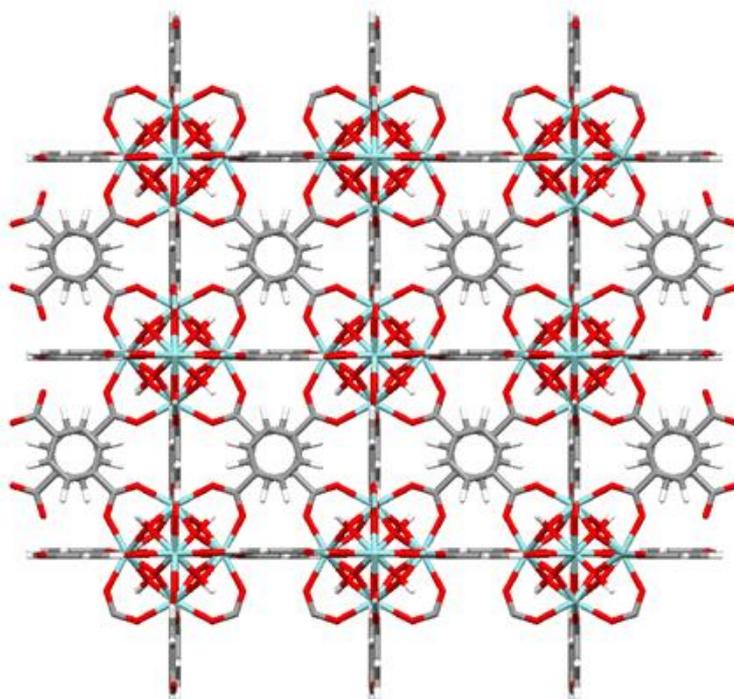


Figura 1.3. Estructura de la red metalo-orgánica del tipo UiO-66. El código de colores es el mismo que el de la figura anterior.

Al igual que en el caso de la estructura tipo UiO-66, la estructura cristalina de las redes UiO-67 consiste en la unión de agregados octaédricos de átomos de zirconio conectados en este caso mediante ligandos 4,4'-bifenildicarboxilato. La estructura resultante (figura 1.4) presenta en este caso dos tipos de cavidades de mayor tamaño (11.5 y 23 Å), a las que se puede acceder a través de ventanas que tienen un diámetro aproximado de 8 Å.

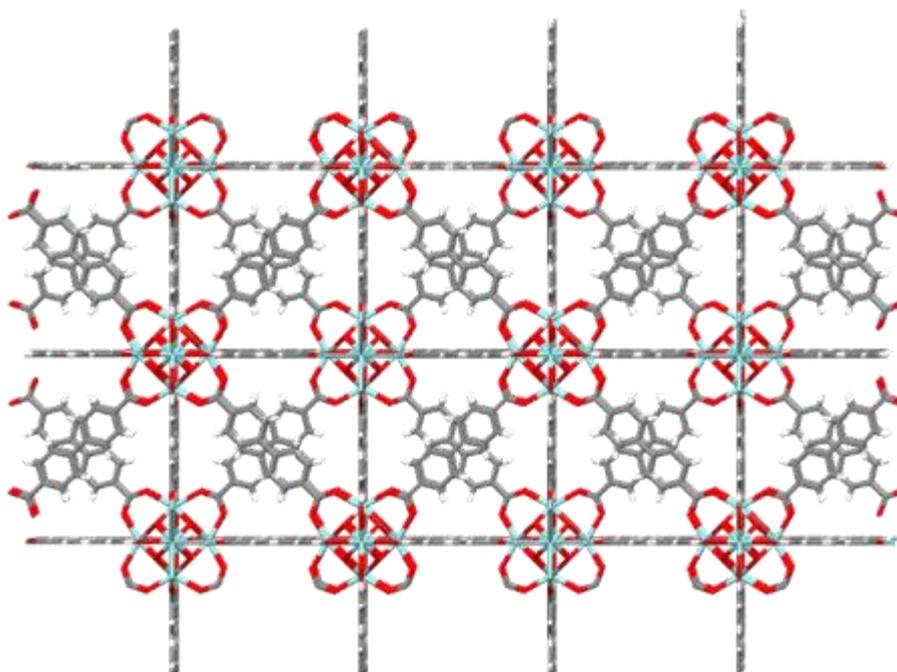


Figura 1.4. Estructura de la red metalo-orgánica del tipo UiO-67. El código de colores es el mismo que el de la figura 1.2.

1.3. Síntesis de las redes metalo-orgánicas

Las redes metalo-orgánicas de la serie UiO generalmente se sintetizan mediante un método solvotermal.¹⁸⁻²⁰

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 colocar dicha mezcla en una estufa a temperaturas entre 353 y 533 K, en un recipiente cerrado y adecuado como un autoclave o un vial.

En este tipo de síntesis cabe tener en cuenta una serie de factores, los cuales pueden ser determinantes en la cristalinidad y morfología del producto final así como también en el rendimiento de la síntesis. Entre ellos podríamos destacar: la naturaleza y concentración tanto de la sal metálica como del ligando orgánico, la naturaleza del disolvente, el pH del medio, el uso de moduladores, así como la temperatura, la presión y el tiempo de reacción.

Sin embargo, la síntesis solvotermal presenta algunos inconvenientes que cabe considerar, como son el elevado tiempo de reacción (desde horas hasta semanas), el uso de grandes cantidades de disolvente y la dificultad de llevar a cabo síntesis a gran escala. Estos inconvenientes han propiciado el desarrollo de síntesis alternativas, entre las cuales se encuentran la síntesis mediante aplicación de microondas,²¹ la síntesis electroquímica²² o la síntesis mecanoquímica.²³

1.4. Preparación de carbones porosos a partir de las redes metalo-orgánicas

Los carbones nanoporosos son unos de los materiales más utilizados en la industria, principalmente como adsorbentes, gracias a características como su elevada superficie específica y buena estabilidad tanto térmica como química. Con el objetivo de mejorar sus propiedades, han sido varias las alternativas propuestas para su síntesis, entre las que destaca el uso de diferentes sólidos como plantillas junto con diversos precursores orgánicos.^{24,25} Los carbones así obtenidos presentan, además de las características principales de los carbones porosos, una estructura porosa ordenada y una distribución de poros estrecha.

Debido a su diversidad estructural y elevada porosidad, son muchas las alternativas estudiadas para hacer de los MOFs unos interesantes precursores para la obtención de carbones nanoporosos.^{26,27} Mediante un sencillo proceso de carbonización térmica en atmósfera inerte, los ligandos orgánicos del MOF se convierten en un carbón poroso que actúa de esqueleto, mientras que el componente metálico del MOF se distribuye en el carbón en forma de partículas de metal u óxido metálico.

Los carbones obtenidos presentan, en algunos casos, nuevas propiedades como el magnetismo, lo que los convierte en buenos candidatos para su aplicación como catalizadores y adsorbentes.²⁸⁻³⁰

1.5. Antecedentes y objetivos del presente trabajo

1.5.1. Antecedentes

La gran variedad, por lo que se refiere a la topología y composición química, que pueden presentar las redes metalo-orgánicas, junto a su elevada superficie específica y, en algunos casos, elevada porosidad convierten estos materiales en aspirantes prometedores para su uso en diferentes aplicaciones tecnológicas. Por ese motivo, las redes metalo-orgánicas son objeto de investigación, tanto para conocer sus propiedades fisicoquímicas como para su posterior aplicación en campos como, por ejemplo, la fotocatalisis, extracción de contaminantes y la separación y almacenamiento de fármacos.^{15,16,31,32}

Entre la gran variedad de redes metalo-orgánicas que se conocen actualmente, aquellas que contienen átomos de titanio como centros metálicos han despertado un gran interés, especialmente en fotocatalisis, debido a la actividad redox de este metal.³³⁻³⁵ Sin embargo, a diferencia de otros metales, hay pocos ejemplos en la literatura de redes metalo-orgánicas que presenten titanio como centro metálico debido a la dificultad de prepararlas mediante un método directo de síntesis.³⁶ Como consecuencia de ello, se están desarrollando nuevos métodos de preparación de redes metalo-orgánicas con titanio, entre los que cabe destacar el intercambio de los centros metálicos de MOFs ya formados por titanio mediante un procedimiento post-sintético. Entre los materiales propuestos para llevar a cabo este proceso de intercambio metálico, actualmente se están estudiando las redes metalo-orgánicas de la familia UiO, debido a su elevada estabilidad y superficie específica.^{37,38} Cabe destacar, que el intercambio parcial de los átomos de zirconio por titanio es de gran interés, ya que permite obtener MOFs heterometálicos que pueden actuar como materiales multifuncionales.³⁹

Por otra parte, los materiales obtenidos mediante la calcinación en atmósfera inerte de las redes metalo-orgánicas ofrecen una serie de ventajas respecto al MOF precursor. Los carbones así obtenidos presentan una mayor estabilidad, tanto térmica como química, que el material precursor, mejorando así sus propiedades, lo que permite su aplicación, por ejemplo, como adsorbentes o fotocatalizadores, en matrices acuosas complejas.^{27,40,41}

1.5.2. Objetivos

De acuerdo con lo expuesto en el apartado anterior, el objetivo de este trabajo es la preparación y caracterización de las redes metalo-orgánicas UiO-66 y UiO-67 intercambiadas con titanio, así como de sus carbones derivados. Dentro de estos objetivos generales, los objetivos específicos son:

1. Sintetizar redes metalo-orgánicas del tipo UiO-66 y UiO-67 mediante la síntesis solvotermal y, una vez obtenidas, caracterizar los materiales morfológica, textural y estructuralmente mediante microscopia electrónica, adsorción-desorción de nitrógeno y difracción de rayos X.
2. Intercambiar las redes metalo-orgánicas del tipo UiO-66 y UiO-67 con titanio mediante una ruta estratégica con el fin de obtener materiales con nuevas características y funcionalidad. Posteriormente, caracterizar los materiales obtenidos de igual manera que se hizo con los materiales precursores.
3. Obtener los carbones de las redes metalo-orgánicas intercambiadas con titanio y, una vez obtenidos, caracterizarlos siguiendo el procedimiento anterior.

2. TÉCNICAS INSTRUMENTALES

2.1. Difracción de rayos X

Los materiales preparados fueron caracterizados mediante difracción de rayos X en su modalidad de polvo cristalino. En los sólidos cristalinos^{42,43} el fenómeno de difracción de rayos X se rige por la llamada Ley de Bragg:^{44,45}

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

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.

La Ley de Bragg permite calcular los valores de los espaciados interplanares, d , a partir del difractograma correspondiente si se conoce la longitud de onda de la radiación utilizada, λ . En el difractograma se representa la intensidad del haz difractado frente al ángulo de difracción 2θ . Una vez conocidos los espaciados interplanares es posible asignar los índices de Miller a las diferentes reflexiones, lo que permite determinar la simetría cristalina y los parámetros de red de la muestra en estudio.

Dado que el patrón de difracción de rayos X es característico de cada compuesto, la difracción de rayos X permite, entre otras cosas, identificar sólidos por comparación de los difractogramas obtenidos con los que se encuentran en la bibliografía.

Los materiales estudiados en este trabajo fueron caracterizados cristalográficamente haciendo uso de un difractómetro de rayos X Bruker D8 ADVANCE, equipado con un anticátodo de cobre (radiación $\text{CuK}\alpha$), un filtro de níquel y un detector dispersivo de energía unidimensional modelo LYNXEYE XE. La geometría Bragg-Brentano del instrumento y su esquema de funcionamiento se muestran en la figura 2.1.

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.

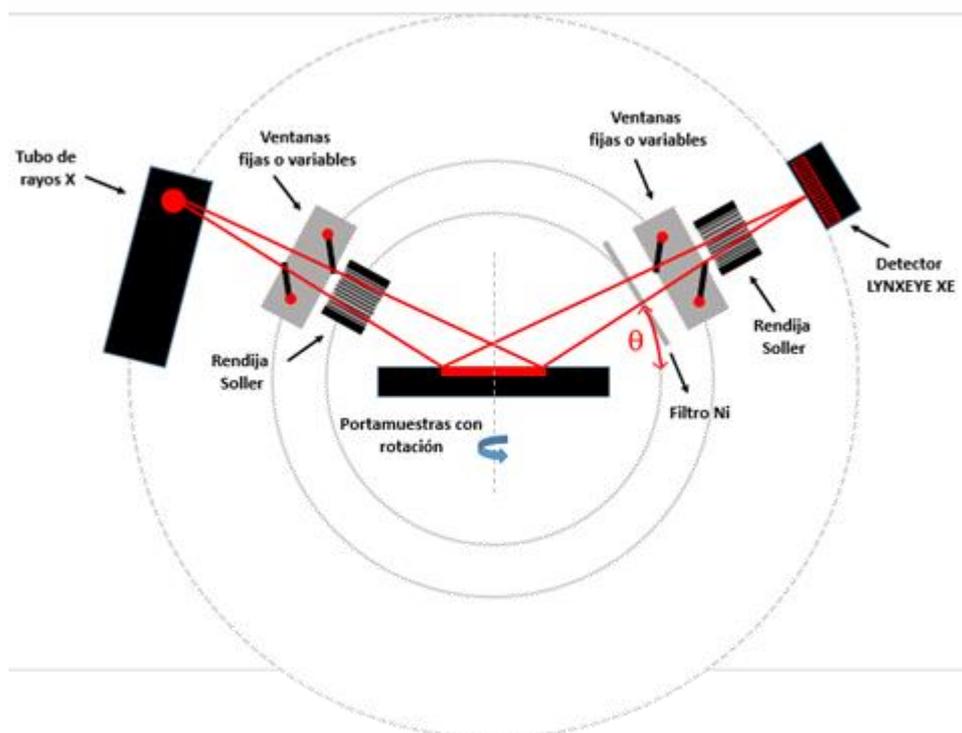


Figura 2.1. Geometría Bragg-Brentano del difractómetro

Tabla 2.1. Condiciones experimentales para la obtención de los difractogramas	
Radiación	CuK _α (λ=1.5418 Å)
Intervalo angular (2θ)	5-75°
Tamaño del paso	0.01°, 2θ
Tiempo de residencia	1 segundo/paso
Voltaje	40 kV
Intensidad	40 mA
Apertura de las rendijas de divergencia	0.68 mm

2.2. Microscopía electrónica

Para llevar a cabo la caracterización morfológica de los materiales sintetizados se utilizó la microscopía electrónica en su modalidad de barrido (SEM). Mediante esta técnica se obtienen imágenes con una gran profundidad de campo, ya que es posible enfocar simultáneamente zonas a distintas alturas de la muestra, proporcionando una sensación de relieve o tridimensionalidad, siempre y cuando el tamaño de las partículas sea mayor que 60 nm. Esta técnica permite conocer la morfología del sólido, así como el tamaño de cristal y hábito cristalino.

Las micrografías presentadas en este trabajo se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3400N, operando a 10 kV. Para evitar problemas derivados de la acumulación de carga eléctrica las muestras fueron recubiertas, por vaporización, con una capa fina de oro. El análisis EDAX se realizó en muestras sin recubrir usando un detector EDS Bruker AXS XFlash 4010 acoplado al microscopio SEM.

2.3. Adsorción física de gases

El análisis textural de un material incluye la determinación de la superficie específica, del radio y de la forma de sus poros, así como de la distribución del volumen de poro en función de su radio.

Los procesos de adsorción de gases sobre la superficie de un sólido se clasifican en dos categorías dependiendo de la fortaleza de la interacción entre el adsorbente y el adsorbato: física y química. La primera categoría da lugar a una adsorción física o fisisorción y es la más utilizada para estudios texturales debido a que, entre otras cosas, tan solo se ven implicadas fuerzas dispersivas, es reversible, inespecífica y puede progresar más allá de la monocapa, dando lugar a la adsorción en multicapas.

La representación gráfica de la cantidad de gas adsorbida, x , en función de la presión relativa P/P_0 , a temperatura constante se conoce como isoterma de adsorción.

La forma de la isoterma depende de la textura porosa del sólido y de los valores relativos de las energías de interacción adsorbato-adsorbente y adsorbato-adsorbato. En función de su forma, la mayoría de las isotermas pueden agruparse en uno de los seis tipos representados en la figura 2.2. Las primeras cinco isotermas, del tipo I al V, aparecen ya en la clasificación propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT).⁴⁶ La isoterma VI fue identificada posteriormente.

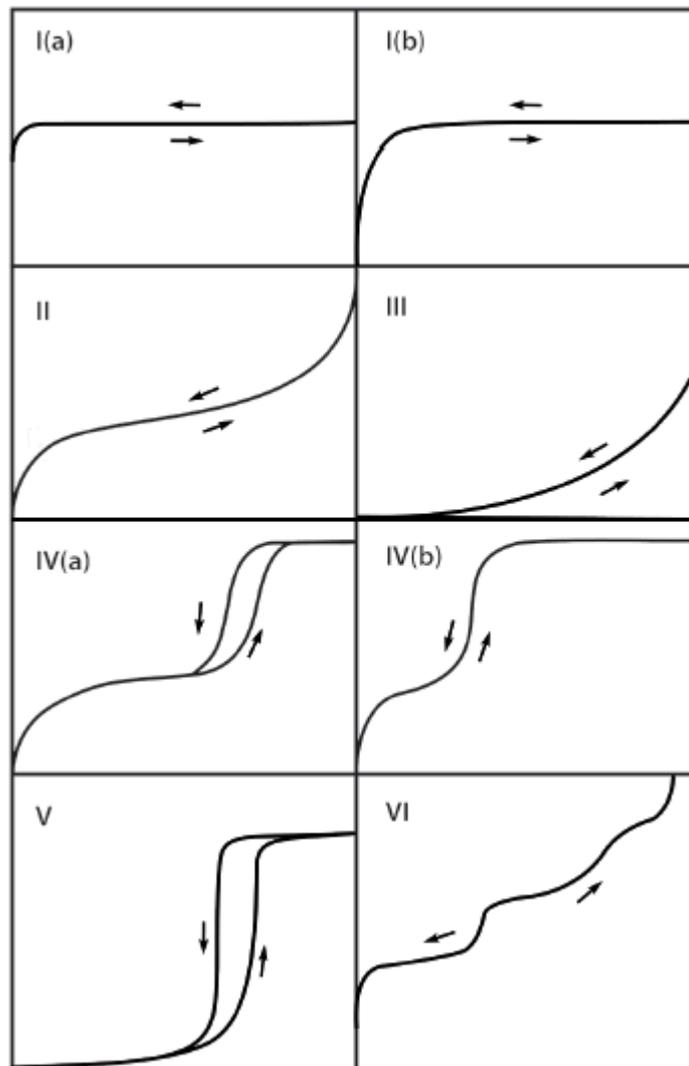


Figura 2.2. Tipos de isothermas de adsorción según la IUPAC.

Cuando las interacciones adsorbato-adsorbato son menospreciables frente a las interacciones adsorbato-adsorbente, se obtienen isothermas del tipo I, II, IV y VI; en caso contrario, se obtienen las de tipo III y V. Las isothermas del tipo I se presentan en sólidos microporosos, mientras que las de tipo II y III se obtienen con adsorbentes sin poros y con una superficie específica muy alta o con adsorbentes que posean un espectro continuo de micro y mesoporos hasta una presión relativa próxima a 1. Las isothermas del tipo IV y V son típicas de adsorbentes mesoporosos. Finalmente, la isoterma del tipo VI es característica de sólidos no porosos con una superficie muy uniforme. Esta clasificación es tan solo orientativa, ya que hay isothermas que presentan características específicas de dos o más tipos y que, por lo tanto, no pueden ser asignadas a ninguna de ellas en particular.

Las isothermas de adsorción-desorción contienen información sobre la superficie específica. Su determinación requiere de la interpretación de la isoterma mediante el uso de

modelos más o menos simplificados. Entre ellos, el más destacado para la determinación de superficies específicas es el método de Brunauer-Emmet-Teller (BET).⁴⁷

La determinación experimental de las isothermas de adsorción que se presentan en este trabajo fue realizada con un instrumento automático Micromeritics Tristar II 3020 analyser, utilizando nitrógeno como adsorbato y helio para calibrar los volúmenes muertos que no son susceptibles de medida directa. Antes de llevar a cabo la adsorción de nitrógeno, las muestras fueron previamente desgasificadas a 150°C durante 6 horas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Preparación de las redes metalo-orgánicas UiO-66 y UiO-67

La síntesis de las redes metalo-orgánicas UiO-66 y UiO-67 se llevó a cabo mediante la adaptación de métodos descritos en la bibliografía.^{20,48}

3.1.1. UiO-66

La red metalo-orgánica UiO-66 se preparó mediante la adición, con agitación constante, de 0,425 g de ácido tereftálico a una disolución de 0,625 g de $ZrCl_4$ en 30 ml de dimetilformamida (DMF) en un autoclave de 100 ml de capacidad. La disolución obtenida se introdujo en una estufa a 120°C durante 24 horas. Una vez transcurrido este tiempo, se dejó enfriar la mezcla de reacción y seguidamente se filtró el sólido de color blanco obtenido. Finalmente, se lavó con etanol y se dejó secar en un desecador a vacío.

3.1.2. UiO-67

Para la síntesis de la red metalo-orgánica UiO-67 se adicionaron, con agitación constante, 1,65 ml de HCl a una disolución de 0,221 g de $ZrCl_4$ en 16,5 ml de dimetilformamida (DMF) en un autoclave de 100 ml. Tras 5 minutos de agitación, la disolución resultante se introdujo en un baño de ultrasonidos durante 20 minutos. A continuación, se añadió a la disolución anterior una mezcla de 0,297 g de ácido 2,2'-bifenil-dicarboxílico en 33 ml de DMF y se volvió a tratar con ultrasonidos durante 20 minutos más, tras lo cual, el autoclave que contenía la mezcla de reacción se introdujo en una estufa a 80°C durante 48 horas. Transcurrido este tiempo, el sólido de color blanco obtenido se filtró, se lavó con DMF y etanol y se dejó secar en un desecador a vacío.

3.1.3. Preparación de las muestras cambiadas con titanio

Mediante un procedimiento post-sintético descrito en la bibliografía^{37,38} se llevó a cabo el intercambio de los centros metálicos de zirconio por titanio en las redes metalo-orgánicas UiO-66 y UiO-67 obtenidas previamente. Para determinar el tiempo de intercambio óptimo que permitiera la incorporación de la mayor cantidad de titanio a la red metalo-orgánica, se seleccionó la muestra UiO-66 y se llevó a cabo un estudio variando dicho tiempo de intercambio.

Para llevar a cabo el proceso de intercambio de zirconio por titanio se añadieron, con agitación constante, 0,280 g de UiO-66 a una disolución de 0,340 g de $TiCl_4(THF)_2$ en 20 ml de dimetilformamida en un autoclave de 100 ml. La mezcla preparada se introdujo en la estufa durante 1, 6 y 12 días a 95°C. Una vez transcurrido el tiempo establecido, los sólidos se filtraron

y se lavaron con dimetilformamida y posteriormente se sumergieron en metanol durante tres días, reemplazando el metanol cada día. Una vez finalizado este proceso, los sólidos se recuperaron por filtración y se dejaron secar en un desecador al vacío. A las muestras intercambiadas durante 1, 6 y 12 días me referiré como UiO-66-1d, UiO-66-6d y UiO-66-12d, respectivamente.

Para evaluar el efecto del tiempo de intercambio sobre la cantidad de titanio incorporada en el material se utilizó la espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDAX). Los espectros EDAX de las muestras intercambiadas (figura 3.1) muestran dos señales a 2,0 y 4,5 KeV, correspondientes a las líneas L_{α} del zirconio y K_{α} del titanio, demostrando la presencia de titanio en todas las muestras intercambiadas.

La intensidad de la banda K_{α} del titanio es muy similar en el caso de las muestras intercambiadas durante 1 y 6 días y aumenta considerablemente para la muestra intercambiada durante 12 días. Como el objetivo del trabajo era la obtención de redes metalo-orgánicas con elevada cantidad de titanio, considerando los resultados obtenidos, se seleccionó 12 días como tiempo óptimo de intercambio que fue el que se usó también en el caso del MOF UiO-67, obteniendo la muestra UiO-67-12d.

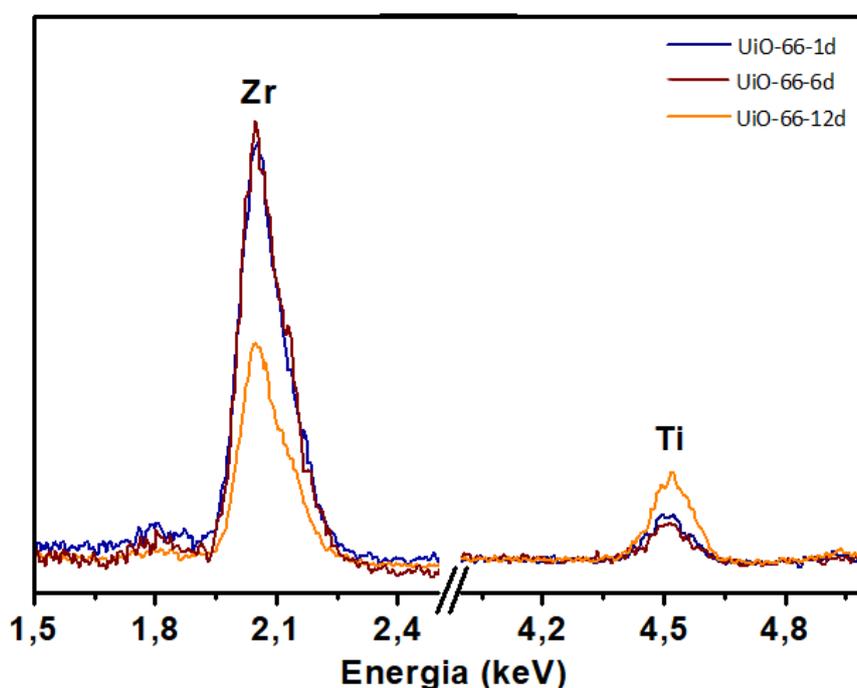


Figura 3.1. Espectros EDAX de las muestras UiO-66-1d, UiO-66-6d y UiO-66-12d en el intervalo de energía en el cual aparecen las señales correspondientes a las líneas L_{α} del zirconio y K_{α} del titanio.

3.2. Caracterización de las redes metalo-orgánicas

3.2.1. Caracterización cristalográfica

El análisis cristalográfico de las muestras obtenidas se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X (técnica de polvo microcristalino). Se usó para este fin un difractómetro Bruker D8 advance, operando en las condiciones descritas en la sección 2.1.

Las figuras 3.2 y 3.3 muestran los difractogramas de las muestras UiO-66 y UiO-67, respectivamente. A modo de comparación se incluye también el patrón de difracción simulado de las estructuras UiO-66 y UiO-67 obtenido a partir de los datos cristalográficos¹⁷. Como se puede observar, los difractogramas se corresponden con los de las estructuras tipo UiO-66 y UiO-67, respectivamente, sin que se haya podido detectar la existencia de picos correspondientes a otras fases cristalinas en las muestras preparadas. La intensidad de los picos junto con la elevada relación señal/ruido indican la alta cristalinidad que presentan las muestras preparadas. El difractograma correspondiente a la muestra intercambiada de UiO-66 (figura 3.2) es muy similar al de la muestra sin intercambiar, indicando que, en el caso del UiO-66, el proceso de intercambio no altera significativamente la estructura y cristalinidad de los materiales preparados. Sin embargo, no ocurre lo mismo para la muestra UiO-67-12d (figura 3.3). En este caso, aunque, en general, el difractograma mantiene los picos principales correspondientes a la estructura tipo UiO-67, su intensidad disminuye considerablemente. La ausencia de líneas de difracción adicionales sugiere que el proceso de intercambio produce una pérdida de cristalinidad y no la transformación en otras fases cristalinas.

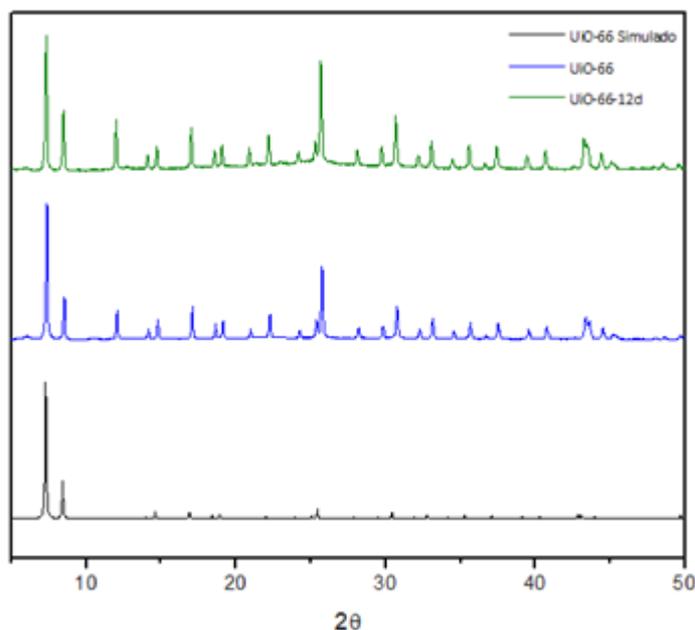


Figura 3.2. Difractogramas de rayos X de las muestras UiO-66 y UiO-66-12d; se ha representado también el difractograma simulado obtenido a partir de los datos cristalográficos.¹⁷

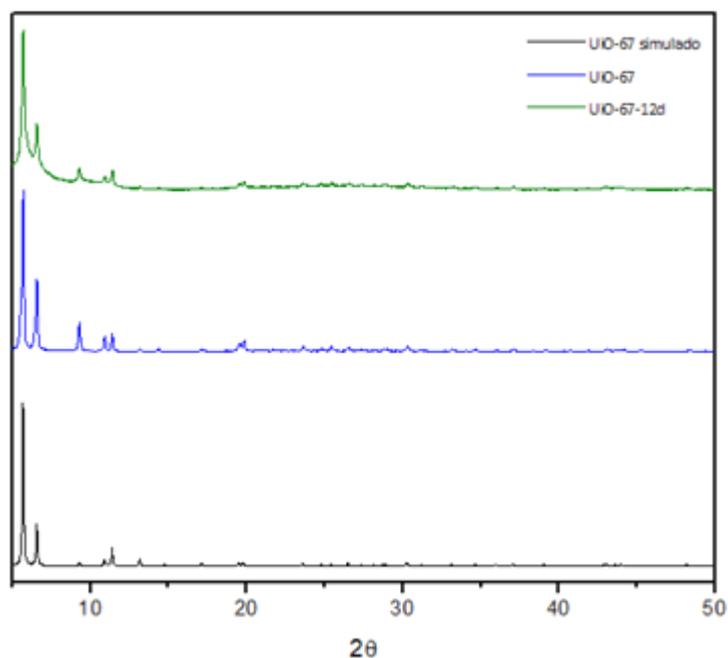


Figura 3.3. Difractogramas de rayos X de las muestras UiO-67 y UiO-67-12d; se ha representado también el difractograma simulado obtenido a partir de los datos cristalográficos.¹⁷

3.2.2. Caracterización morfológica

La morfología de las muestras preparadas se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Se utilizó para ello un instrumento Hitachi S-3400N, operando en las condiciones de trabajo descritas en el apartado 2.2. En las figuras 3.4 y 3.5 se muestran las micrografías de los materiales UiO-66 y UiO-67, respectivamente. Se puede observar que los sólidos obtenidos están formados, en ambos casos, por agrupaciones de partículas esféricas pero de diferente tamaño, 0,5 μm en el caso del MOF UiO-66 y 0,9 μm en el caso del UiO-67. El proceso de intercambio con titanio parece no provocar modificaciones importantes de la morfología, como se puede observar en las figuras 3.6 y 3.7, en las que se muestran las micrografías de las muestras UiO-66-12d y UiO-67-12d, respectivamente.

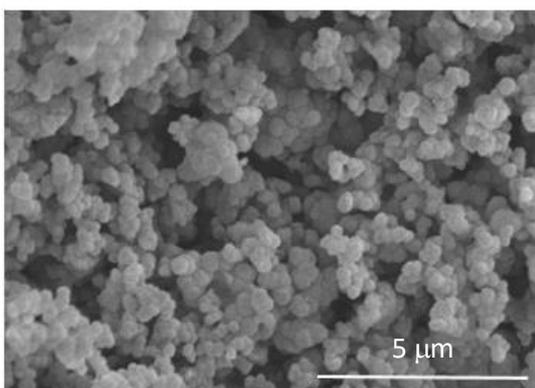


Figura 3.4. Micrografía electrónica de la muestra UiO-66

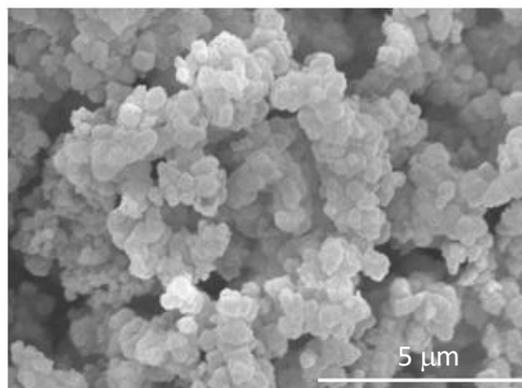


Figura 3.5. Micrografía electrónica de la muestra UiO-67

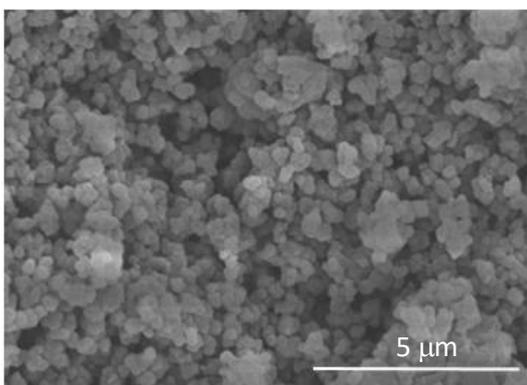


Figura 3.6. Micrografía electrónica de la muestra UiO-66-12d.

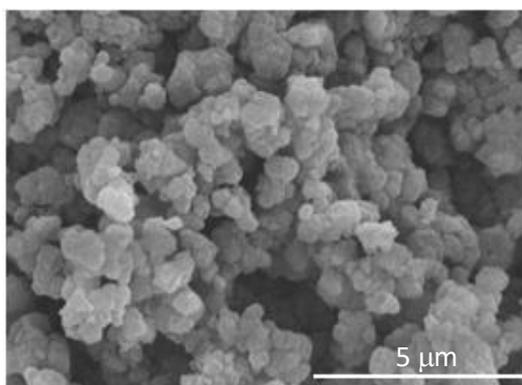


Figura 3.7. Micrografía electrónica de la muestra UiO-67-12d.

Como se ha comentado anteriormente, la presencia de titanio en los materiales intercambiados UiO-66-12d y UiO-67-12d se demostró mediante espectroscopia EDAX. A fin de estudiar la distribución de ambos metales, titanio y zirconio, en las muestras intercambiadas se llevaron a cabo los correspondientes mapas EDAX que se muestran en las figuras 3.8 y 3.9, respectivamente, en las que se puede observar, que los dos metales se distribuyen de forma homogénea en ambas muestras.

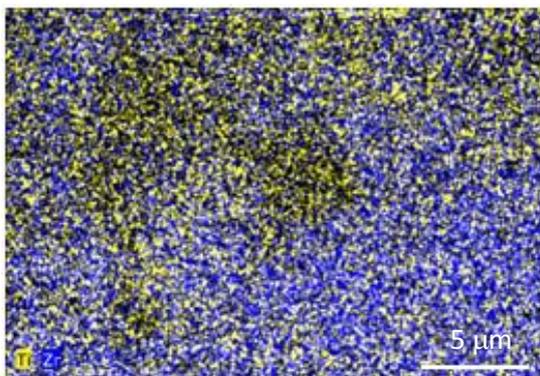


Figura 3.8. Mapa EDAX de la distribución de zirconio y titanio en el UiO-66-12d.

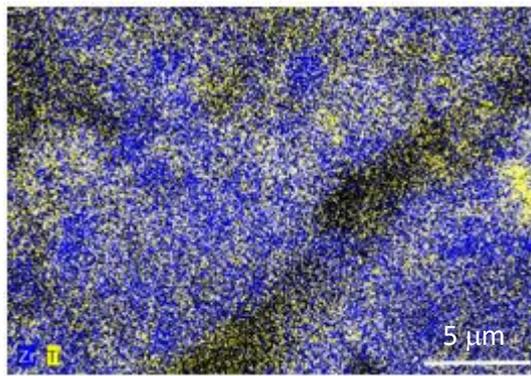


Figura 3.9. Mapa EDAX de la distribución de zirconio y titanio en el UiO-67-12d.

3.2.3. Caracterización textural

Una vez caracterizados cristalográfica y morfológicamente los materiales obtenidos, se llevó a cabo su análisis textural a partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, para así poder determinar la superficie específica de los mismos. Se utilizó para ello un instrumento automático Micromeritics Tristar 3020 analyser, siendo las condiciones de trabajo las descritas en la sección 2.3.

En las figuras 3.10 y 3.11 se muestran las isotermas obtenidas de las diferentes redes metalo-orgánicas antes y después del intercambio con titanio. Se puede observar que las isotermas de las muestras UiO-66 y UiO-67 corresponden a una isoterma tipo I de acuerdo con la clasificación BDDT,⁴⁶ lo que sugiere que ambos materiales son, fundamentalmente, microporosos. Además, en el caso del UiO-67 se observa un escalón a aproximadamente $P/P_0 = 0,1$ debido a la presencia de dos tipos de poros¹⁸ con un diámetro interno de 11 y 22 Å.

En el caso de las muestras intercambiadas con titanio, UiO-66-12d y UiO-67-12d, las isotermas corresponden al mismo tipo que las de sus precursores, sin embargo, la cantidad de nitrógeno adsorbida es inferior, especialmente en el caso de la muestra UiO-67-12d. A partir de las isotermas de adsorción se determinó la superficie específica de cada una de las redes metalo-orgánicas obtenidas utilizando el método BET (tabla 3.1).⁴⁷ En el caso de las muestras UiO-66 y UiO-67, los valores obtenidos concuerdan con los datos publicados para este tipo de redes metalo-orgánicas.^{20,48} En cuanto a las muestras intercambiadas con titanio, se puede observar que la superficie específica obtenida es inferior a la de las redes metalo-orgánicas precursoras. Teniendo en cuenta, que el intercambio de zirconio por titanio en posiciones de red, no debería modificar sustancialmente la superficie específica de estos materiales, los resultados ponen de manifiesto que, tal y como se ha descrito en la bibliografía,^{37,38} además de producirse dicho intercambio, el titanio se puede incorporar en los defectos de la superficie, ocupando parte del sistema poroso. La significativa disminución del área superficial que se observa para la muestra UiO-67-12d también puede deberse a la pérdida de cristalinidad que se produce durante el proceso de intercambio, tal y como se refleja en el difractograma obtenido (figura 3.3).

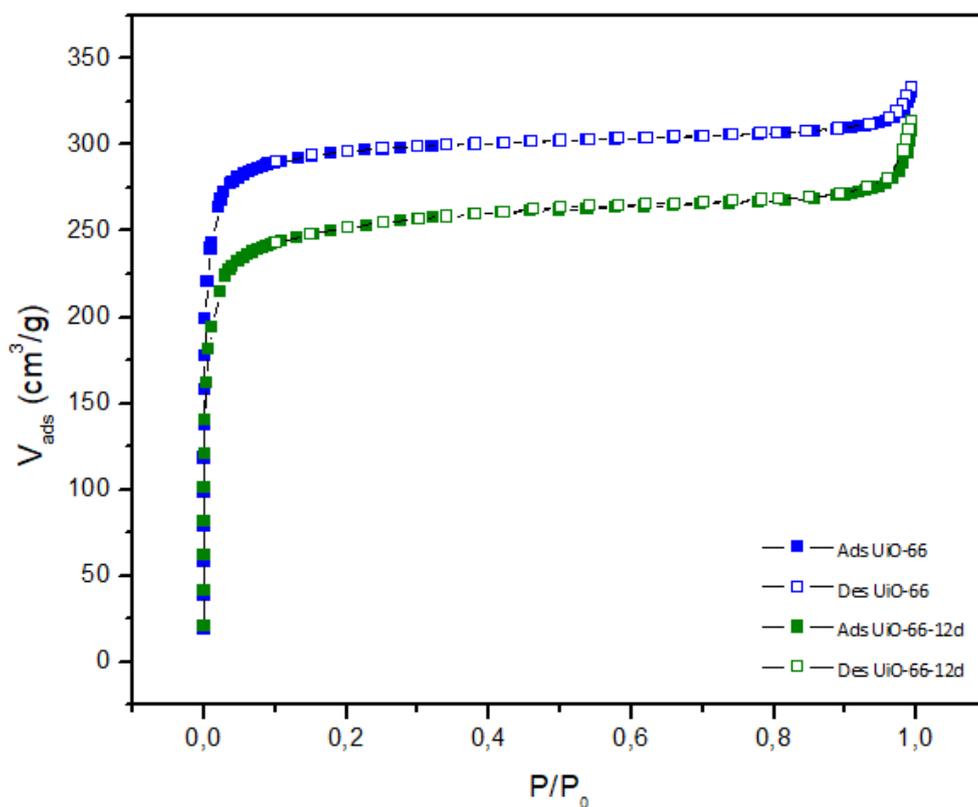


Figura 3.10. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno sobre las muestras UiO-66 y UiO-66-12d.

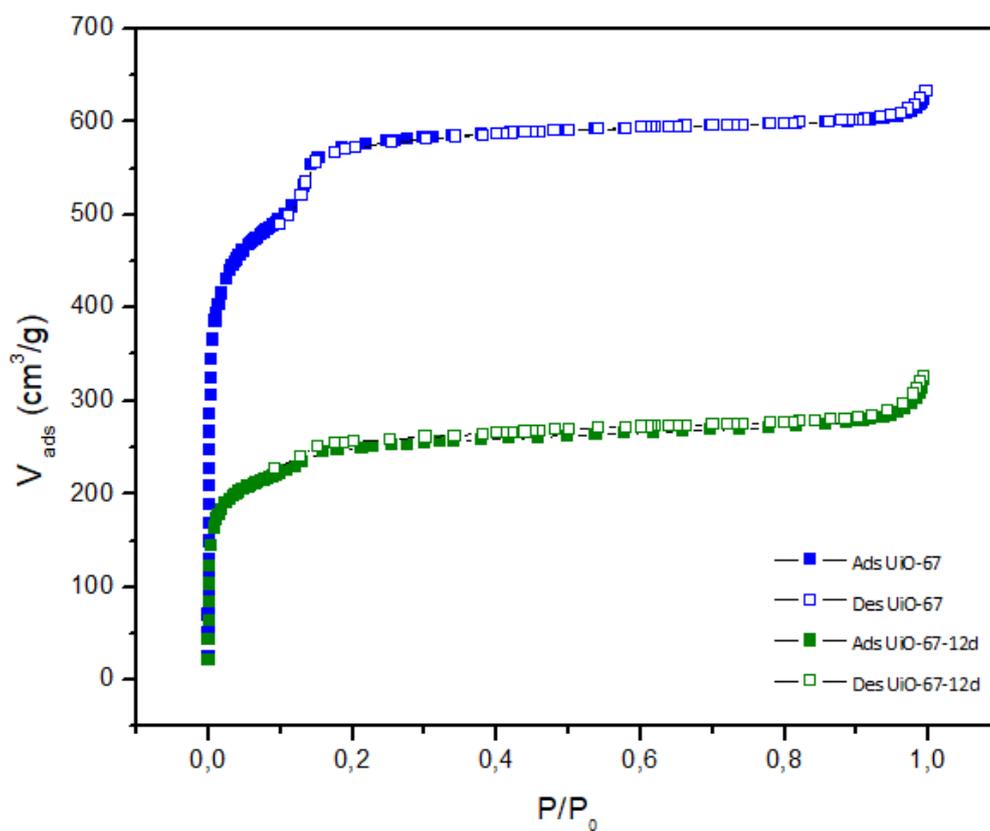


Figura 3.11. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno sobre las muestras UiO-67 y UiO-67-12d.

Tabla 3.1. Superficie específica de los MOFs en estudio	
Muestra	Superficie específica (m² g⁻¹)
UiO-66	1213
UiO-66-12d	803
UiO-67	1986
UiO-67-12d	891

3.3. Obtención de los carbones derivados de las redes metalo-orgánicas UiO-66-12d y UiO-67-12d

Las muestras de las redes metal-orgánicas UiO-66 y UiO-67 intercambiadas con titanio durante 12 días fueron calcinadas en atmosfera inerte obteniéndose sus derivados de carbón C-UiO-66-12d y C-UiO-67-12d. Para ello, se introdujeron de forma individual en un horno tubular y fueron calcinadas durante 3 horas a 800°C (velocidad de calentamiento: 2.5°C/min) en atmósfera de nitrógeno. Transcurrido este tiempo, los carbones obtenidos se dejaron enfriar en atmosfera de nitrógeno.

3.4. Caracterización de los carbones derivados de las redes metalo-orgánicas UiO-66-12d y UiO-67-12d

3.4.1. Caracterización cristalográfica

En las figuras 3.12 y 3.13 se muestran los difractogramas correspondientes a los carbones C-UiO-66-12d y C-UiO-67-12d, respectivamente. Se puede observar que, una vez calcinadas las muestras en atmósfera inerte, los picos correspondientes a las estructuras tipo UiO-66 y UiO-67 han desaparecido (figuras 3.2 y 3.3, respectivamente), estando presentes únicamente una serie de picos amplios, que se han asignado a la fase tetragonal del óxido de zirconio (JCPDS 80-0965) y a las fases rutilo (JCPDS 01-1292) y anatasa (JCPDS 01-0562) del óxido de titanio. Estos resultados son indicativos de que el proceso de calcinación provoca la transformación de la red metalo-orgánica en un carbón que va acompañada de la agregación del zirconio y el titanio para formar pequeñas partículas de óxido.

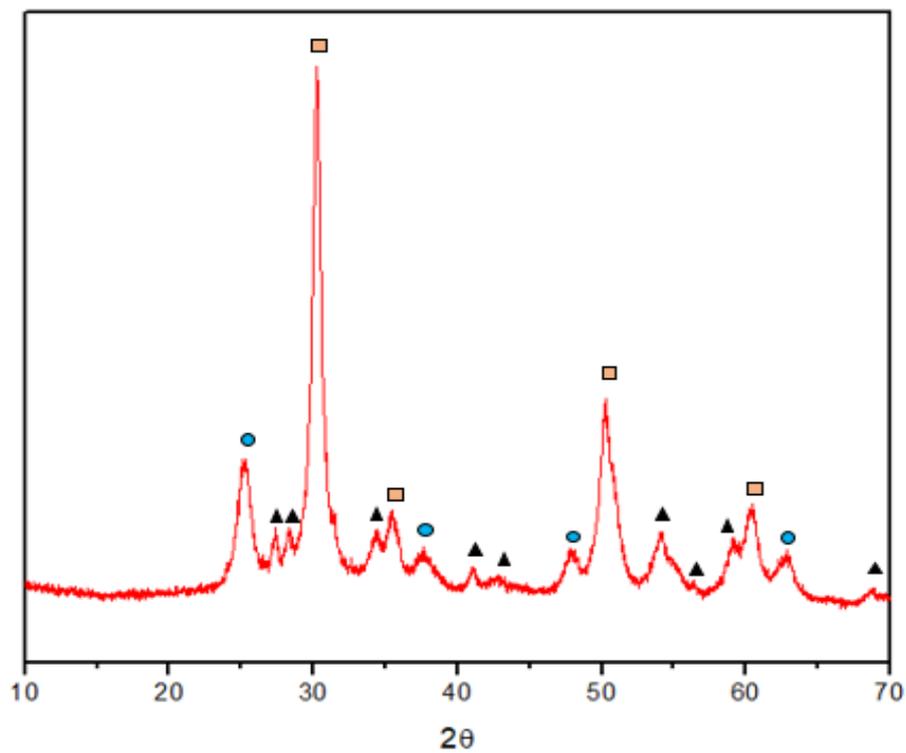


Figura 3.12. Difractograma de rayos X de la muestra C-UiO-66-12d. Los picos marcados con ■, ● y ▲ corresponden a la fase tetragonal del ZrO_2 , y a las fases anatasa y rutilo del TiO_2 , respectivamente.

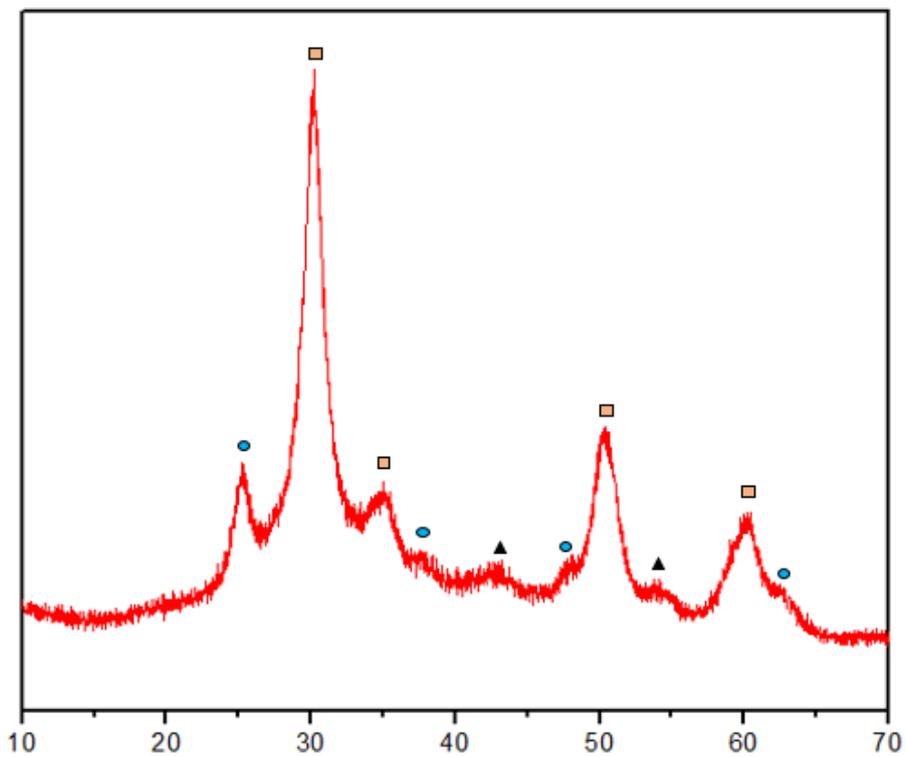


Figura 3.13. Difractograma de rayos X de la muestra C-UiO-67-12d. Los picos marcados con ■, ● y ▲ corresponden a la fase tetragonal del ZrO_2 , y a las fases anatasa y rutilo del TiO_2 , respectivamente.

3.4.2. Caracterización morfológica

En las figuras 3.14 y 3.15 se muestran las micrografías electrónicas de los carbones obtenidos, pudiéndose observar que el proceso de calcinación no produce modificaciones importantes de la morfología. Al igual que las redes metalo-orgánicas precursoras, los carbones obtenidos están formados por agregados de partículas esféricas aproximadamente del mismo tamaño que las de las muestras precursoras UiO-66-12d y UiO-67-12d.

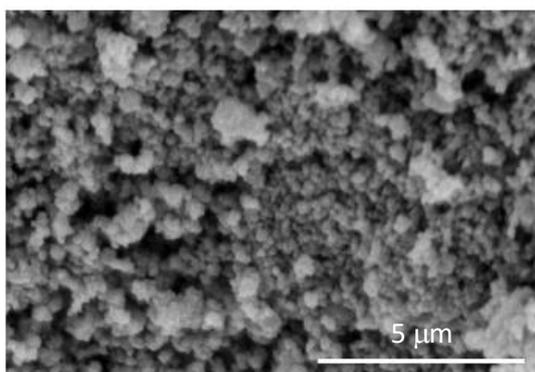


Figura 3.14. Micrografía electrónica de C-UiO-66-12d.

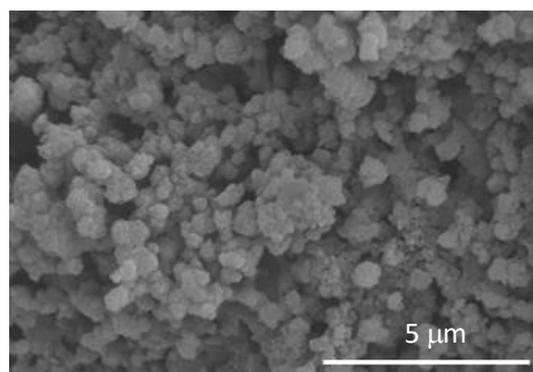


Figura 3.15. Micrografía electrónica de C-UiO-67-12d.

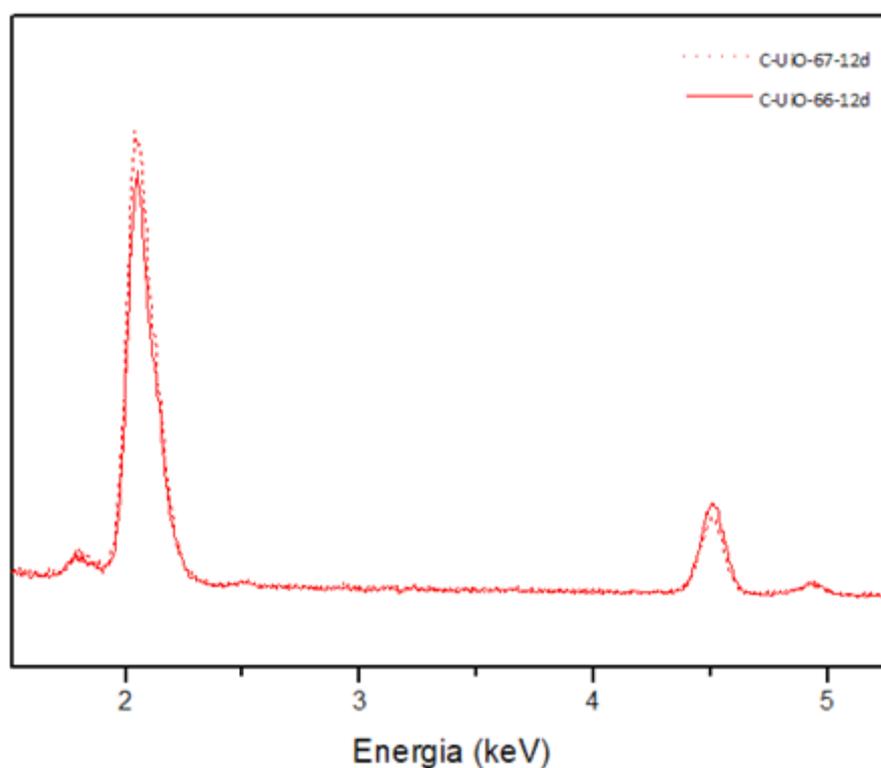


Figura 3.16. Espectros EDAX de las muestras de C-UiO-66-12d y C-UiO-67-12d en el intervalo de energía en el cual aparecen las señales correspondientes a las líneas L_α del zirconio y K_α del titanio.

Los espectros EDAX de los carbones C-UiO-66-12d y C-UiO-67-12d (figura 3.16), al igual que en el caso de las redes metalo-orgánicas precursoras, muestran dos señales, correspondientes a las líneas L_{α} del zirconio y K_{α} del titanio, indicando la presencia de ambos metales en las muestras después del proceso de calcinación.

3.4.3. Caracterización textural

En las figuras 3.17 y 3.18 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los carbones C-UiO-66-12d y C-UiO-67-12d, respectivamente. Se puede observar que, a diferencia de las muestras sin carbonizar (figuras 3.10 y 3.11), las isotermas de los carbones obtenidos presentan bucles de histéresis lo que es indicativo de mesoporosidad, por lo que, probablemente, se trate de muestras con distribuciones de poro amplias tanto en el intervalo de los microporos como de los mesoporos.

Siguiendo el mismo procedimiento descrito para las muestras sin calcinar, se determinó la superficie específica de los carbones obtenidos (tabla 3.2). Después del proceso de calcinación, la superficie específica, de ambos materiales es inferior a la de las redes metalo-orgánicas precursoras (UiO-66-12d y UiO-67-12d), aunque sigue siendo elevada, especialmente en el caso de la muestra C-UiO-67-12d.

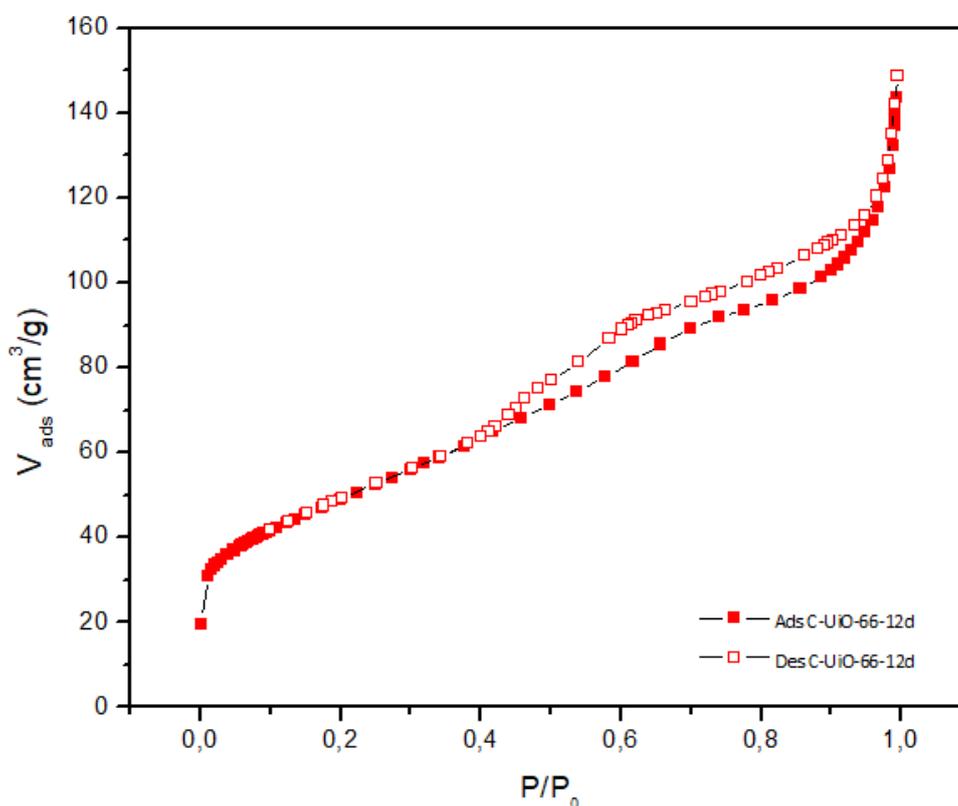


Figura 3.17. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno sobre la muestra C-UiO-66-12d.

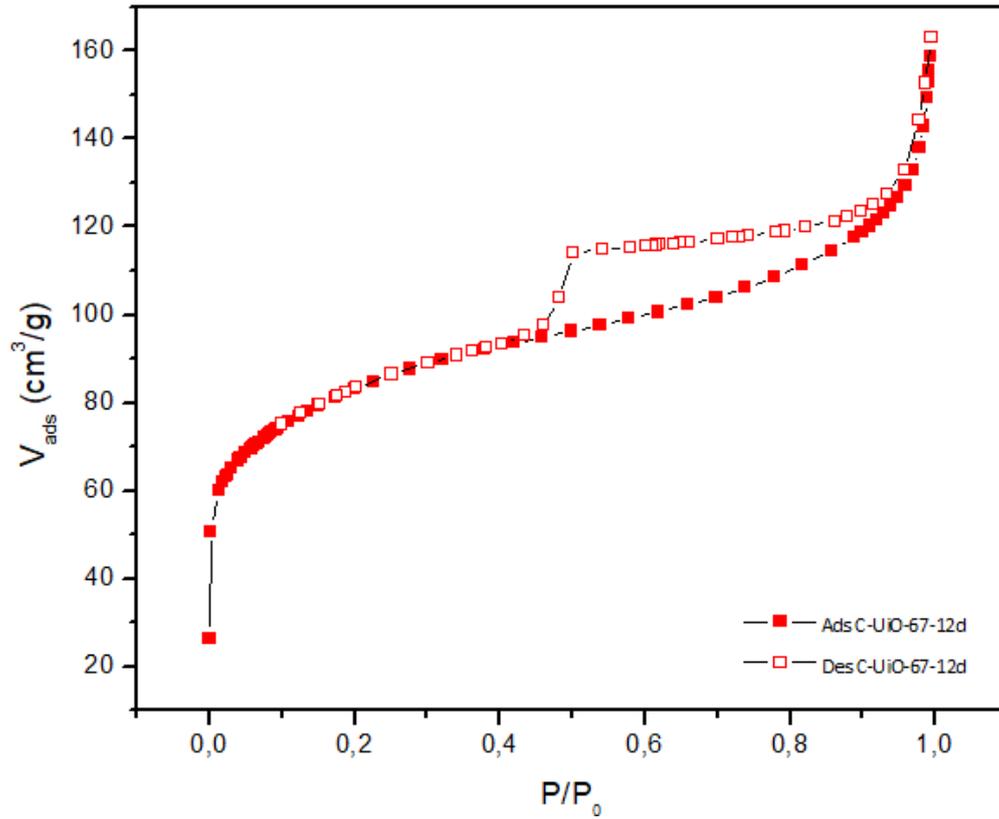


Figura 3.18. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno sobre la muestra C-UiO-67-12d

Tabla 3.2. Superficie específica de los carbones en estudio	
Muestra	Superficie específica (m ² g ⁻¹)
C-UiO-66-12d	174
C-UiO-67-12d	303

4. CONCLUSIONES

De los resultados expuestos y discutidos en la presente memoria se pueden extraer las siguientes conclusiones principales:

1. Mediante síntesis solvotermal se han preparado redes metalo-orgánicas del tipo UiO-66 y UiO-67 y, mediante un procedimiento post-sintético, se ha llevado a cabo el intercambio de los centros metálicos de zirconio por titanio. El estudio realizado mediante espectroscopia de dispersión de energía de rayos X mostró que, de los tiempos estudiados, llevar a cabo el intercambio durante 12 días permitió incorporar la mayor cantidad de titanio en las redes metalo-orgánicas preparadas.
2. La caracterización morfológica y cristalográfica de los materiales obtenidos ha demostrado que el titanio se incorpora de forma homogénea en las estructuras de ambos MOFs pero que así como el proceso de intercambio de zirconio por titanio no provoca modificaciones importantes en la morfología y en la estructura de las redes UiO-66 precursoras, sí que produce una pérdida de cristalinidad en el caso de las redes del tipo UiO-67. Tras su caracterización textural, mediante isoterma de adsorción de nitrógeno, se ha demostrado además que las redes metalo-orgánicas intercambiadas con titanio presentan el mismo tipo de isoterma que las muestras precursoras. Sin embargo, se ha observado una disminución de la cantidad de nitrógeno adsorbida, lo que pone de manifiesto que el titanio, además de intercambiarse, se incorpora en los defectos de la superficie.
3. El proceso de calcinación en atmósfera inerte de las muestras intercambiadas con titanio ha dado lugar a carbones, en los que los centros metálicos se agregan formando partículas de óxido de zirconio y titanio en su estructura, sin sufrir cambios considerables en la morfología y con distribuciones de poros tanto en el intervalo de los microporos como de los mesoporos. Debido a sus características, y a la presencia de zirconio y titanio en la estructura, los carbones preparados pueden ser materiales prometedores en el campo de la adsorción y la fotocatalisis.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Sumida, K.; Stück, D.; Mino, L.; Chai, J. D.; Bloch, E. D.; Zavorotynska, O.; Murray, L. J.; Dinca, M.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Head-Gordon, M.; Long, J. R. (2013)
J. Am. Chem. Soc., **135**, 1083.
2. Van de Voorde, B.; Boulhout, M.; Vermoortele, F.; Horcajada, P.; Cunha, D.; Lee, J. S.; Chang, J. S.; Gibson, E.; Daturi, M.; Lavalley, J. C.; Vimont, A.; Beurroies, I.; De Vos, D. E. (2013)
J. Am. Chem. Soc., **135**, 9849.
3. Gandara, F.; Furukawa, H.; Lee, S.; Yaghi, O. M. (2014)
J. Am. Chem. Soc., **136**, 5271.
4. Bai, Y.; Dou, Y.; Xie, L. H.; Rutledge, W.; Li, J. R.; Zhou, H. C. (2016)
Chem. Soc. Rev., **45**, 2327.
5. Evans, J. D.; Sumbly, C. J.; Doonan, C. J. (2014)
Chem. Soc. Rev., **43**, 5933.
6. Cohen, S. M. (2012)
Chem. Rev., **112**, 970.
7. Almeida Paz, F. A.; Klinowski, J.; Vilela, S. M. F.; Tomé, J. P. C.; Cavaleiro, J. A. S., J; Rocha, J. (2012)
Chem. Soc. Rev., **41**, 1088.
8. Furuwaka, H.; Ko, N.; Go, Y. B.; Aratani, N; Choi, S. B.; Choi, E.; Yazaydin, A. O.; Snurr, R. Q.; O’Keeffe, M.; Kim, J.; Yaghi, O. M. (2010)
Science, **329**, 424.
9. Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M. Yaghi, O. M. (2013)
Science, **341**, 1230444.
10. Farha, O. K.; Eryazici, I.; Jeong, N. C.; Hauser, B. G.; Wilmer, C. E.; Sarjeant, A. A.; Snurr, R. Q.; Nguyen, S. T.; Yazaydin, A. O.; Hupp, J. T. (2012)
11. Farha, O. K.; Yazaydin, Ö.; Eryazici, I.; Malliakas, C. D.; Hauser, B. G.; Kanatzidis, M. G.; Nguyen, S. T.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T. (2010)
Nat. Chem., **2**, 944.
12. Adil, K.; Belmabkhout, Y.; Pillai, R. S.; Cadiau, A.; Bhatt, P. M.; Assen, A. H.; Maurin, G.; Eddaoudi, M. (2017)
Chem. Soc. Rev., **46**, 3402.
13. Farrusseng, D.; Aguado, S.; Pinel, C. (2009)
Angew. Chem., **48**, 7502.
14. Chughtai, A. H.; Ahmad, N.; Younus, H. A.; Laypkov, A.; Verpoort, F (2015)

- Chem. Soc. Rev., **44**, 6804.
15. Horcajada, P.; Serre, C.; Vallet-Regí, M.; Sebban, M.; Taulelle, F.; Férey, G. (2006)
Angew. Chem., **118**, 6120.
 16. Wu, M. X.; Yang, Y. W. (2017)
Adv. Mater., **29**, 1606134.
 17. Yang, Q.; Guillerm, V.; Ragon, F.; Wiersum, A. D.; Llewellyn, P. L.; Zhong, C.; Devic, T.; Serre, C.; Maurin, G. (2012)
Chem. Commun., **48**, 9831.
 18. Katz, M. J.; Brown, Z. J.; Colón, Y. J.; Siu, P. W.; Scheidt, K. A.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. (2013)
Chem. Commun., **49**, 9449.
 19. Zhu, X.; Gu, J.; Wang, Y.; Li, B.; Li, Y.; Zhao, W.; Shi, J. (2014)
Chem. Commun., **50**, 8779.
 20. Zhu, X.; Li, B.; Yang, J.; Li, Y.; Zhao, W.; Shi, J.; Gu, J. (2014)
ACS Appl. Mater. Interfaces, **7**, 223.
 21. Khan, N. A.; Jhung, S. H. (2015)
Coord. Chem. Rev., **285**, 11.
 22. Sachdeva, S.; Pustovarenko, A.; Sudhölter, E. J. R.; Kapteijn, F.; de Smet, L. C. P. M.; Gascon, J. (2016)
CrystEngComm, **18**, 4018.
 23. Rubio-Martinez, M.; Avci-Camur, C.; Thornton, A. W.; Imaz, I.; MasPOCH, D.; Hill, M. R. (2017)
Chem. Soc. Rev., **46**, 3453.
 24. Yang, Q. H.; Xu, W.; Tomita, A.; Kyotani, T. (2005)
J. Am. Chem. Soc., **127**, 8956.
 25. Wu, Z.; Webley, P. A.; Zhao, D. (2012)
J. Mater. Chem., **22**, 11379.
 26. Xi, K.; Cao, S.; Peng, X.; Ducati, C.; Kumar, R. V.; Cheetham, A. K. (2013)
Chem. Commun., **49**, 2192.
 27. Chaikittisilp, W.; Ariga, K.; Yamauchi, Y. (2013)
J. Mater. Chem. A, **1**, 14.
 28. Hu, M.; Reboul, J.; Furukawa, S.; Torad, N. L.; Ji, Q.; Srinivasu, P.; Ariga, K.; Kitagawa, S.; Yamauchi, Y. (2012)
J. Am. Chem. Soc., **134**, 2864.

29. Li, X.; Zhang, B.; Fang, Y.; Sun, W.; Qi, Z.; Pei, Y.; Qi, S.; Yuan, P.; Luan, X.; Goh, T. W.; Huang, W. (2017)
30. Bhadra, B. N.; Ahmed, I.; Kim, S.; Jhung, S. H. (2017)
Chem. Eng. J., **314**, 50.
31. Hashemi, B.; Zohrabi, P.; Raza, N.; Kim, K. H. (2017)
Trends Anal. Chem., **97**, 65.
32. Wang, S.; Wang, X. (2015)
Small, **11**, 3097.
33. Dhakshinamoorthy, A.; Asiri, A. M.; Garcia, H. (2016)
Angew. Chem. Int. Ed., **55**, 5414.
34. Li, Y.; Xu, H.; Ouyang, S.; Ye, J. (2016)
Phys. Chem. Chem. Phys., **18**, 7563.
35. Fu, Y.; Sun, D.; Chen, Y.; Huang, R.; Ding, Z.; Fu, X.; Li, Z. (2012)
Angew. Chem. Int. Ed., **51**, 3364.
36. Rozes, L.; Sanchez, C. (2011)
Chem. Soc. Rev., **40**, 1006.
37. Smith, S. J. D.; Ladewig, B. P.; Hill, A. J.; Lau, C. H.; Hill, M. R. (2015)
Scientific Reports, **5**, 7823.
38. Kim, M.; Cahill, J. F.; Fei, H.; Prather, K. A.; Cohen, S. M. (2012)
J. Am. Chem. Soc., **134**, 18082.
39. Shi, P. F.; Zhao, B.; Xiong, G.; Hou, Y. L.; Cheng, P. (2012)
Chem. Commun., **48**, 8231.
40. Pan, L.; Muhammad, T.; Ma, L.; Huang, Z. F.; Wang, S.; Wang, L.; Zou, J. J.; Zhang, X. (2016)
Appl. Catal. B: Environ., **189**, 181.
41. An, H. J.; Bhadra, B. N.; Khan, N. A.; Jhung, S. H. (2018)
Chem. Eng. J., **343**, 447.
42. Klug, H. P.; Alexander, L. E. (1974)
"X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials"
Wiley: New York.
43. Azároff, L. V.; Buerger, M. J. (1958)
"The Powder Method in X-ray Crystallography"
McGraw Hill: New York.

44. James, R. W. (1962)
"The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays"
G. Bell and Sons: London.
45. Bragg, W. H. (1915)
Nature, **95**, 561.
46. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. (2015)
Pure Appl. Chem., **87**, 1052.
47. Brunauer, S.; Emmet, P.; Teller, E. (1938)
J. Am. Chem. Soc., **60**, 309.
48. Garibay, S. J.; Cohen, S. M. (2010)
Chem. Commun., **46**, 7700.
49. Santaclara, J. G.; Olivos-Suarez, A. I.; Gonzalez-Nelson, A.; Osadchii, D.; Nasalevich, M. A.; Van der Veen, M. A.; Kapteijn, F.; Sheveleva, A. M.; Veber, S. L.; Fedin, M. V.; Murray, A. T.; Hendon, C. H.; Walsh, A.; Gascon, J. (2017)
Chem. Mater., **29**, 8963.