

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES HÍBRIDOS BASADOS EN MOF



UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Rafael Manuel Segovia Brome

Tutores:

Dra. Regla Ayala Espinar, Universidad de Sevilla

Dr. Carlos López Cartes, Universidad de Sevilla

Índice

1. Introducción	1
2. Metodología.....	9
2.1. Materiales.....	9
2.2. Síntesis.....	9
2.3. Caracterización.....	10
2.3.1. Difracción de rayos X (DRX).....	11
2.3.2. Espectroscopía Infrarroja (IR).....	11
2.3.3. Análisis termogravimétrico (TGA).....	12
2.3.4. Fisisorción.....	12
2.3.5. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	12
2.3.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	13
2.3.7. Medida de la actividad fotocatalítica.....	13
3. Resultados y discusión	14
3.1. Difracción de rayos X.....	15
3.2. Espectroscopía Infrarroja (IR).....	19
3.3. Termogravimetría.....	21
3.4. Fisisorción	23
3.5. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	25
3.6. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	30
3.7. Medida de la actividad fotocatalítica.....	32
4. Resumen y conclusiones.....	36
5. Referencias	38

1. Introducción

Los *metal-organic frameworks* (MOFs) son un tipo de polímeros de coordinación constituidos por iones o centros metálicos unidos entre sí por ligandos orgánicos. Presentan estructura cristalina y destacan por su alta porosidad, interconectada, y su elevada superficie específica. Además, el amplio rango de posibilidades para la elección del componente metálico y del componente orgánico hace estos materiales útiles para diversas aplicaciones, entre las que destacan la adsorción, separación y almacenamiento de gases (hidrógeno, metano), captura de CO₂, degradación de contaminantes ambientales, catálisis heterogénea, sensores químicos, liberación controlada de fármacos, baterías y supercondensadores, pudiendo diseñar el material según las necesidades [1][2][3].

La elección del componente orgánico permite controlar la geometría y la conectividad de los poros, mostrando así una mayor versatilidad en cuanto a diseño respecto a materiales porosos convencionales como carbones activos, sílice o zeolitas. No obstante, son naturalmente no conductores de electricidad y presentan baja estabilidad frente al agua, altas temperaturas y haces de electrones intensos [4].

En general, los ligandos son moléculas aromáticas rígidas. Actualmente, los más empleados son los ácidos carboxílicos que, junto a los iones metálicos, constituyen agregados metal-carboxilato denominados unidades de construcción secundarias (SBUs, por sus siglas en inglés), unidas entre sí. Debido a que el tamaño de las moléculas orgánicas no afecta a la estructura de las SBUs, se puede generar el mismo tipo de red con un tamaño de poro distinto si se emplean moléculas orgánicas de mayor o menor longitud siempre que mantengan el mismo grado de conectividad que la original. Este fenómeno, conocido como expansión isoreticular, es uno de los que permite regular la superficie específica y las propiedades de absorción de un mismo tipo de MOF [5]. Por el contrario, dos fenómenos perjudican el control estructural sobre el MOF. Por un lado, el aumento de la longitud de las moléculas orgánicas puede dar lugar a redes

interpenetradas debido a la posibilidad de formación de estructuras en los espacios vacíos de los poros. Esto se traduce en una disminución del tamaño medio de poro. Por otra parte, ciertos MOFs son polimórficos, es decir, a partir de las mismas SBUs y de las mismas moléculas orgánicas, pueden generarse redes distintas (Figura 1).

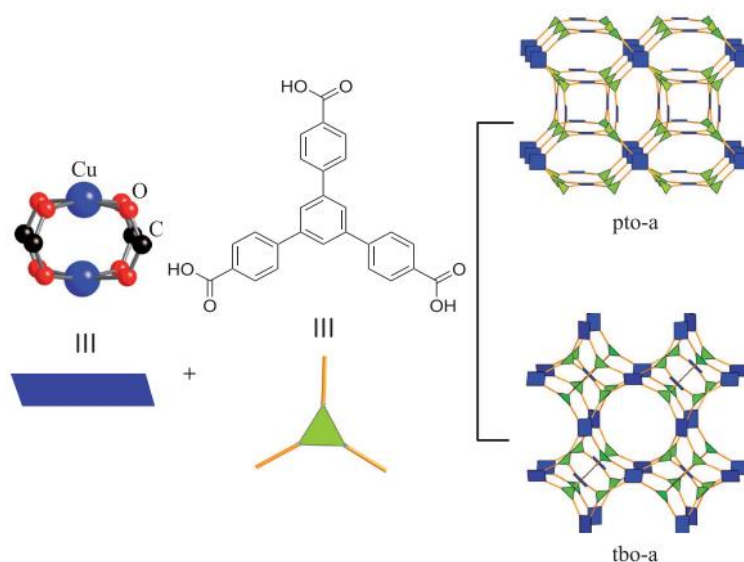


Figura 1. Representación del fenómeno de polimorfismo en los MOFs. Dos átomos de cobre unidos a 4 grupos carboxilatos dan lugar a un tipo de SBU que, combinada con ligandos triangulares, puede resultar en dos estructuras distintas: pto o tbo. La letra a indica que son las representaciones aumentadas de dichas redes [5].

El método de síntesis juega un papel fundamental en el proceso de obtención de los MOF, pues afecta al tiempo de reacción, rendimiento, tamaño de partícula, morfología y a la posibilidad de implementación del proceso a gran escala. Además de la síntesis a temperatura ambiente o por calefacción eléctrica convencional, en los últimos 20 años se han desarrollado métodos más avanzados: calentamiento por microondas, métodos electroquímicos, métodos mecanoquímicos y ultrasonidos.

Se denomina síntesis convencional al conjunto de métodos de reacción que emplean calentamiento eléctrico. Dado que la temperatura es uno de los parámetros fundamentales en el proceso, es habitual clasificarlos en dos rangos de temperatura: solvotermal y no solvotermal. Las reacciones solvotermales son aquellas que se llevan a cabo en recipientes cerrados bajo una presión autógena y a una temperatura superior

a la temperatura de ebullición del disolvente. Por el contrario, las no solvotermales se realizan a presión atmosférica y a una temperatura inferior o igual a la temperatura de ebullición del disolvente [6].

Debido a la elevada capacidad de adsorción y superficie específica, una de las aplicaciones más relevantes de los MOF se encuentra en procesos de catálisis heterogénea y más específicamente en la fotocatalisis. Para que funcionasen por sí mismos sería necesario un ligando orgánico fotoactivo que dote al MOF de las características propias de un semiconductor. Así, pueden absorber luz mediante la transferencia de electrones desde el mayor orbital molecular ocupado (HOMO, highest occupied molecular orbital) hasta el menor orbital molecular no ocupado (LUMO, lowest unoccupied molecular orbital). Los electrones excitados viajan por la red cristalina hasta los centros metálicos donde pueden participar en reacciones foto-redox, como la reducción de CO_2 , la descomposición de agua o la fotodegradación de contaminantes orgánicos en disolución [3].

Aún más variedad de propiedades puede obtenerse mediante la fabricación de materiales compuestos, aunando las ventajas de los MOF y de otro tipo de material funcional con propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas o catalíticas. Hasta el momento, se han desarrollado materiales compuestos de MOF con nanopartículas metálicas (MNPs), óxidos, puntos cuánticos (QDs), polioxometalatos (POMs), polímeros, grafeno, nanotubos de carbono (CNTs) y biomoléculas [7].

Las MNPs poseen propiedades distintas a las del propio material en tamaño macroscópico, debido a la elevada relación superficie volumen que presentan. Los compuestos MNP/MOF son aplicados en almacenamiento de hidrógeno (Pd/MIL-100(Al) o Mg/SNU-90'), catálisis heterogénea (AuPd/MIL-101), producción fotocatalítica de hidrógeno (Pt/Ti-MOF-NH₂) y como sensores (Ag/HKUST-1 para Surface-enhanced Raman scattering), aprovechando, por un lado, la limitación de

crecimiento de las MNPs encerradas en el MOF y, por otro, la elevada superficie específica y selectividad dimensional de éstos [7].

Los óxidos metálicos, ampliamente usados en electrónica, óptica, almacenamiento y conversión de energía electroquímica o transformación de energía solar, se pueden integrar en materiales compuestos con MOF para obtener, principalmente, propiedades magnéticas o semiconductoras. Estos materiales compuestos óxido metálico/MOF pueden usarse como precursores en la fabricación de materiales catalíticos avanzados a través de lo que se conoce como síntesis mediada por MOF (MOFMS), en las que se usa el MOF como material de sacrificio. Para ello, son generalmente sometidos a un tratamiento térmico a alta temperatura y en una atmósfera determinada. Como consecuencia del aumento de temperatura, la estructura colapsa: los ligandos orgánicos se calcinan o se carbonizan y los iones o los centros metálicos pueden evaporarse o mantenerse en la estructura resultante y reaccionar con los elementos presentes en dicha atmósfera.

La principal ventaja de las MOFMS es su versatilidad y sencillez, permitiendo la obtención de nanopartículas de óxidos metálicos, carbones activos nanoestructurados y sistemas compuestos nanopartículas-carbón. Por ello, han sido utilizadas en los últimos años en la obtención de catalizadores. En este caso, la elección del MOF precursor se basa principalmente en el metal, pues determina la aplicación catalítica final, mientras que el ligando orgánico y las condiciones de síntesis (atmósfera, temperatura, tiempo y rampa de calentamiento) se entienden como parámetros para optimizar el resultado [2].

El TiO_2 es un óxido inorgánico utilizado habitualmente en la industria como pigmento blanqueante o en recubrimientos anticorrosivos. Tiene alta estabilidad física y química en ambientes ácidos y oxidantes, y un alto índice de refracción. Desde el punto de vista electrónico, es un material semiconductor tipo n, con un ancho de gap de 3,2 eV. El

conjunto de propiedades ópticas y electrónicas del TiO_2 lo hacen adecuado para múltiples aplicaciones: celdas solares, sensores o como fotocatalizador.

El dióxido de titanio presenta tres estructuras cristalinas distintas, conocidas como anatasa, rutilo y brookita. Las más comunes son la anatasa y el rutilo, siendo esta última la estructura más estable térmicamente de las tres, puesto que la anatasa y la brookita experimentan un cambio de fase a 600°C y se transforman en rutilo.

Como constituyente de fotocatalizadores una aplicación de interés es la obtención de hidrógeno (H_2) a partir de mezclas alcohólicas con agua. Aunque ya había sido utilizado anteriormente como catalizador, su aplicación a escala industrial ha estado limitada por su reducida superficie específica, su baja eficiencia cuántica y su pobre capacidad de absorción [8].

Las tres fases del TiO_2 tienen un potencial de la banda de conducción adecuado para la reducción de H^+ a H_2 . No obstante, la anatasa presenta una mayor actividad fotocatalítica que el rutilo, aparentemente debido a que la diferencia de potencial entre la banda de conducción de la fase cristalina y el potencial de reducción del H^+/H_2 es mayor para la anatasa (0,29 eV) que para el rutilo (0,09 eV), lo que implica que la transferencia de electrones para la reducción sea más favorable en la anatasa (ver Figura 2). Otra explicación que se le da es el mayor tiempo de vida media de los pares electrón-hueco en la anatasa [9].

A pesar de todo ello, el dióxido de titanio exhibe una baja actividad fotocatalítica para la reducción de H^+ mediante luz solar por dos motivos: el TiO_2 absorbe principalmente radiación ultravioleta y ésta sólo supone un 5% del espectro solar; aproximadamente el 90% de los pares electrón-hueco formados se recombinan en el interior del cristal.

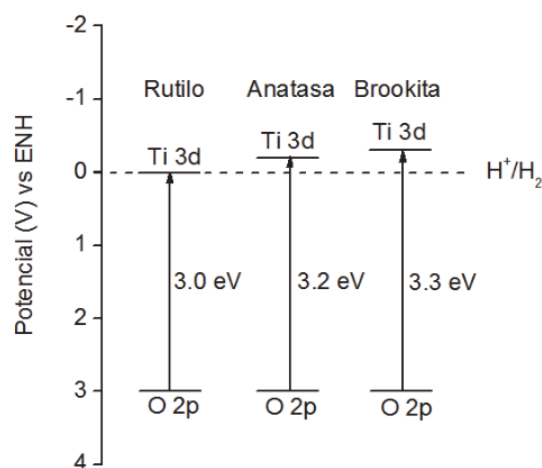


Figura 2. Estructura de bandas a $\text{pH} = 0$ de los polimorfos de TiO_2 : rutilo, anatasa y brookita [9].

Las estrategias para mejorar la actividad fotocatalítica se centran en inhibir la recombinación de los pares electrón-hueco. Para ello, se dopa el TiO_2 con algún tipo de metal noble, lo que genera una barrera de Schottky que disminuye dicha recombinación. El efecto de inhibición es mayor cuanto mayor sea la función trabajo del metal noble, por lo que el platino es el material óptimo. Sin embargo, su elevado coste no permite que la producción de H_2 con sistemas Pt/TiO_2 sea llevada a escala industrial.

Otro modo de mejorar la separación de las cargas es combinarlo con otro semiconductor con potenciales de las bandas de valencia y de conducción tales que los electrones fotoexcitados se trasladarán desde el semiconductor con un potencial de la banda de conducción más negativo al más positivo y los huecos lo harán desde el semiconductor con un potencial de la banda de valencia más positivo al más negativo (ver Figura 3). Por este motivo, aunque la anatasa sea la fase más activa fotocatalíticamente, se combina con rutilo para mejorar la separación de cargas [10].

La búsqueda de un sistema híbrido de producción de hidrógeno más asequible implica la combinación del dióxido de titanio con metales más baratos o semiconductores más accesibles.

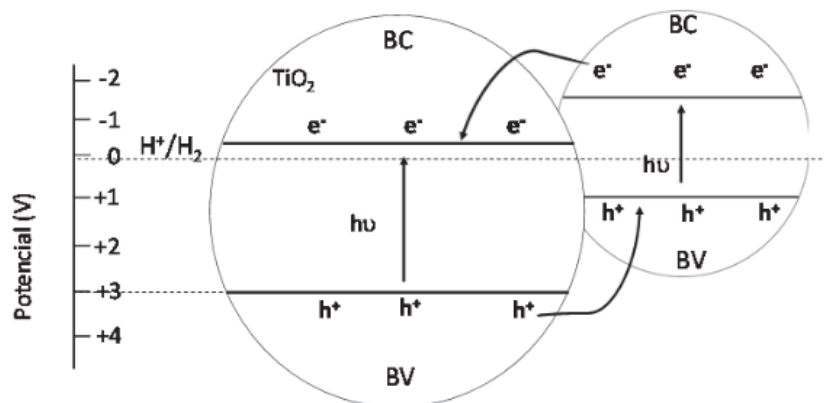


Figura 3. Esquema de la transferencia de cargas entre el TiO_2 y un semiconductor con bandas de conducción y de valencia más negativas [9].

En relación con la electrónica del proceso, es preferible que el semiconductor con el que se combine el TiO_2 tenga un potencial de la banda de conducción más negativo, facilitando la transferencia de electrones a la banda de conducción de la anatasa para dar lugar a la reducción de los H^+ . Si además el semiconductor tiene un gap menor, facilitaría la absorción de fotones en una mayor parte del espectro solar. En este sentido, algunos candidatos son Cu_2O , SiC , CdS , ZnO .

En este trabajo se pretende sintetizar y caracterizar un sistema híbrido derivado de materiales tipo MOF/ TiO_2 y estudiar su actividad fotocatalítica para la obtención de H_2 por fotorreformado de una mezcla de etanol-agua. El MOF empleado es el HKUST-1 o $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, que puede sintetizarse por diversos métodos a partir de sales de cobre con ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico como ligando.

El MOF-199, más conocido como HKUST-1 (Figura 4) por ser desarrollado originalmente en la Hong Kong University of Science and Technology por Chui, es uno de los más citados y empleados debido a su alta superficie específica, elevado volumen de poro, alta estabilidad térmica ($\sim 300^\circ\text{C}$), y facilidad de síntesis. Sus centros metálicos son de cobre, unidos

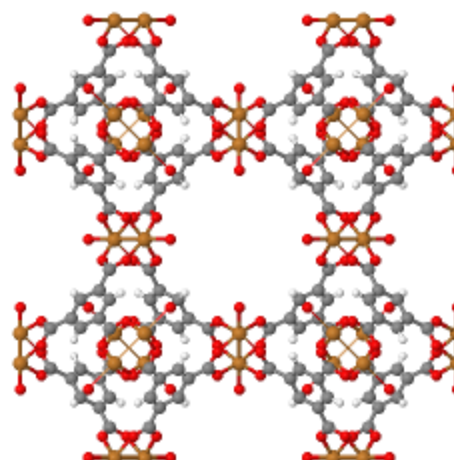


Figura 4. Estructura del HKUST-1. Fuente: chemtube3d.com (University of Liverpool).

entre sí por ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC). Los iones de Cu (II) forman dímeros en los que cada uno de ellos se encuentra unido a cuatro oxígenos pertenecientes a ligandos BTC y moléculas de agua, dando lugar a cristales de red cúbica centrada en las caras con un sistema tridimensional de microporos (9Å por 9Å) [2][11].

La obtención de los sistemas híbridos CuO/TiO₂ se realizará mediante la calcinación de los sistemas HKUST-1/TiO₂. La separación que existe entre los iones de cobre en el MOF permitiría que, durante el proceso de calcinación, nanopartículas de óxido de cobre (semiconductor) queden altamente dispersas sobre los cristales de TiO₂, favoreciendo la fotocatalisis en base a lo explicado anteriormente.

2. Metodología

2.1. Materiales

Para la síntesis del HKUST-1 se empleó:

- Metal: nitrato de cobre trihidratado (Cu(NO₃)₂ · 3H₂O) de Acros Organics.
- Ligando orgánico: ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (H₃BTC) (C₉H₆O₆, 98%) o ácido trimésico de Alfa Aesar.
- Disolvente: etanol (EtOH).

En la preparación del sistema híbrido se agregó:

- Dióxido de titanio (TiO₂) Degussa P25 (85 anatasa – 15 rutilo, 99,9%).

2.2. Síntesis

La preparación de las muestras, tanto del HKUST-1 como del híbrido HKUST-1/P25, se llevó a cabo mediante síntesis por reflujo.

Para la realización de la síntesis por reflujo del HKUST-1 (R) se disuelven por separado el nitrato de cobre y el BTC en 125mL de etanol cada uno. Una vez disueltos, se mezclan y se calientan a reflujo durante 24 horas, con agitación magnética.

En el caso de la síntesis por reflujo del HKUST-1/P25 (HR) se mezclan primero el TiO₂ y la disolución del nitrato de cobre con agitación continua y, posteriormente, se añade la disolución de H₃BTC, calentando la mezcla a reflujo durante 24 horas.

En ambos casos, una vez finalizado el reflujo, se deja enfriar y se centrifuga la mezcla a 3000 rpm durante 5 minutos. Se elimina el sobrenadante, se lava la muestra con etanol a temperatura ambiente volviéndose a centrifugar en las mismas condiciones. Se elimina de nuevo el sobrenadante y se seca el sólido a temperatura ambiente durante 24 horas. A continuación, se seca en la estufa a 120°C durante 24 horas.

Las cantidades utilizadas de reactivos para cada muestra se recogen en la Tabla 1. El número que sigue a las letras en las muestras híbridas indica la relación Cu/Ti del producto final. Posteriormente se indicará cómo se ha obtenido dicha relación a partir de la termogravimetría.

La obtención de los sistemas híbridos CuO/P25 se llevó a cabo por calcinación de las muestras en aire a 400°C durante 3h en horno mufla, con una rampa de calentamiento de 10°C/min desde temperatura ambiente, y enfriamiento posterior libre.

Tabla 1. Cantidades en gramos de las sustancias usadas en cada síntesis.

Muestra	P25 (g)	Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O (g)	H ₃ BTC (g)
R	0	8,75	4,20
HR 1,13	0,91	8,75	4,20
HR 0,35	3,00	8,75	4,20
HR 0,24	3,00	4,38	4,20
HR 0,21	3,00	4,39	2,09
HR 0,12	3,00	2,20	1,05
HR 0,09	3,00	2,20	1,07

2.3. Caracterización

A continuación, se explican brevemente las técnicas que se han empleado para la caracterización de las muestras.

2.3.1. Difracción de rayos X (DRX)

La DRX se basa en la interferencia constructiva de los rayos X difractados por los planos atómicos del cristal. La condición de interferencia constructiva viene dada por la ley de Bragg, que relaciona el espaciado interplanar, d_{hkl} , con el ángulo que forman los planos atómicos con el rayo incidente/difractado, θ_{hkl} .

Es una técnica de caracterización que permite identificar las fases cristalinas presentes en un material por comparación de los difractogramas experimentales con bases de datos. Además, la DRX permite medir de manera indirecta propiedades estructurales de las fases cristalinas presentes como el tamaño de grano mediante la fórmula de Scherrer [12] y cuantificar el porcentaje presente de cada una de ellas en el caso de muestras heterogéneas.

El equipo usado para las medidas es un difractómetro de polvo Panalytical X'PERT PRO con cargador automático de muestras en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS). Se han registrado los difractogramas en un rango 2θ entre 5° y 60° , un paso de barrido de $0,02^\circ$ y un tiempo de adquisición de 200 segundos por punto. Para el análisis de los difractogramas se ha usado el programa X'Pert Highscore Plus.

2.3.2. Espectroscopía Infrarroja (IR)

Es una técnica de espectroscopía de absorción que opera en la zona infrarroja del espectro electromagnético y, como tal, se usa para identificar sustancias químicas. Se basa en el fenómeno de absorción de aquellas frecuencias que son frecuencias de resonancia (vibracionales, rotacionales) de una molécula dada. Es sensible a los posibles grupos funcionales presentes en la muestra.

Para el registro de los espectros se prepararon pastillas mezclando una pequeña cantidad de las muestras con bromuro potásico (KBr) en un mortero de ágata y prensando la muestra posteriormente. Se empleó un espectrofotómetro Thermo Scientific NICOLET iS5 iD1 Transmission del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universidad de Sevilla.

2.3.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

Es una técnica de análisis térmico que aporta información sobre fenómenos como transiciones de fase, absorción, adsorción y desorción y descomposición térmica. Para ello, se mide la evolución de la masa a lo largo del tiempo mientras se incrementa la temperatura en atmósfera controlada [13].

El equipo empleado fue un TGA/ATD/CDB TA Instruments Q 600 del ICMS con rampas de calentamiento de 10 °C/min entre 20°C y 500°C en flujo de aire.

2.3.4. Fisisorción

Técnica que aporta información sobre propiedades texturales de sólidos porosos y polvos finos. Se mide la capacidad de adsorción de un gas usado como sonda por parte del material en estudio. La relación, a temperatura constante, entre la cantidad adsorbida y la presión de equilibrio (o presión relativa a la presión de saturación de vapor a la temperatura de adsorción) del gas se denomina isoterma de adsorción. Esta isoterma puede clasificarse por comparación con uno de los ocho tipos de isotermas existentes. A partir de las isotermas de adsorción y utilizando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) se calcula la superficie específica [14].

Para realizar la medida, las muestras fueron previamente activadas a 200°C con un flujo de N₂ durante 1h. El equipo utilizado es del modelo Gemini V-2365//V1.00 de Micromeritics perteneciente al Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universidad de Sevilla.

2.3.5. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Esta técnica de microscopía, con una resolución espacial nanométrica, permite la caracterización estructural de un material haciendo incidir sobre él un haz de electrones que atraviesa la muestra. Mediante el registro y análisis de difractogramas de electrones, al igual que en la DRX, se pueden identificar las fases cristalinas presentes. El análisis de las imágenes permite determinar la distribución espacial de las fases presentes en la muestra además de estudiar la morfología y tamaño de los cristales de

cada una de ellas [15]. Para su estudio, las muestras se dispersaron en etanol y se depositaron sobre una rejilla con película de carbón agujereado. Los registros experimentales se obtuvieron en un equipo CM200 en los Servicios Generales de Investigación (SGI) de la Universidad de Sevilla. El análisis de los resultados se ha realizado con el programa Digital Micrograph.

2.3.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se trata de una técnica de microscopía con resolución nanométrica que se basa en el escaneo de la superficie con un haz de electrones. Permite, mediante el registro de señales provenientes de la muestra y sincronizadas con el barrido, conocer la topografía de la muestra y su composición química. Las muestras deben ser conductoras. En caso contrario, debe hacerse un recubrimiento con un material conductor [16].

El equipo utilizado fue un microscopio Hitachi 54800 SEM-FE6 de alta resolución (1-3 nm) del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ISCM). Las muestras se recubrieron con cromo previamente a su análisis.

2.3.7. Medida de la actividad fotocatalítica

El objetivo es medir la producción de hidrógeno por fotocatálisis usando las muestras, suspendidas en una disolución de etanol-agua.

El equipo empleado para este estudio se encuentra en el Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica de la Universidad de Cádiz. Un esquema del mismo se encuentra en la Figura 5. Consta de un simulador de luz solar clase AAA del fabricante Oriel con una intensidad de 1 sol (1000 W/m^2); un reactor de teflón dividido en cuatro subreactores; un sistema de agitación magnético a 800 rpm para asegurar la homogeneidad de la suspensión de los catalizadores en la mezcla de etanol-agua durante la reacción fotocatalítica; un baño termostático para mantener la temperatura a 25°C ; un sistema analítico compuesto por el software Thermo Scientific™ Dionex™ Chromeleon™ 7.2. y dos cromatógrafos Thermo Trace

1310, con detectores de conductividad térmica (TCD). El gas portador empleado es el argón, pues es más adecuado para analizar los niveles de producción de hidrógeno.

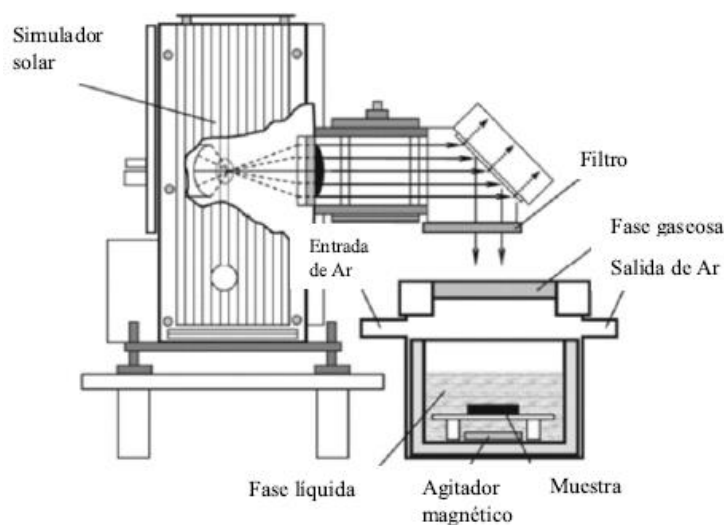


Figura 5. Equipo desarrollado por la Universidad de Cádiz para estudios fotocatalíticos.

Para la realización del ensayo se toman 100 mg de la muestra correspondiente y se dispersan en 70 mL de una mezcla de etanol-agua. Se introduce en el fotorreactor y se recogen los datos de producción de hidrógeno durante 24 horas.

En aquellos casos en los que se adiciona platino a las muestras, se hace añadiendo una carga de 0,1% de Pt en peso respecto al total de la muestra a la disolución. A continuación, se activa el simulador solar durante el tiempo suficiente para que el Pt se fotodeposite sobre las muestras y, por último, se lleva a cabo el ensayo durante 24 horas.

3. Resultados y discusión

En la Tabla 2 se recogen los datos de rendimiento referidos a la síntesis del HKUST-1. En todos los casos se obtiene un rendimiento de entre 40-50%. La comparación de los valores obtenidos para los sistemas híbridos HKUST-1/P25 con la muestra R, que no contiene P25, permite afirmar que éste no afecta al rendimiento. Es probable que, con otros métodos como la síntesis solvotermal se obtenga un rendimiento mayor, de acuerdo con experimentos anteriores de síntesis de HKUST-1 [17].

Tabla 2. Recopilación de los rendimientos obtenidos en la síntesis de las muestras de HKUST-1 y los sistemas híbridos HKUST-1/P25. Se indica con * la imposibilidad de calcularlo.

Muestra	Rendimiento
R	41,72%
HR 1,13	45,02%
HR 0,35	41,05%
HR 0,24	45,77%
HR 0,21	*
HR 0,12	48,50%
HR 0,09	*

3.1. Difracción de rayos X

Se presentan, en la Figura 6, los diagramas de difracción de rayos X de las muestras de HKUST-1, de P25, de los híbridos HKUST-1/P25 preparados, y el simulado a partir de la estructura del HKUST-1.

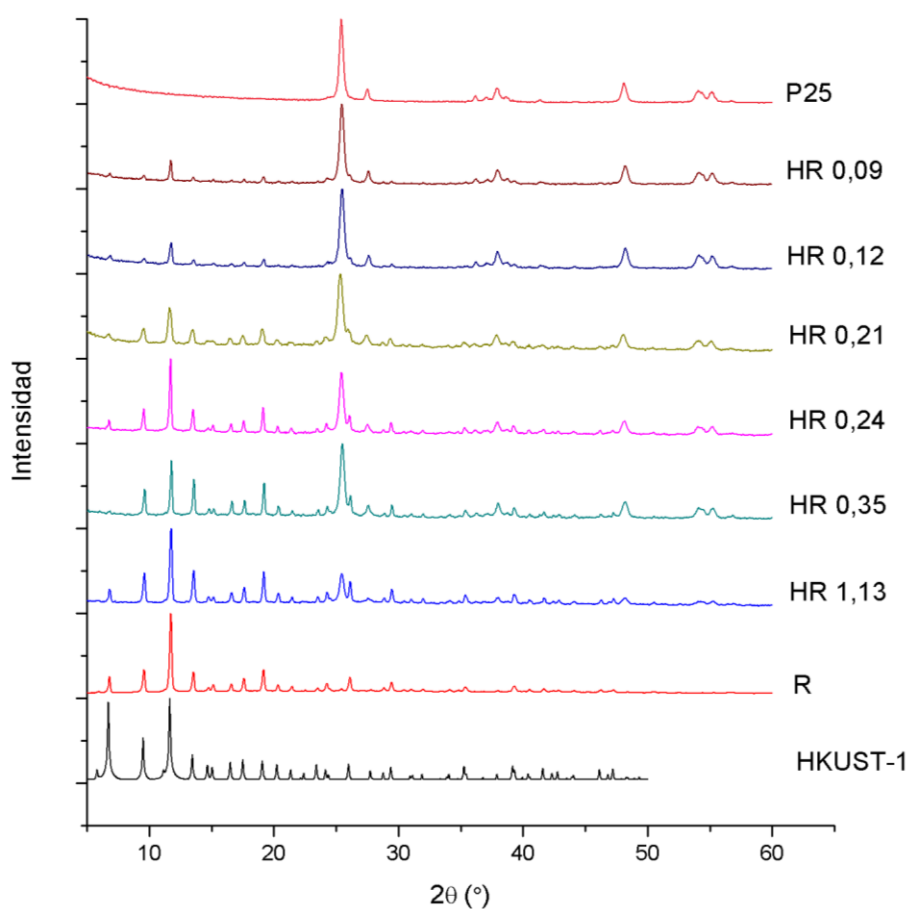


Figura 6. Diagramas de DRX de las muestras de HKUST-1, los sistemas híbridos HKUST-1/P25, el P25 y el HKUST-1 teórico.

Comenzando por la muestra R, se observa que todos sus picos pueden asociarse con los picos del difractograma teórico del HKUST-1. Destacan como diferencia los dos primeros picos del teórico, a $2\theta = 5,82^\circ$ y $2\theta = 6,72^\circ$, que corresponden a las reflexiones en los planos 111 y 200. En la R aparecen ambos, pero con menor intensidad relativa. No obstante, podemos afirmar que en la preparación por reflujo se obtiene HKUST-1.

En la Tabla 3 se encuentran recogidos los picos del difractograma del TiO₂ P25 y se comparan con los picos de la anatasa y el rutilo de un estudio de caracterización del P25 [18]. Las diferencias entre los picos son mínimas y pueden considerarse error experimental. Así, se confirma la presencia de anatasa y rutilo en el P25.

Tabla 3. Comparación entre los picos del P25 obtenidos por DRX con los obtenidos de un estudio de caracterización del P25. [18]. Se incluyen las reflexiones de las estructuras anatasa y rutilo [19].

Picos DRX ($2\theta^\circ$)		
P25 (DRX)	Anatasa (hkl)	Rutilo (hkl)
25,37	25,4 (101)	
27,52		27,5 (110)
36,17		36,2 (101)
37,87	37,9 (004)	
38,62	39,0 (112)	
41,27		41,2 (111)
48,12	48,0 (200)	
54,07	53,8 (105)	
54,37		54,4 (211)
55,17	55,0 (211)	
56,47		56,5 (220)
-	62,8 (118)	

En todas las muestras híbridas se encuentra correspondencia con los picos de P25 o con los de HKUST-1. Por tanto, el P25 no dificulta la formación del HKUST-1 durante la síntesis. La intensidad de los picos varía acorde a la relación Cu/Ti empleada en la

síntesis. A medida que ésta descende, los picos de HKUST-1 son menos intensos y los de P25 más intensos, y viceversa. No se observan picos en otras posiciones, por lo que se descarta la aparición de otras estructuras cristalinas.

En la Figura 7 se muestran los difractogramas pertenecientes a las muestras calcinadas. Como resultado de la calcinación del sistema HKUST-1/P25, se esperaba obtener sistemas híbridos de óxido de cobre con óxido de titanio. La comparación de los difractogramas experimentales con las posibles fases de CuO y Cu₂O permite identificar la presencia de óxido de cobre tenorita, CuO, cuya estructura es monoclinica [20]. Tal y como puede observarse en dicha figura, todas las reflexiones de las muestras híbridas se asocian, o bien a las reflexiones del P25, o a las reflexiones de CuO.

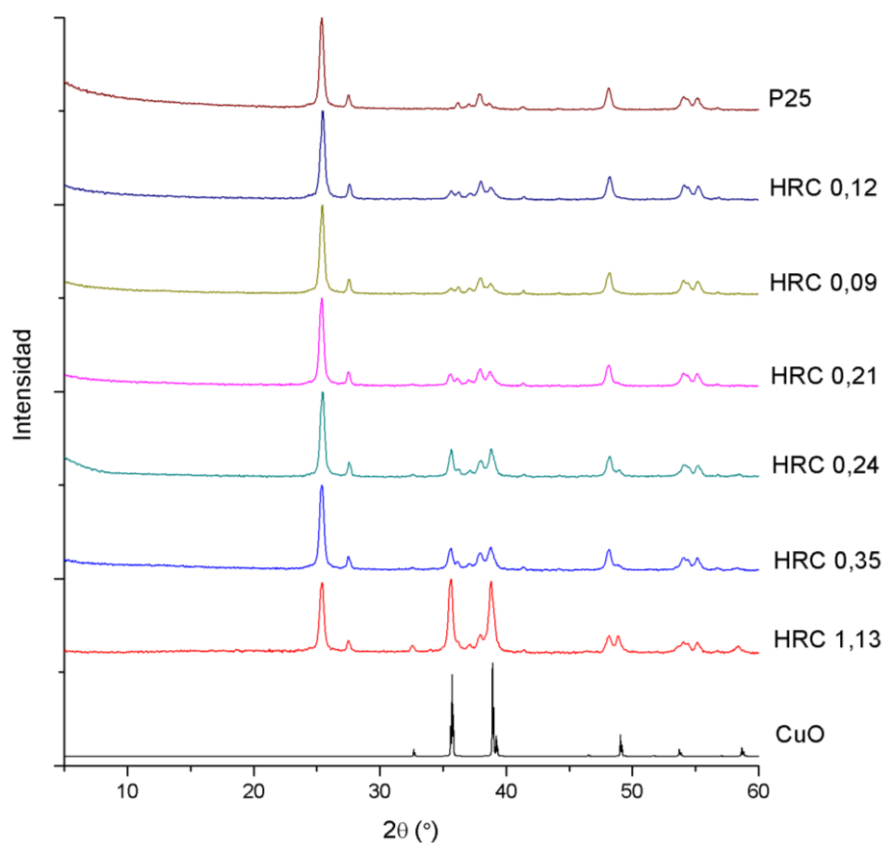


Figura 7. Diagramas de DRX de las muestras calcinadas, el P25 y el difractograma teórico del CuO.

Para verificar la información obtenida hasta el momento y aportar nuevos datos, se usó el software X'Pert Highscore Plus, que permite comparar difractogramas experimentales con una base de datos, cuantificar el porcentaje de fases presentes y

obtener el tamaño cristalino medio de cada una de las fases mediante la fórmula de Scherrer (ver Tabla 4).

Se comprueba que las muestras calcinadas estaban constituidas por tenorita (ref.: 01-080-1268), anatasa (ref.: 01-073-1764) y rutilo (ref.: 01-073-1765). La relación rutilo/anatasa se mantiene aproximadamente constante, con pequeñas variaciones no significativas entre las muestras y el P25 de partida. Se corrobora, por tanto, que no hay cambios de fase de anatasa a rutilo durante la calcinación, lo que era de esperar dado que dicha transformación se produce a 600°C y la calcinación se llevó a cabo a 400°C.

En cuanto al tamaño cristalino promedio, se observa que la anatasa mantiene un tamaño similar en todas las muestras. Sin embargo, el valor obtenido para el tamaño del rutilo en las muestras discrepa del correspondiente al P25. En la muestra HRC 1,13 se tiene un tamaño mayor, que pudiera deberse a la fusión de partículas de rutilo por la temperatura. No obstante, esto no ocurre para la anatasa y, además, en el resto de las muestras el valor es menor. Por lo tanto, parece más razonable pensar que se debe a la baja intensidad y resolución de los picos disponibles y elegidos para la fórmula de Scherrer, cometándose más error en la determinación. Dicha fórmula es:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{b \cdot \cos(\theta)}$$

Donde K es una constante; λ , la longitud de onda de la radiación utilizada; b, la anchura corregida del pico principal y θ , el ángulo de incidencia en radianes.

Respecto al tamaño promedio del CuO, se observa cierta tendencia a su disminución a medida que disminuye la relación Cu/Ti. No obstante, también en este caso hay que tener en cuenta la baja intensidad y resolución de los picos disponibles para la medida.

Tabla 4. Datos sobre el P25 y las muestras calcinadas obtenidos con el software X'Pert Highscore Plus: tamaño cristalino, porcentaje presente de fases y la relación rutilo/anatasa calculada posteriormente.

Muestra		Tamaño cristalino (Å)	Relación Cu/Ti	Relación rutilo/anatasa
P25	Anatasa	476	-	0,20
	Rutilo	1239		
HRC 1,13	Anatasa	372	1,13	0,24
	Rutilo	1461		
	Óxido de cobre (II)	491		
HRC 0,35	Anatasa	386	0,27	0,23
	Rutilo	951		
	Óxido de cobre (II)	369		
HRC 0,24	Anatasa	370	0,32	0,17
	Rutilo	951		
	Óxido de cobre (II)	449		
HRC 0,21	Anatasa	344	0,16	0,21
	Rutilo	951		
	Óxido de cobre (II)	394		
HRC 0,12	Anatasa	342	0,14	0,22
	Rutilo	951		
	Óxido de cobre (II)	339		
HRC 0,09	Anatasa	357	0,11	0,17
	Rutilo	951		
	Óxido de cobre (II)	292		

3.2. Espectroscopía Infrarroja (IR)

Los espectros IR de los sistemas híbridos HKUST-1/P25 se presentan en la Figura 8.

El espectro de la muestra R concuerda con las bandas características del HKUST-1: a 1640 cm^{-1} y 1568 cm^{-1} , asociadas a las vibraciones asimétricas de tensión de los grupos carboxilatos del BTC; a 1444 cm^{-1} y 1372 cm^{-1} , asociadas a las vibraciones simétricas de tensión de dichos grupos. Las bandas en el rango de $600\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ se asocian a vibraciones fuera del plano del BTC [21]. La banda a 3500 cm^{-1} , no mostrada, está asociada a vibraciones de tensión de grupos OH.

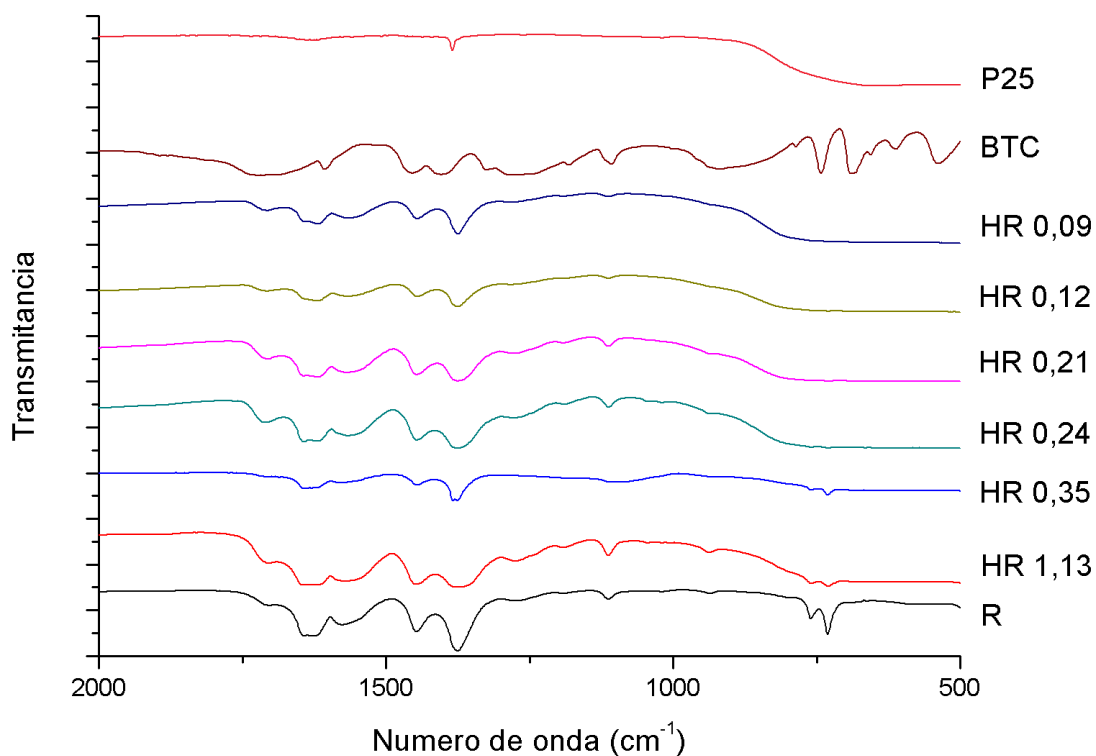


Figura 8. Espectros infrarrojos ampliados de las muestras de HKUST-1, híbridos HKUST-1/P25, del P25 y del BTC.

Por otro lado, el espectro del P25 presenta la misma banda a 3500 cm^{-1} asociada a las vibraciones de tensión de grupos O-H y otra a 1630 cm^{-1} correspondiente a los modos de flexión de H-O-H. Las asociadas a Ti-O se encuentran a 1383 cm^{-1} y en el rango de $800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ [22][23].

En cuanto a los espectros de las muestras híbridas HKUST-1/P25, las bandas se encuentran en las mismas posiciones que en el HKUST-1 y el P25 por separado, no observándose diferencias por el hecho de que coexisten ambas fases.

Los espectros IR de las muestras calcinadas de CuO/P25 no se muestran debido a la inexistencia de bandas destacadas para la comparación. Se estudió primero el espectro del CuO, obtenido por calcinación de una muestra de HKUST-1. Se observa una banda a 3500 cm^{-1} , característica de los grupos OH. En el rango $1500\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ hay una serie de bandas poco definidas que no permiten contrastar el espectro con los datos bibliográficos [24][25]. El resto de las muestras CuO/P25 parecen presentar una superposición de bandas de ambos componentes.

3.3. Termogravimetría

Esta técnica tiene un doble objetivo: establecer una temperatura de activación de las muestras para la fisorción y una temperatura mínima de calcinación para completar la descomposición del MOF y obtener los materiales óxidos híbridos. La temperatura de activación deberá ser lo suficientemente elevada como para eliminar las moléculas de agua o de disolvente retenidas, pero no tanto como para que se descomponga la estructura del MOF. Las curvas de TGA obtenidas se muestran en la Figura 9.

La muestra R, HKUST-1, presenta una pérdida inicial de peso del 20% aproximadamente en el calentamiento de 0 a 150°C, asociada a la desorción de moléculas de agua o etanol adsorbidas u ocluidas en los poros. A continuación, se observa una leve pérdida de peso, 5%, hasta los 275-280°C, también debida a moléculas adsorbidas del mismo carácter, pero que siguen difundiendo por los poros de la estructura antes de liberarse. A 280°C tiene lugar la descomposición de la estructura del MOF y la combustión de sus componentes, eliminándose CO₂ y H₂O. Tras la descomposición, queda CuO como residuo, acorde a lo obtenido con el análisis de DRX.

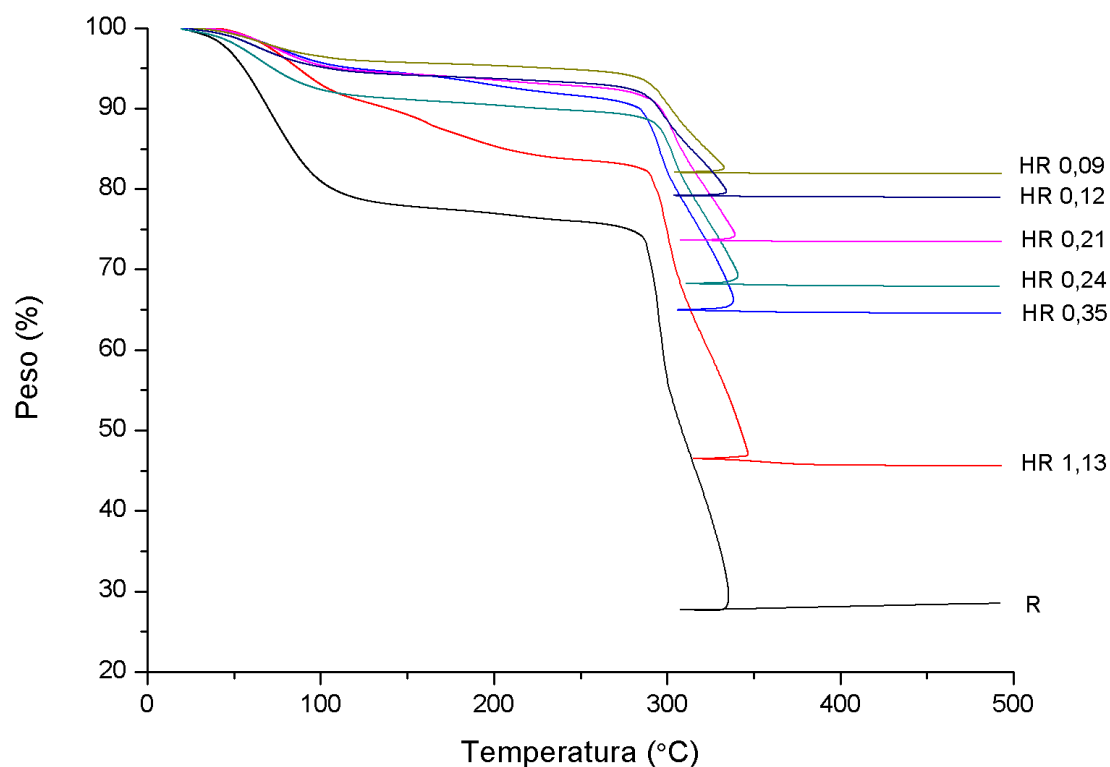


Figura 9. Termograma obtenido para las muestras híbridas HKUST-1/P25.

Las muestras híbridas presentan un comportamiento análogo, pero las pérdidas de peso registradas son menores cuanto menor es la relación Cu/Ti. La pérdida inicial es menor debido a la menor capacidad de adsorción del P25 respecto al HKUST-1. Por otro lado, la pérdida asociada a la descomposición disminuye simplemente porque hay una menor cantidad de HKUST-1 en la muestra y el residuo sólido al final del análisis es mayor.

Con estos datos se fijó como temperatura de activación los 200°C, suficiente para eliminar la mayor parte de las moléculas adsorbidas sin llegar a la descomposición. En cambio, la temperatura de calcinación sí debe ser superior a la de descomposición, y se fijó en 400°C.

Los últimos datos que pueden obtenerse a través de esta técnica son las relaciones Cu/Ti de cada una de las muestras. Estos valores han sido los empleados en la denominación de los híbridos.

La relación Cu/Ti se calcula a partir de las masas (%) antes (m_i) y después (m_f) de la descomposición del HKUST-1. Para ello se plantea la siguiente ecuación, donde P_m indica el peso molar de la especie indicada entre paréntesis y x es la masa porcentual de TiO_2 :

$$\frac{(m_i - x)}{P_m(HKUST)} \cdot \frac{3 \text{ moles Cu}}{1 \text{ mol HKUST}} \cdot P_m(CuO) + x = m_f$$

Una vez despejada la x , se tiene:

$$\text{moles Ti} = \text{moles TiO}_2 = \frac{x}{P_m(TiO_2)}$$

$$\text{moles Cu} = \frac{(m_i - x)}{P_m(HKUST)} \cdot \frac{3 \text{ moles Cu}}{1 \text{ mol HKUST}}$$

Con estos valores se calcula la relación Cu/Ti. En la Tabla 5 se presentan comparados con las relaciones obtenidas a partir del ajuste DRX, mostrándose similares entre sí. A pesar de ello, los obtenidos por TGA son más fiables porque el cálculo por DRX puede arrastrar un mayor error asociado a la resolución de los picos.

Tabla 5. Relación estequiométrica obtenida a partir de los datos del TGA y de la cuantificación de fases en DRX realizada con el programa X'Pert Highscore Plus.

Muestra	Relación estequiométrica	
	DRX	TGA
HRC 1,13	1,13	1,13
HRC 0,35	0,27	0,35
HRC 0,24	0,32	0,24
HRC 0,21	0,16	0,21
HRC 0,12	0,14	0,12
HRC 0,09	0,11	0,09

3.4. Fisisorción

Las isothermas de adsorción de las muestras híbridas no calcinadas se encuentran en la Figura 10. Se observa que cuanto menor es la relación Cu/Ti, menor es la capacidad de absorción debido a la menor cantidad de HKUST-1 presente en la muestra. Por comparación con los modelos presentados por la IUPAC, se determina que las isothermas de absorción en todas estas muestras son de Tipo I, típicas de sólidos microporosos con superficies externas relativamente pequeñas (carbones activados, zeolitas). Este tipo de isoterma presenta una fuerte adsorción a muy baja presión relativa, seguida de un plateau. No obstante, se observa un crecimiento de la cantidad adsorbida a presiones cercanas a la de saturación, lo que indica que, además de microporos, también hay mesoporos en los sistemas híbridos HKUST-1/P25.

Por otro lado, las isothermas del TiO₂ y de los sistemas híbridos CuO/P25 (Figura 11) adoptan una forma completamente distinta, correspondiente a las isothermas Tipo III, que son características de la fisisorción en materiales no porosos o macroporosos [14].

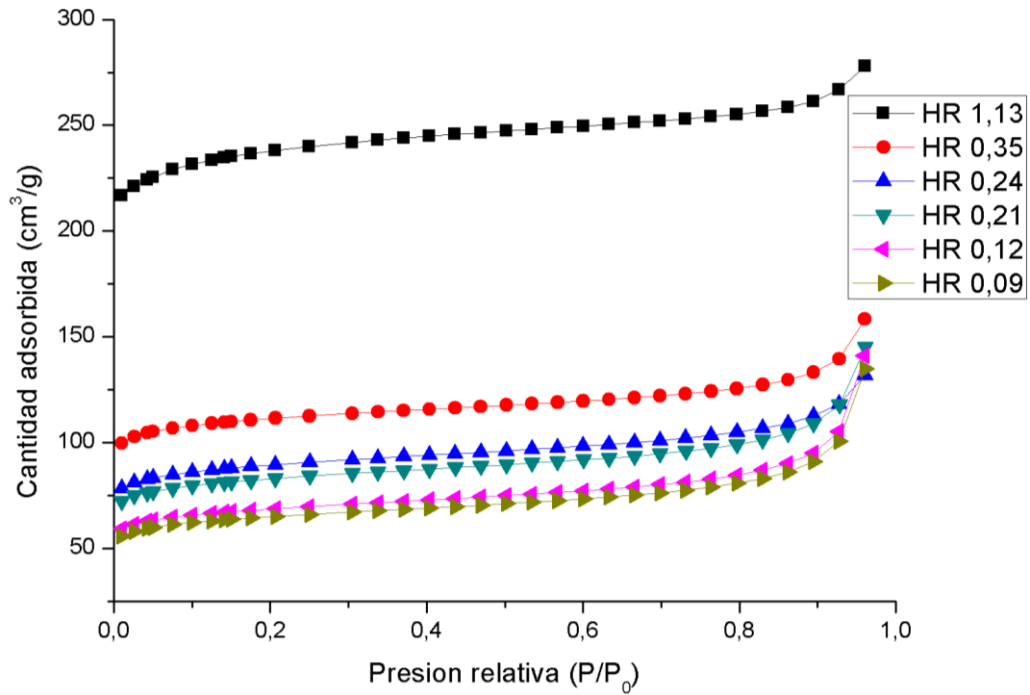


Figura 10. Isothermas de adsorción de los sistemas híbridos HKUST-1/P25. Corresponden a isothermas de Tipo I(a), revelando la presencia de microporos y mesoporos en las muestras.

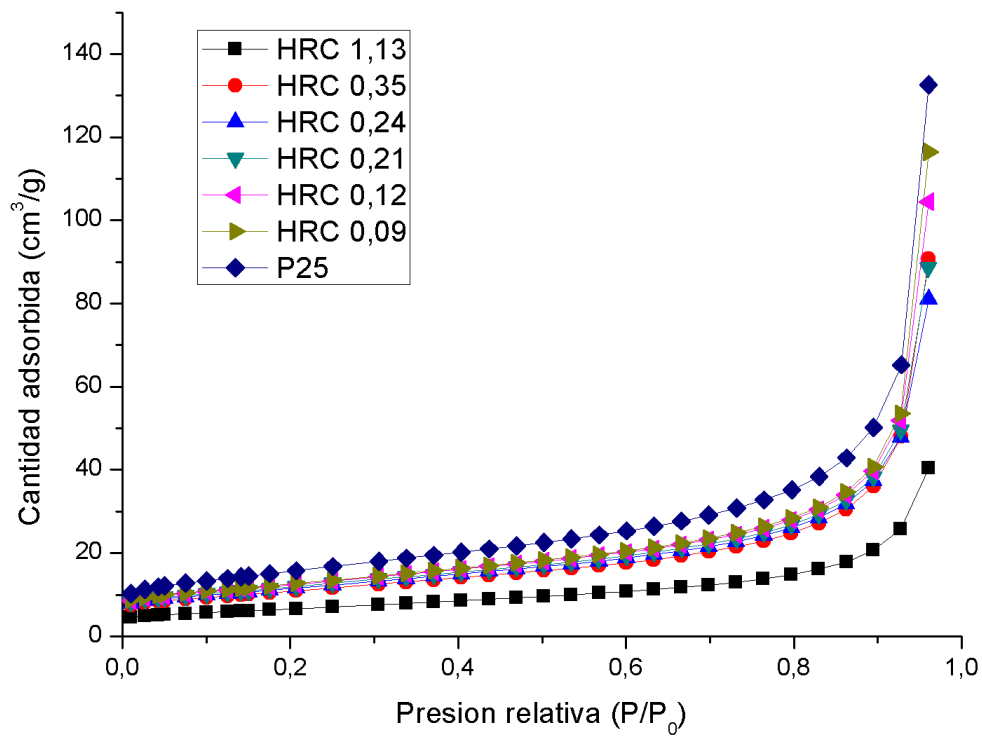


Figura 11. Isothermas de absorción del P25 y de los sistemas CuO/P25. Corresponden a isothermas de Tipo III, asociada a materiales no porosos o macroporosos.

En la Tabla 6 se encuentran las superficies específicas de las muestras, calculadas con el método BET. Las superficies específicas de los híbridos HKUST-1/P25 son mayores que las de los híbridos CuO/P25. Estos resultados son acordes a las isothermas asociadas a cada uno de ellos, que muestran una menor capacidad de adsorción para las muestras de CuO/P25, dado que se pierde la estructura microporosa del MOF.

En cuanto a las muestras HKUST-1/P25, la superficie específica disminuye conforme disminuye la relación Cu/Ti. En principio, esto no se debe a que el P25 bloquee los poros, sino a la menor proporción de HKUST-1 presente en la muestra.

Tabla 6. Superficies específicas BET de los sistemas híbridos HKUST-1/P25 y CuO/P25.

Muestra	Superficie Específica (m ² /g)	Muestra	Superficie Específica (m ² /g)
R	1072		
HR 1,13	757	HRC 1,13	23
HR 0,35	356	HRC 0,35	38
HR 0,24	287	HRC 0,24	40
HR 0,21	266	HRC 0,21	42
HR 0,12	221	HRC 0,12	44
HR 0,09	210	HRC 0,09	44

3.5. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

En la Figura 12 se muestran micrografías TEM de la muestra HR 1,13 (a, b, c) y de dicha muestra calcinada, HRC 1,13 (d, e, f). Respecto a la HR 1,13 se observan partículas de gran tamaño (Figura 12-c), no homogéneo, sin morfología definida (Figura 12-a), asociadas al HKUST-1; junto a éstas, otras partículas de menor tamaño ($\sim 275\text{\AA}$) y más homogéneo, que se encuentran ocasionalmente en contacto con las primeras, asociadas al P25. En la Figura 12-b aparece otro tipo de partículas, aún más pequeñas ($\sim 140\text{\AA}$), de forma esferoidal y en la superficie de las partículas de HKUST-1. A falta de un análisis químico, y teniendo en cuenta el aspecto diferente que presentan respecto a las partículas de TiO₂ constituyentes del P25, podrían corresponder a partículas con contenido de cobre generadas sobre las partículas del MOF durante su síntesis.

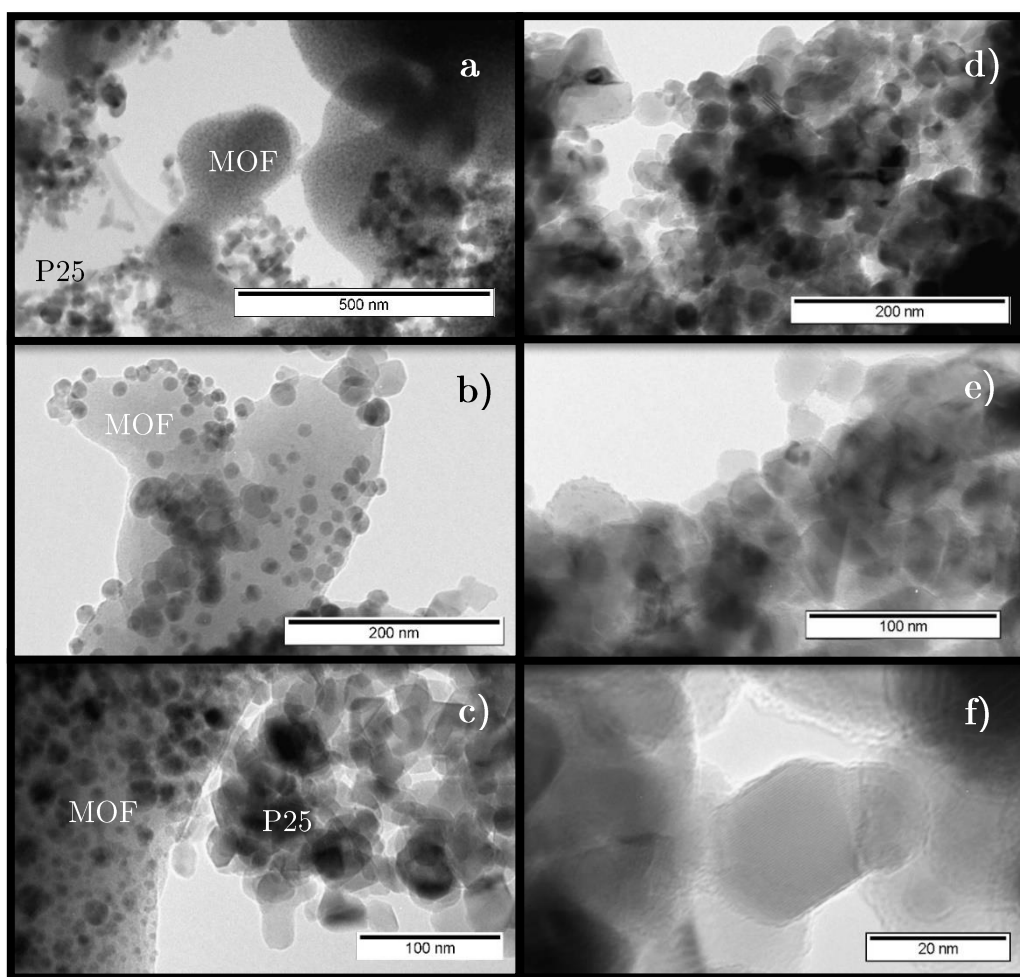


Figura 12. Micrografías del TEM. Las imágenes de la columna izquierda (a, b, c) pertenecen a la muestra HR 1,13; las de la columna de la derecha (d, e, f) pertenecen a la muestra HRC 1,13.

En las micrografías de la muestra calcinada, HRC 1,13, ya no se ven las partículas de gran tamaño (Figura 12-d), lo cual confirmaría que eran de HKUST-1. Se distinguen las partículas de P25 (Figura 12-f) y se observan pequeñas partículas esféricas dispersas sobre su superficie (Figura 12-e).

Si bien se han registrado imágenes de alta resolución que permiten identificar claramente cristales de óxido de titanio, fundamentalmente anatasa, no se han registrado imágenes en las que se identifiquen de forma clara cristales de CuO. El hecho de que la resolución del microscopio utilizado esté en torno a los $2,5\text{\AA}$, el orden del espaciado interplanar del CuO, dificulta este análisis.

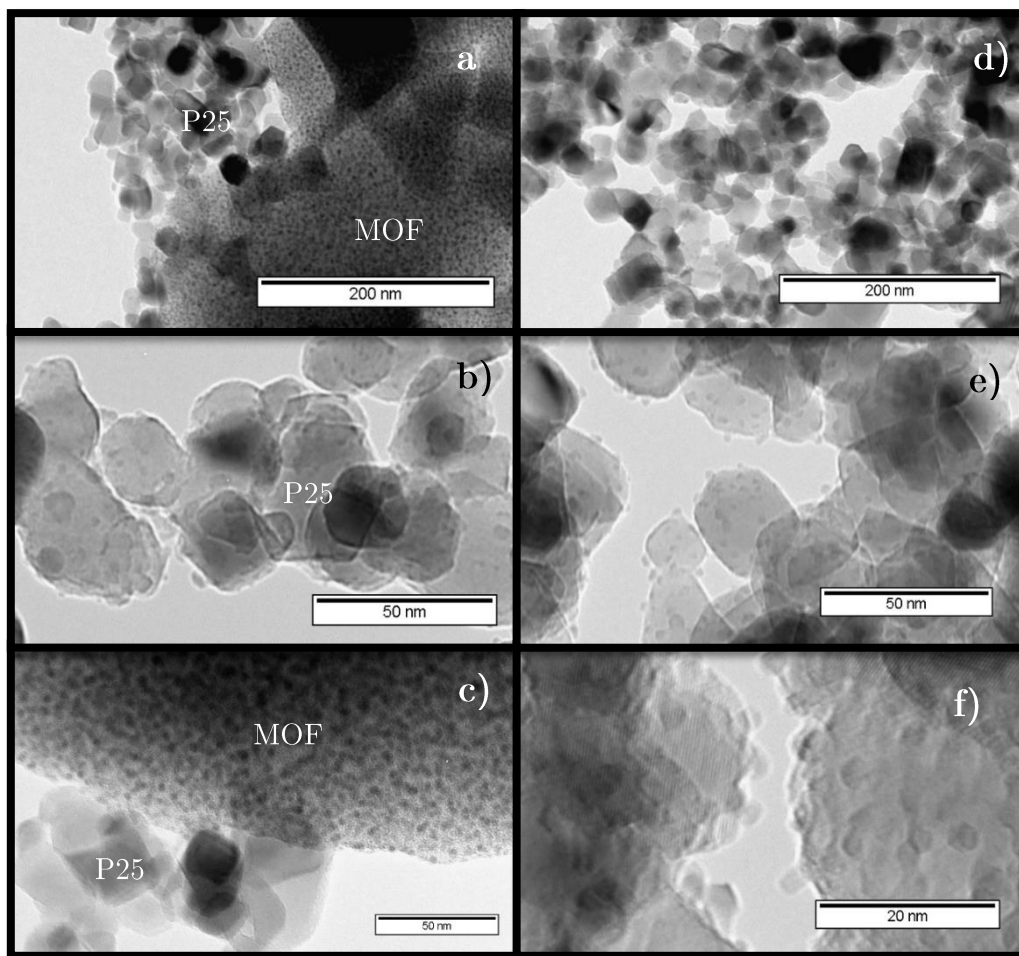


Figura 13. Micrografías TEM. Las imágenes de la columna izquierda (a, b, c) pertenecen a la muestra HR 0,21; las de la columna de la derecha (d, e, f) pertenecen a la muestra HRC 0,21.

En las micrografías de las muestras HR 0,21 y HRC 0,21, la situación es análoga. En la Figura 13-a,c se observan los cristales de HKUST-1, de mayor tamaño, junto a cristales de P25 ($\sim 290\text{\AA}$), mientras que se aprecian de nuevo en algunas zonas de la muestra (Figura 13-b) las partículas esferoidales ($\sim 28\text{\AA}$) soportadas sobre el P25. Una vez se calcina la muestra (Figura 13-d,e,f) desaparecen los cristales de HKUST-1 y los de P25 siguen recubiertos de pequeñas partículas.

La situación se repite para las muestras HR 0,12 y HRC 0,12. Por un lado, en la Figura 14-a se ve la partícula de HKUST-1 a la izquierda y un conjunto de cristales de P25 a la derecha. Se observa, de nuevo, que en algunas zonas de la muestra los cristales de P25 aparecen con las partículas esferoidales (Figura 14-c) y en otras no (Figura 14-b).

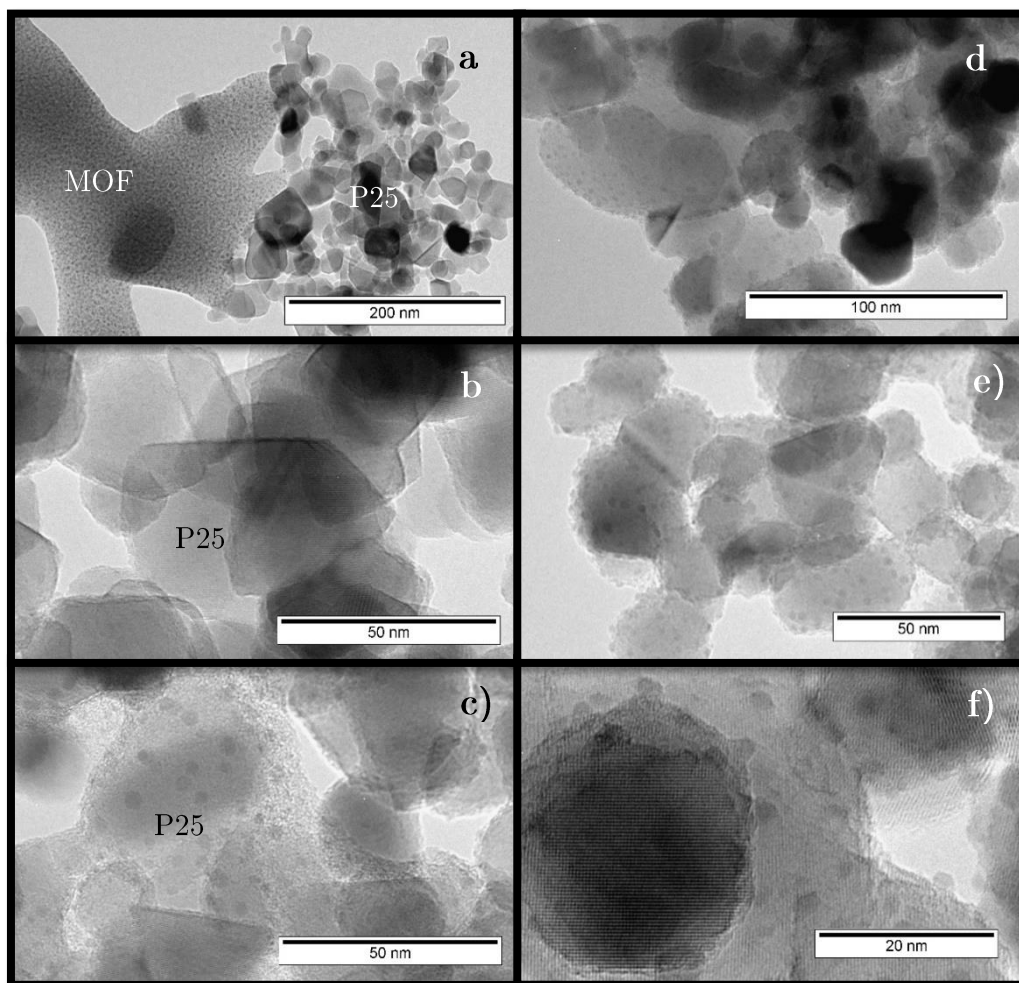


Figura 14. Micrografías TEM. Las imágenes de la columna izquierda (a, b, c) pertenecen a la muestra HR 0,12; las de la columna de la derecha (d, e, f) pertenecen a la muestra HRC 0,12.

En general, en los sistemas híbridos HKUST-1/P25 la distribución de ambos componentes no es homogénea, apareciendo por separado cristales de HKUST-1 y P25. El contacto entre ambos, apreciable en algunas micrografías, es casual. Aunque los contrastes oscuros que se observan en las partículas de MOF (Figura 12-c, Figura 13-c) corresponden a la posición de los núcleos metálicos presentes en la estructura, no se puede descartar la presencia de pequeñas partículas en su superficie (Figura 12-b). Sin embargo, los cristales de P25 sí aparecen claramente cubiertos de partículas esferoidales, dispersas en la superficie. Todo parece indicar que dichas partículas están constituidas por alguna fase con contenido de cobre.

Respecto a los sistemas híbridos CuO/P25, la distribución de partículas que se observa es más homogénea. Aunque es muy probable que las pequeñas partículas adheridas al

P25 sean CuO, los resultados del análisis DRX muestran que este óxido también está presente con tamaño comparable a los cristales de P25. Sin embargo, no ha sido posible identificarlos y sería necesario realizar un mapping o utilizar un microscopio electrónico con mejor resolución estructural para evaluar la distribución de las diferentes fases. Por otro lado, y como era de esperar, tras la calcinación los cristales de HKUST-1 ya no aparecen.

El hecho de que las pequeñas partículas dispersas aparezcan también en las muestras antes de la calcinación pone de manifiesto que no todo el cobre empleado en la síntesis se transforma en HKUST-1, sino que una cierta proporción de éste se deposita en forma de partículas sobre toda la muestra, sin distinguir entre P25 y HKUST-1.

Por último, en relación con la relación Cu/Ti empleada en la síntesis, parece que influye sobre el tamaño de las partículas de CuO dispersas, siendo estas mayores cuanto mayor es la relación Cu/Ti, esto es, conforme aumenta la proporción de Cu^{2+} empleado en la síntesis de los híbridos.

Para contrastar la información obtenida mediante el análisis DRX, se estudió la difracción de electrones en las muestras presentadas. No obstante, este análisis sólo permitió comprobar la existencia de anatasa y de rutilo en la muestra (Figura 15), no siendo posible identificar anillos asociados a la tenorita (CuO).

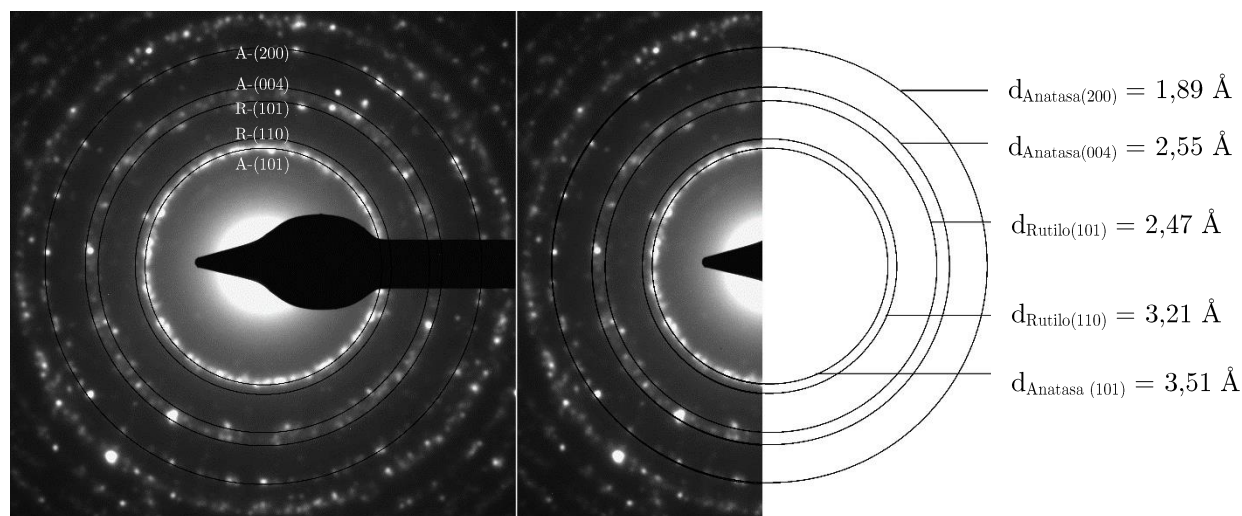


Figura 15. Diagrama de difracción de electrones de la muestra HRC 0,12 [26].

3.6. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se llevó a cabo este análisis en cuatro muestras: HR 1,13 y HRC 1,13C; HR 0,21 y HRC 0,21. En general, se aprecia una morfología redondeada que, como puede observarse en la muestra R (Figura 16), es característica del HKUST-1 preparado mediante reflujo en etanol

En los híbridos HKUST-1/P25: HR 1,13 (Figura 17-a,b) y HR 0,21 (Figura 18-a,b), se observan estructuras (Figura 17-b) cuya morfología redondeada queda enmascarada por la presencia de P25. Esta morfología es más evidente en la muestra HR 1,13, que tiene un menor contenido de P25. Entre ambas muestras también puede observarse que las partículas de HKUST-1 son de mayor tamaño en la muestra HR 1,13 (Figura 17-b) que en la HR 0,21 (Figura 18-b), debido probablemente a la mayor proporción de HKUST-1.

Por el contrario, en los híbridos CuO/P25: HRC 1,13 (Figura 17-c,d) y HRC 0,21 (Figura 18-c,d), se dejan de ver dichas partículas propias del HKUST-1 y parecen más homogéneas.

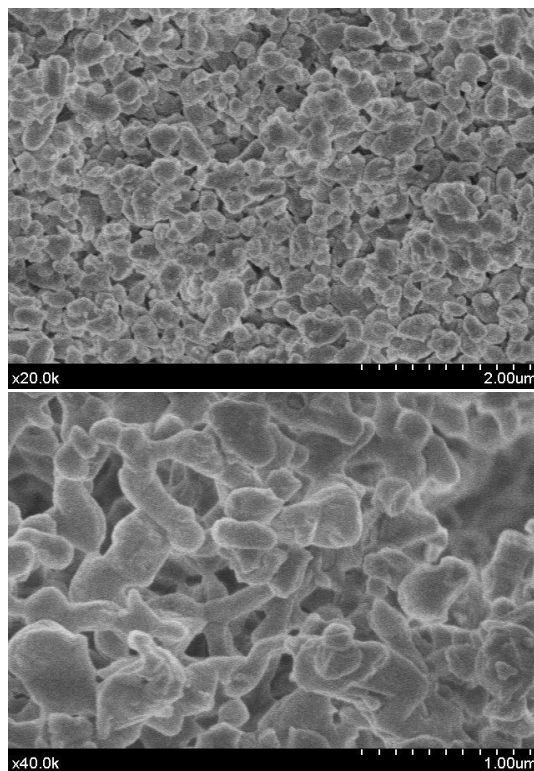


Figura 16. Micrografías SEM de la muestra R: HKUST-1 preparada por reflujo.

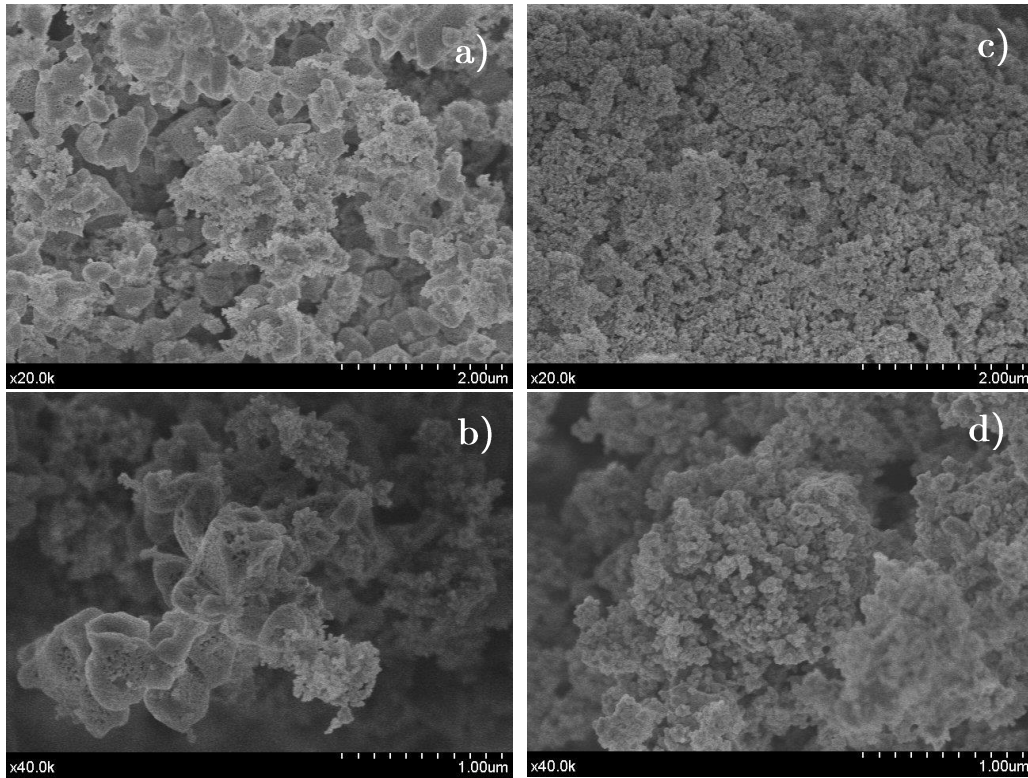


Figura 17. Micrografías SEM. Las imágenes de la columna izquierda (a, b, c) pertenecen a la muestra HR 1,13; las de la columna de la derecha (d, e, f) pertenecen a la muestra HRC 1,13.

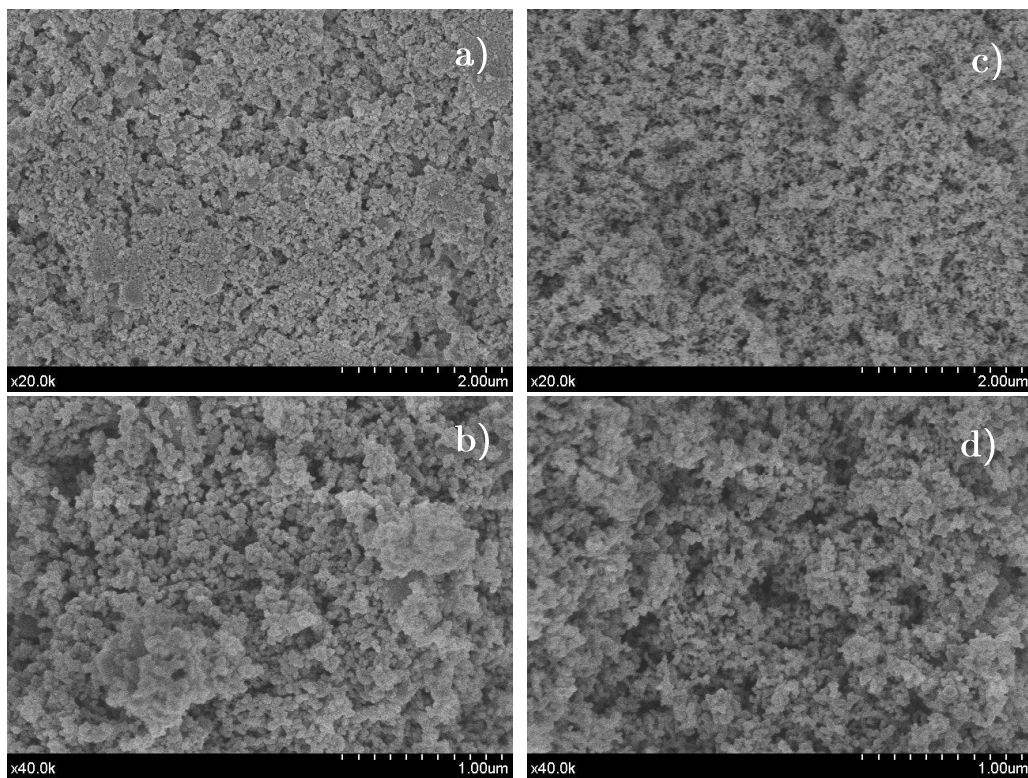


Figura 18. Micrografías SEM. Las imágenes de la columna izquierda (a, b, c) pertenecen a la muestra HR 0,21; las de la columna de la derecha (d, e, f) pertenecen a la muestra HRC 0,21.

3.7. Medida de la actividad fotocatalítica

Con estos ensayos se pretende estudiar qué tipo de sistema híbrido presenta una mayor actividad catalítica en la producción de hidrógeno, si los HKUST-1/P25 o los CuO/P25, evaluando la influencia de la relación Cu/Ti, la adición de platino al sistema y el medio de producción: etanol o mezcla etanol-agua. Los resultados de los ensayos se presentan gráficamente (producción de H₂ en micromoles por hora y por gramo de catalizador ($\mu\text{mol/h} \cdot \text{g}_{\text{cat}}$) vs. tiempo).

En la Figura 19 se muestra la producción de hidrógeno de los sistemas híbridos CuO/P25. Se observa que todas las muestras son fotocatalíticamente activas. Incluso la HRC 1,13 presenta cierta actividad a partir de las 13h, aunque cercana a 0. Puede que en esta muestra haya un exceso de CuO que dificulte la llegada de luz al TiO₂, impidiendo la fotocatalisis.

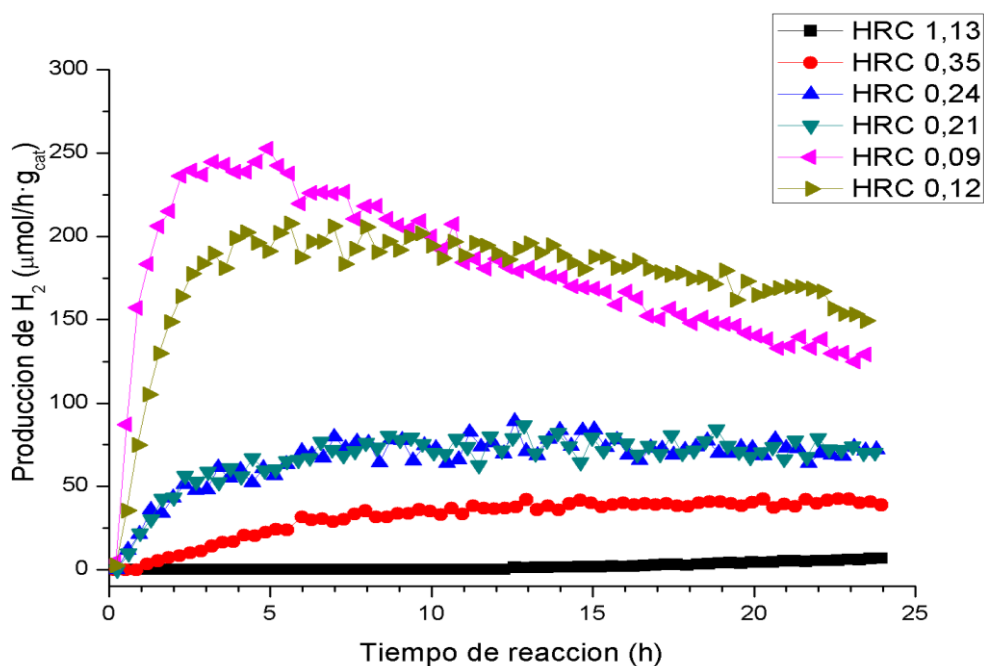


Figura 19. Producción de hidrógeno de los sistemas híbridos CuO/P25.

En las muestras HRC 0,35, HRC 0,24 y HRC 0,21 los valores de producción aumentan hasta alcanzar un valor límite en el que se mantienen prácticamente estables. El tiempo necesario para alcanzar la estabilización de la cantidad de H₂ producida es menor y el valor alcanzado es mayor cuanto menor es la relación Cu/Ti.

Las muestras HRC 0,12 y HRC 0,09 presentan una tendencia distinta, alcanzando un máximo de producción a las 5h aproximadamente, valor a partir del cual comienza a disminuir sin alcanzar una estabilidad. El máximo es mayor para la muestra con menor Cu/Ti, pero a la vez la producción alcanzada a las 24 horas es menor. Aunque sería necesario un mayor tiempo de ensayo para obtener el valor de estabilización, podría decirse que la muestra HRC 0,12 presenta el óptimo entre periodo de estabilización y producción.

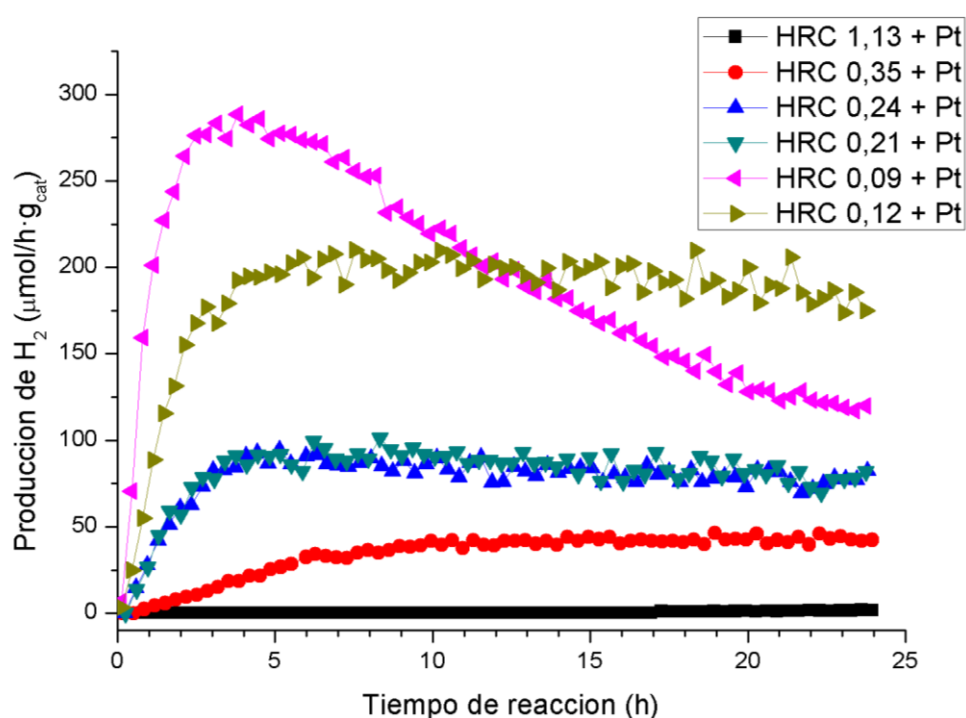


Figura 20. Producción de hidrógeno de los sistemas híbridos CuO/P25 con Pt fotodepositado.

En la Figura 20 se presenta la producción de las mismas muestras, pero con Pt fotodepositado sobre ellas. El motivo de este ensayo es que el P25 no es activo por sí solo, sino que precisa de un material que actúe como centro activo, frecuentemente Pt por los buenos resultados (la actividad de Pt/P25 es tal que la producción de H₂ se estabiliza para 1500 μmol/h · g_{cat}). Para ver si el CuO es capaz de ejercer como tal, se comparan las producciones de los sistemas híbridos CuO/P25 con y sin Pt. Los resultados indican que la adición de Pt no afecta significativamente a la producción de hidrógeno, por lo que parece que el CuO actúa como centro activo y puede inhibir la

actividad del Pt o dificultar su fotodeposición en zonas de la muestra que permiten poner de manifiesto su actividad.

Se estudió asimismo la producción de H_2 del sistema híbrido HKUST-1/P25. En la Figura 21 se muestran los datos de la muestra HR 1,13, donde se puede comprobar la influencia de la adición de Pt y del medio de reacción, pues se comprobó la producción en etanol puro (EtOH) además de en la mezcla etanol-agua. Atendiendo a la gráfica, se observa claramente que la producción aumenta cuando el medio es etanol puro. Esto se debe a que el HKUST-1 se descompone en agua, siendo más estable en etanol. Por otro lado, el efecto del Pt difiere en un medio y otro. Si la muestra se encuentra en el etanol puro, la producción aumenta considerablemente en la primera hora y comienza a disminuir hasta alcanzar un valor aparentemente estable, manteniéndose siempre por encima del valor de producción sin Pt. Por otro lado, en la mezcla etanol-agua, la producción disminuye con la adición de Pt.

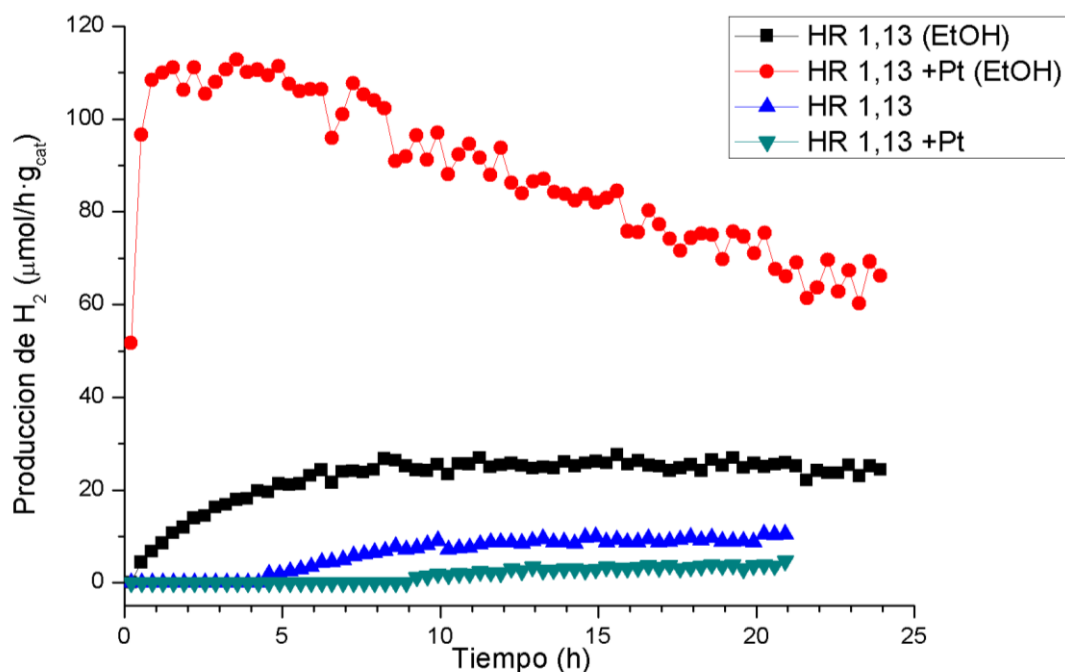


Figura 21. Datos de producción de hidrógeno por fotocatalisis para la muestra HR 1,13, variando el medio: etanol puro (EtOH) o etanol-agua; y añadiendo Pt al sistema.

Se llevó a cabo un estudio similar con la muestra HRC 0,24 para comprobar la influencia de la adición de Pt y del medio de reacción sobre la producción de H₂ por los sistemas híbridos CuO/P25. (Figura 22). De nuevo destaca una mayor producción cuando se utiliza etanol puro, probablemente debido a que hay una mayor cantidad de sustrato en el medio para reducir. La adición de Pt en este caso tampoco supone grandes diferencias en los valores de producción alcanzados a las 24h.

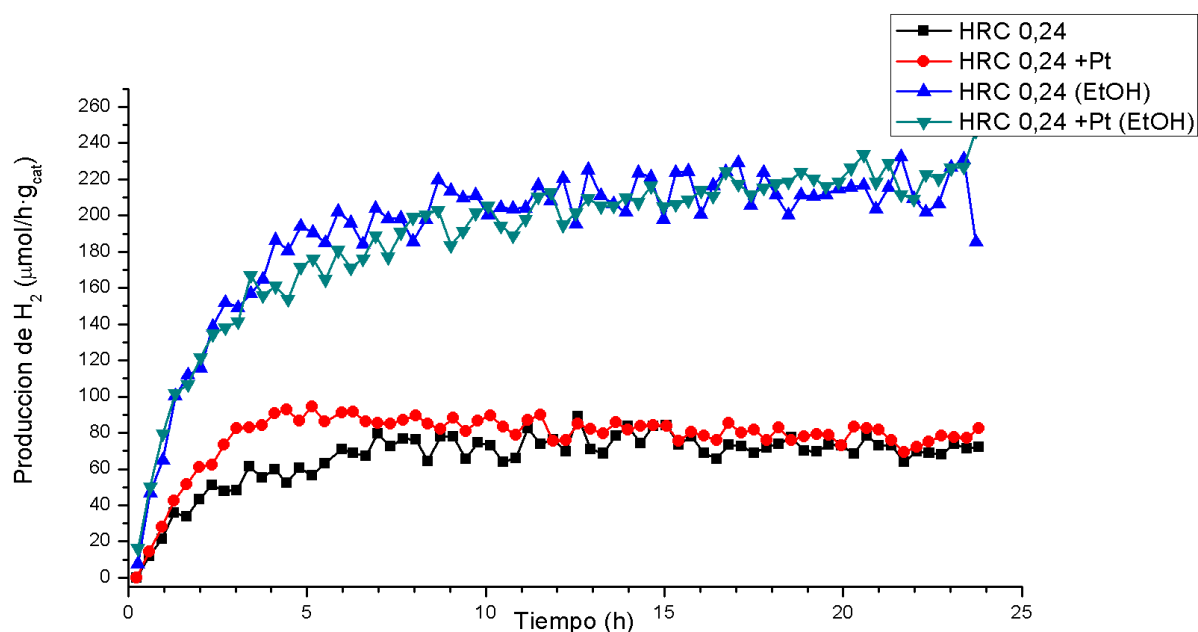


Figura 22. Datos de producción de hidrógeno por fotocatalisis para la muestra HRC 0,24, variando el medio: etanol puro (EtOH) o etanol-agua; y añadiendo Pt al sistema.

En resumen:

- Los sistemas híbridos CuO/P25 presentan mayor actividad fotocatalítica que los sistemas híbridos HKUST-1/P25, aumentando conforme disminuye la relación Cu/Ti.
- El etanol puro proporciona mayores valores de producción que el etanol-agua.
- La adición de Pt no produce variaciones significativas en la producción de H₂ por los sistemas híbridos CuO/P25.
- A pesar de que el CuO actúe como centro activo, los valores de producción alcanzados no son comparables a la producción por sistemas Pt/P25, que llegan a un orden de magnitud superior.

4. Resumen y conclusiones

Los MOF son un tipo de polímero de coordinación que destacan por su elevada superficie específica y su gran versatilidad en el diseño. Esto, junto a la posibilidad de combinarlo con otros tipos de materiales, como nanopartículas metálicas u óxidos, les otorga utilidad para una amplia diversidad de aplicaciones, entre ellas la catálisis. Además, las técnicas de síntesis mediadas por MOF (MOFMS) permiten la utilización de éstos como materiales de sacrificio para la obtención de nanopartículas de óxidos metálicos, carbones activos nanoestructurados y sistemas compuestos nanopartículas-carbón.

En este trabajo se plantea la obtención de sistemas híbridos HKUST-1/P25 mediante síntesis por reflujo en etanol. Posteriormente, se emplea la calcinación como MOFMS para la obtención de sistemas híbridos CuO/P25. Las muestras se caracterizan por difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja, termogravimetría, microscopía electrónica de transmisión, difracción de electrones y microscopía electrónica de barrido.

La elevada capacidad de adsorción del HKUST-1 junto al carácter semiconductor del P25 y del CuO hacen que se plantee la producción de hidrógeno mediante fotorreformado de etanol con los dos tipos de sistemas híbridos. Aunque ambos dan resultados positivos de actividad fotocatalítica, la inestabilidad del HKUST-1 en agua genera desinterés en el uso para esta aplicación de los sistemas en los que se encuentra presente. Por otro lado, la producción de hidrógeno por las muestras CuO/P25 indica que el CuO es capaz de actuar como centro activo en el sistema, pues el P25 no es fotoactivo de forma aislada. Sin embargo, no se consiguen alcanzar los elevados valores de producción de los sistemas Pt/P25, cuyo alto precio motiva la búsqueda de materiales que sean capaces de sustituir eficazmente al platino en dicho tipo de sistemas híbridos.

- Se ha logrado la síntesis de sistemas híbridos HKUST-1/P25 mediante la adición de P25 en la síntesis por reflujo en etanol del HKUST-1.
- Se ha realizado exitosamente la síntesis mediada por MOF (MOFMS) de sistemas híbridos CuO/P25 por calcinación de sistemas híbridos HKUST-1/P25.
- La caracterización de los sistemas híbridos HKUST-1/P25 muestra que el HKUST-1, la anatasa y el rutilo no se encuentran en contacto íntimo. Si bien poseen superficies específicas significativas, se debe al carácter microporoso y mesoporoso del HKUST-1, por lo que dichas superficies disminuyen a medida que disminuye la proporción del MOF en la muestra.
- En los sistemas híbridos CuO/P25 la caracterización muestra una mezcla homogénea de cristales de CuO (tenorita) y TiO₂ (anatasa y rutilo), con nanopartículas adheridas a estos cristales. Estos sistemas híbridos no tienen una superficie específica significativa, y no se aprecia influencia de la relación Cu/Ti sobre esta característica.
- La actividad fotocatalítica en la producción de H₂ mediante reformado de EtOH ha sido evaluada con éxito en todas las muestras analizadas. Entre ambos tipos de sistemas híbridos, los sistemas CuO/P25 son preferibles frente a los sistemas HKUST-1/P25, debido a la inestabilidad del MOF en agua. Respecto a los sistemas CuO/P25, los resultados muestran que la actividad fotocatalítica aumenta a medida que disminuye la relación Cu/Ti.
- No se ha logrado obtener una actividad fotocatalítica comparable a la de sistemas Pt/P25. Futuros estudios sobre las variables de la MOFMS, o la reducción de los sistemas CuO/P25, podrían permitir la obtención de sistemas híbridos Cu₂O/P25, que deberían alcanzar una actividad fotocatalítica más elevada. La última posibilidad que se plantea para la producción de materiales más activos es la pirólisis de los sistemas HKUST-1/P25 para obtener sistemas Cu-C/P25.

5. Referencias

- [1] H.-C. Zhou, J. R. Long, and O. M. Yaghi, "Introduction to Metal–Organic Frameworks," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 673–674, 2012.
- [2] L. Oar-Arteta, T. Wezendonk, X. Sun, F. Kapteijn, and J. Gascon, "Metal organic frameworks as precursors for the manufacture of advanced catalytic materials," *Mater. Chem. Front.*, no. 1, pp. 1709–1745, 2017.
- [3] C. V. Reddy *et al.*, "Metal-organic frameworks (MOFs)-based efficient heterogeneous photocatalysts: Synthesis, properties and its applications in photocatalytic hydrogen generation, CO₂ reduction and photodegradation of organic dyes," *Int. J. Hydrogen Energy*, no. xxx, 2019.
- [4] X.-W. Liu, T.-J. Sun, J.-L. Hu, and S.-D. Wang, "Composites of metal-organic frameworks and carbon-based materials: preparations, functionalities and applications," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, pp. 3584–3616, 2016.
- [5] F. Gandara, "Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades," *An. la Real Soc. Española Quim.*, vol. 108, no. 3, pp. 190–196, 2012.
- [6] N. Stock and S. Biswas, "Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites," *Chem. Rev.*, vol. 112, pp. 933–969, 2012.
- [7] Q. L. Zhu and Q. Xu, "Metal-organic framework composites," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 16, pp. 5468–5512, 2014.
- [8] S. Bagheri, N. Muhd Julkapli, and S. Bee Abd Hamid, "Titanium dioxide as a catalyst support in heterogeneous catalysis," *Sci. World J.*, vol. 2014, no. November, 2014.
- [9] A. Córdoba Sola, "Estudio de catalizadores basados en Pt/TiO₂ en la fotoproducción de H₂ y otros productos valorizados a partir de etanol," 2015.
- [10] G. Colón, J. M. Sánchez-España, M. C. Hidalgo, and J. A. Navío, "Effect of TiO₂ acidic pre-treatment on the photocatalytic properties for phenol degradation," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 179, no. 1–2, pp. 20–27, 2006.
- [11] Stephen S.-Y. Chui, Samuel M.-F. L, Jonathan P. H. Charmant, A. Guy Orpen, and Ian D. Williams, "A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)2(H₂O)₃]_n," *Science (80-)*, vol. 283, no. 5405, pp. 1148–1150, 1999.
- [12] A. L. Patterson, "The scherrer formula for X-ray particle size determination," *Phys. Rev.*, vol. 56, no. 10, pp. 978–982, 1939.
- [13] S. R. Sandler, W. Karo, J.-A. Bonesteel, and E. M. Pearce, "Thermogravimetric analysis," *Polym. Synth. Charact.*, vol. 1, no. 906, pp. 108–119, 2007.
- [14] M. Thommes *et al.*, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.

- [15] R. Gauvin, "Review of transmission electron microscopy for the characterization of materials," *Mater. Charact. Opt. Probe Tech. A Crit. Rev.*, vol. 10291, no. Cr 69, p. 102910C, 2017.
- [16] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang, and D. Joy, "Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM)," *Scanning Microsc. Nanotechnol. Tech. Appl.*, pp. 1–40, 2007.
- [17] W. W. Lestari, M. Adreane, C. Purnawan, H. Fansuri, N. Widiastuti, and S. B. Rahardjo, "Solvothermal and electrochemical synthetic method of HKUST-1 and its methane storage capacity," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 107, no. 1, 2016.
- [18] D. Kwon, S. H. Lee, J. Kim, and T. H. Yoon, "Dispersion, fractionation and characterization of sub-100nm P25 TiO₂ nanoparticles in aqueous media," *Toxicol. Environ. Health Sci.*, vol. 2, no. 1, pp. 78–85, 2010.
- [19] K. Thamaphat, P. Limsuwan, and B. Ngotawornchai, "Phase Characterization of TiO₂ Powder by XRD and TEM," *Nat. Sci.*, vol. 42, pp. 357–361, 2008.
- [20] G. Tunell, E. Posnjak, and C. J. Ksanda, "Geometrical and Optical Properties, and Crystal Structure of Tenorite," *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.*, vol. 90, no. 1–6, 2014.
- [21] P. Tan *et al.*, "Fabrication of magnetically responsive HKUST-1/Fe₃O₄ composites by dry gel conversion for deep desulfurization and denitrogenation," *J. Hazard. Mater.*, vol. 321, no. February 2019, pp. 344–352, 2017.
- [22] A. León *et al.*, "FTIR and Raman Characterization of TiO₂ Nanoparticles Coated with Polyethylene Glycol as Carrier for 2-Methoxyestradiol," *Appl. Sci.*, vol. 7, no. 1, p. 49, 2017.
- [23] S. Mugundan, B. Rajamannan, G. Viruthagiri, N. Shanmugam, R. Gobi, and P. Praveen, "Synthesis and characterization of undoped and cobalt-doped TiO₂ nanoparticles via sol-gel technique," *Appl. Nanosci.*, vol. 5, no. 4, pp. 449–456, 2015.
- [24] G. Busca, "FT-IR study of the surface of copper oxide," *J. Mol. Catal.*, vol. 43, no. 2, pp. 225–236, 1987.
- [25] R. Rani, "antibacterial activity of CuO NPs against gram-negative Bacterial strain synthesized by reverse micelle technique," *Int. J. Pharm. Res. an Dev.*, vol. 6, no. 0974, pp. 72–78, 2014.
- [26] M. Rehan, X. Lai, and G. M. Kale, "Hydrothermal synthesis of titanium dioxide nanoparticles studied employing in situ energy dispersive X-ray diffraction," *CrystEngComm*, vol. 13, no. 11, pp. 3725–3732, 2011.