



Síntesis y caracterización de MOF UIO-66 con solventes amigables

Bravo Fuchineco, Daiana A.^{1*}; Crivello, Mónica E.¹; Heredia, Angélica C.¹

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) / Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) / Universidad Tecnológica Nacional- Facultad Regional Córdoba (UTN-FRC), Maestro M. López esq. Cruz Roja Argentina - Edificio de Laboratorios 1° Piso, 5000, Córdoba, Argentina.

**dbravo@frc.utn.edu.ar*

Palabras Claves: Materiales porosos, Red metal-orgánica (MOF), UIO-66, solvotermal, Circonio.

Resumen

El estudio de los compuestos metal-orgánicos MOFs ha experimentado un rápido crecimiento en las últimas dos décadas debido a sus interesantes propiedades: flexibilidad en cuanto al diseño y funcionalización de sus poros, elevada superficie específica y síntesis menos complejas, entre otras. [1]

El objetivo del presente trabajo fue sintetizar compuestos del tipo MOF UIO-66 con circonio (Zr) como precursor metálico y tetracloruro de circonio como fuente metálica, empleando una ruta alternativa de síntesis, con condiciones más favorables desde el punto de vista económico y ambiental. Es por ello que se propone el uso de solventes alternativos. La síntesis se realizó mediante el método solvotermal a 120 °C durante 24hs. Se utilizó dimetilformamida (DMF) como solvente y se reemplazó entre un 0 y 75%, de dicho solvente, por acetona.

Las propiedades del material fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS), espectroscopia infrarroja (FTIR) y área superficial.

El MOF obtenido mediante la síntesis con 100% de DMF mostró las mejores propiedades cristalográficas, morfológicas y la mayor área superficial. El reemplazo del contenido del solvente generó pequeños cambios en la estructura y morfología de los MOF.

Abstract

The study of the metal-organic frameworks MOFs has experienced a rapid growth in the last two decades due to its interesting properties: flexibility in the design and functionalization of its pores, high specific surface and less complex synthesis, among others. [1]

The objective of this work was to synthesize compounds of the MOF type UIO-66 with zirconium (Zr) as a metallic precursor and zirconium tetrachloride as a metallic source, using an alternative route of synthesis, with more favorable conditions from the economic and environmental point of view. That is why the use of alternative solvents is proposed. The synthesis was carried out by the solvothermal method at 120 °C for 24 hours. Dimethylformamide (DMF) was used as the solvent and between 0 and 75% of said solvent was replaced by acetone.

The properties of the material were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM-EDS) and infrared spectroscopy (FTIR) and superficial area.

The MOF obtained by synthesis with 100% DMF showed the best crystallographic, morphological properties and the largest superficial area. The replacement of the solvent content generated small changes in the structure and morphology of the MOF.

Introducción

Los MOFs son materiales sólidos híbridos cristalinos formados por una red de iones metálicos enlazados a moléculas orgánicas multidentadas mediante enlaces de coordinación. La combinación de unidades de construcción orgánicas e inorgánicas da lugar a estructuras cristalinas, en muchos casos porosas, y con una elevada variabilidad en cuanto a composición química, tamaño de poro y grupos funcionales presentes en el ligando orgánico. [2]

Los MOFs cuentan con grandes ventajas respecto de otros materiales porosos como las zeolitas o el carbón activado: dada la enorme cantidad de combinaciones posibles entre los diferentes ligandos orgánicos y metales, pueden obtenerse MOFs con las propiedades específicas que se deseen. Es posible también sintetizarlos a temperatura ambiente y con métodos ecológicamente sustentables en los que se reemplaza el uso de solventes orgánicos por reacciones en fase sólida o asistidas por líquidos inocuos (síntesis mecanoquímicas).

La idea de usar MOFs en catálisis emerge porque poseen algunas ventajas comparadas con las zeolitas; por ejemplo, no requieren activación o regeneración a altas temperaturas y llegan a tener áreas superficiales muy grandes. Es importante remarcar que las propiedades catalíticas de estos materiales están directamente relacionadas con el metal en la estructura. [3]

El UiO-66 es un material híbrido nanoestructurado perteneciente a esta familia de sólidos porosos con arreglos tridimensionales. Sus características de elevada superficie específica, y buena estabilidad térmica y química, le otorgan un gran potencial de aplicación en adsorción, separación y catálisis, entre otros. Este MOF fue sintetizado por primera vez en 2008 por científicos de la Universitetet i Oslo (UiO) utilizando un tratamiento solvotérmico a 120 °C en dimetilformamida como solvente [4].

Estos materiales presentan buena estabilidad a alta temperatura (hasta 540 °C) y alta presión mecánica (hasta 10.000 kg/cm²). También son estables en agua y en disolventes orgánicos comunes. Estas propiedades son un incentivo para su uso en la catálisis. La estabilidad térmica que presentan es debido a la presencia del grupo Zr₆O₄(OH)₄ como bloques de construcción inorgánicos. Las caras triangulares del octaedro Zr₆ en esta estructura están alternativamente cubiertas con oxígenos e hidroxilos. Estas unidades de construcción están unidas a otras 12 subunidades inorgánicas a través de ligandos de tereftalato. Esto se traduce en una coordinación cuadrada y antiprismática de cada átomo de Zr con ocho átomos de oxígeno, de los cuales cuatro derivan del ácido carbónico, y los otros cuatro de los grupos O⁻ y OH⁻. La estructura en sí comprende jaulas tetraédricas y octaédricas, en una proporción de 2:1, de dimensiones libres cerca de 8 y 11 Å, respectivamente. El acceso a las cavidades es a través de ventanas triangulares con un diámetro libre cercano a 6 Å. [5]

La presente investigación se ha centrado en la síntesis de redes metal-orgánicas del tipo UiO-66 mediante el método solvotermal, variando la concentración del solvente. Se buscó la manera de mejorar el método de síntesis para obtener un material con un alto rendimiento y buenas propiedades porosas en condiciones más eco-compatibles.

Los materiales se caracterizaron morfológica, textural y estructuralmente, mediante microscopía electrónica de barrido, área superficial, difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja.

Experimental

Reactivos

Para la preparación de los materiales se utilizaron reactivos de grado analítico. ZrCl₄ (Merck, ≥98%), ácido tereftálico (BDC, Aldrich, 98%), N,N-dimetilformamida (DMF, Biopack, ≥99,8%), Acetona (Sintorgan, 99,5%).

Síntesis del material

Los materiales fueron sintetizados mediante el método solvotermal siguiendo lo descrito por Cavka y col. (2008) [6]. Se realizaron cuatro síntesis variando el porcentaje del solvente (DMF) desde 25 a 100%.

El procedimiento para la síntesis consistió en disolver 1,083 g de $ZrCl_4$ en 130 mL del solvente; agitando magnéticamente la solución por 5 minutos. Luego se incorporaron 1,069 g de ácido tereftálico (BDC). La mezcla completa se mantuvo en agitación durante 30 minutos. A continuación, se colocó la solución en un autoclave en una estufa precalentada a 120 °C durante 24 h. Pasado dicho tiempo, se lo dejó enfriar hasta temperatura ambiente. El material obtenido se lavó con 30 mL de etanol, con el objetivo de intercambiar la DMF por un disolvente con un menor punto de ebullición, que pueda ser eliminado fácilmente. El sólido formado se separó del disolvente por centrifugación durante 20 min, obteniéndose un sólido pulverulento de color blanco. Por último, el material se secó a 80 °C por 24h.

En la nomenclatura adoptada para las muestras MOF_x , el subíndice “x” indica el porcentaje de DMF.

Caracterización de las muestras

- *Difracción de rayos X (DRX)*: los materiales estudiados en este trabajo fueron caracterizados cristalográficamente mediante rayos X (DRX), haciendo uso de un difractómetro Xpert[®] PANanalytical de radiación $Cu-K_{\alpha}$, a una velocidad de 1/4 min en 2θ .

- *Espectroscopia infrarroja (FTIR)*: los espectros de las muestras compactadas con KBr, se registraron en el rango de 4000-400 cm^{-1} usando un espectrofotómetro Smartomi-Transmission Nicolet IS10 Thermo Scientific.

- *Microscopía electrónica de barrido (SEM)*: los análisis de SEM fueron realizados mediante un instrumento Carl Zeiss Sigma operado a 2 Kv. Las muestras fueron metalizadas con oro.

- *Medición del área superficial*: el área superficial fue determinada utilizando un equipo Micromeritics Pulse ChemiSorb 2700. Las muestras fueron tratadas a 200 °C por 60 min.

Resultados y discusión

Caracterización físico-química

La figura 1 muestra el patrón de difracción de rayos X de los materiales sintetizados. Se presentan las 4 muestras, con la variación del contenido del solvente (DMF) de 25 a 100%. Se pueden notar 2 señales producidas a los 7,4° y 8,5° las cuales pueden ser asignadas a los planos cristalográficos (1 1 1) y (2 0 0) de la estructura MOF UIO-66. En cuanto al contenido del solvente, se puede señalar que por DRX existe una mayor contribución de material con menor cristalinidad al reducir la cantidad de DMF, tal como se observa en la variación de la línea de base.

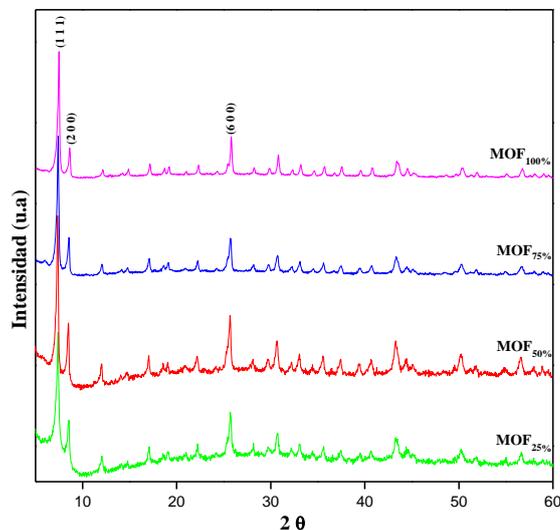


Figura 1. Difractogramas de RX de los sólidos sintetizados.

La estructura química de los materiales se analizó por FTIR. En la figura 2 se muestran las señales para el grupo COO⁻ (1585 y 1397 cm⁻¹) asociados con las vibraciones de estiramiento asimétrica y simétrica en el grupo carboxilo de la BDC y una banda más pequeña (1506 cm⁻¹) que representa la vibración del C=C del anillo benzénico. Las dos señales de menor frecuencia (a los 548 y 483 cm⁻¹) pueden deberse a los estiramientos Zr-O en el cluster del MOF.

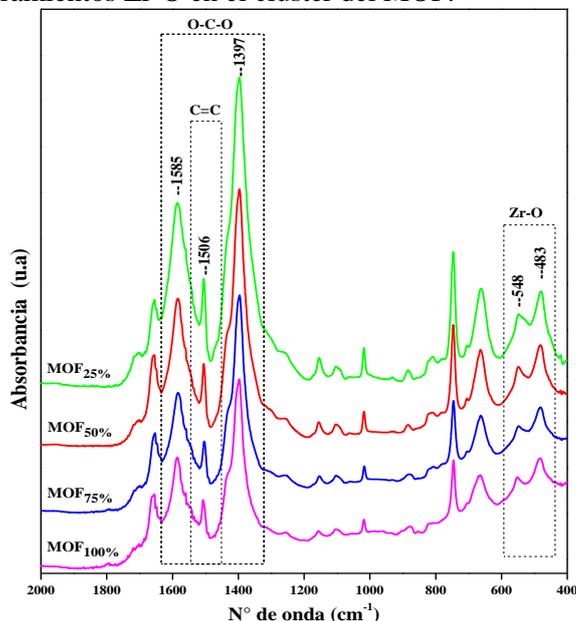


Figura 2. Espectros FTIR de los sólidos sintetizados.

En cuanto al análisis SEM, la figura 3 muestra que los materiales sintetizados solidifican en pequeños nanocristales con forma esférica, con un tamaño promedio de 160 nm, los que se asemejan al tamaño característico de los MOF. Los cristales obtenidos en DMF pura son más pequeños y dispersos que los obtenidos con el reemplazo del solvente por acetona, sin embargo la morfología continúa siendo esférica y con formación de agregados o clusters.

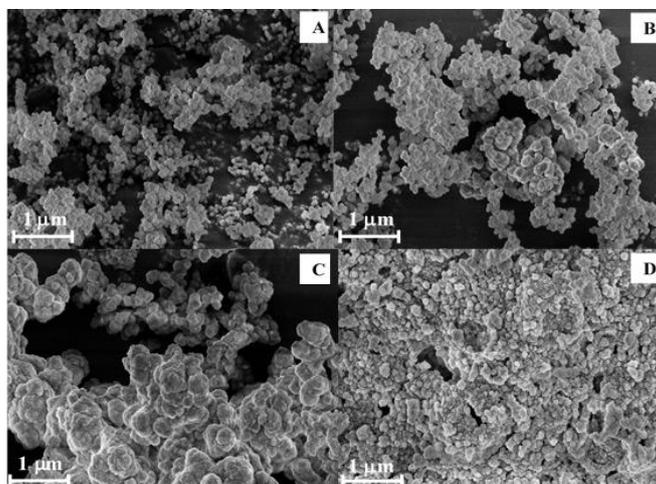


Figura 3. Imágenes SEM de las muestras sintetizadas. (A) MOF_{100%}, (B) MOF_{75%}, (C) MOF_{50%}, (D) MOF_{25%}.

Para analizar la composición elemental de los nanocristales se realizó un mapeo de EDS para la muestra MOF₁₀₀. Se observa, en la figura 4, que existe una distribución homogénea de Zr, O y C en todo el material, como así también la presencia de átomos de Cl pertenecientes a la sal metálica.

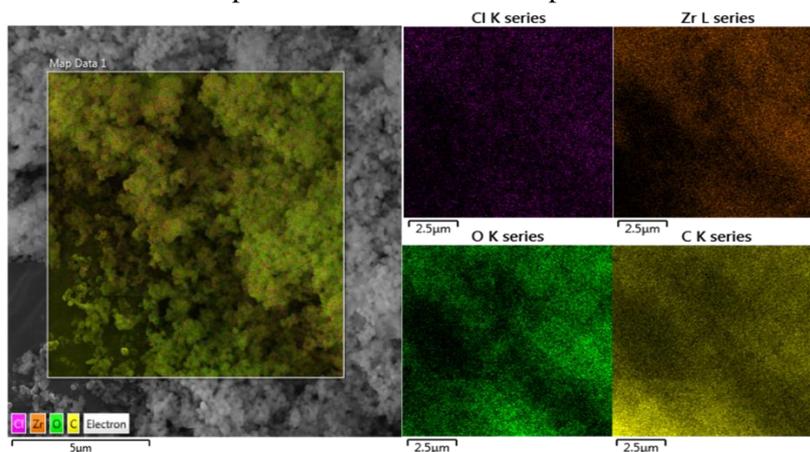


Figura 4. Imágenes SEM-EDS de la muestra MOF_{100%}.

Las áreas superficiales de los materiales sintetizados se muestran en la tabla 1. La mayor área corresponde al material con un 100% de DMF como solvente. A medida que se reemplazó el contenido de éste, existe una tendencia a la disminución del área superficial. Este efecto también puede ser observado con las imágenes de SEM donde las estructuras se vuelven más compactas y cerradas con el incremento de acetona.

Tabla 1: Área superficial

Material	Área superficial (m ² g ⁻¹)
MOF _{100%}	830
MOF _{75%}	553
MOF _{50%}	595
MOF _{25%}	356

Conclusiones

Se lograron obtener fases puras de MOF UiO-66 en condiciones solvotérmicas suaves, reemplazando hasta un 75% v/v de la tradicional dimetilformamida por acetona, con destacadas propiedades cristalinas y porosas.

Mediante la caracterización físico-química pudo comprobarse la existencia de la fase cristalina y también las bandas características espectrales. Por SEM, se observaron nanopartículas con una morfología esférica formando agregados o clusters. Se consiguieron cristales con tamaños promedio de 160 nm y superficies específicas de alrededor de 830 m²g⁻¹.

Por último, se puede concluir que el reemplazo de la DMF por acetona genera cambios en el tamaño y agregación de los cristales, a la vez que reduce su superficie específica. Sin embargo, los materiales cuentan con buenas propiedades y podrían ser utilizados satisfactoriamente como soporte nanoestructurado capaz de alojar especies activas para diferentes aplicaciones.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo económico de UTN-FRC y CONICET.

Referencias

- [1] S. Sorribas, C. Téllez en MOFs: Propiedades y aplicación en separaciones más eficientes. Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente e Instituto de Nanociencia de Aragón (INA). Universidad de Zaragoza, 50018, Zaragoza (España).
- [2] S. L. James, Chem. Soc. Rev. 32 (2003) 276–288.
- [3] S. Kobayashi en Scandium Triflate in Organic Synthesis. Eur. J. Org. Chem. (1999), 15-27.
- [4] J.H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga and K.P. Lillerud en “A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability”; Journal of the American Chemical Society 130 (2008) 13850–13851.
- [5] C. García Gil en Estudio de la actividad catalítica de Materiales híbridos metal-orgánico tipo uio-66 en reacciones de interés para la industria de la química fina. Escuela técnica superior ingenieros industriales Valencia (2016).
- [6] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga and K. P. Lillerud en A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. J. Am. Chem. Soc. 130 (42) (2008) 13850–13851.
- [7] L. Lozano, C. Iglesias, B. Faroldi, M. Ulla y J. Zamaro en Efficient solvothermal synthesis of highly porous UiO-66 nanocrystals in dimethylformamide-free media. J Mater Sci 53(2018) 1862-1873.
- [8] Y. Han, M. Liu, K. Li, Y. Zuo, Y. Wei, S. Xu, G. Zhang, C. Song, Z. Zhang and X. Guo en Facile synthesis of morphology and sizecontrolled zirconium metal-organic framework UiO-66: the role of hydrofluoric acid in crystallization. CrystEngComm 17 (2015) 6434–6440.
- [9] J. Shen, G. Liu, K. Huang, Q. Li, K. Guan, Y.i Li, W. Jin en UiO-66-polyether block amide mixed matrix membranes for CO2 separation. Journal of Membrane Science 513 (2016) 155–165.
- [10] Z. Hu, Y. Peng, Z. Kang, Y. Qian, and D. Zhao en A Modulated Hydrothermal (MHT) Approach for the Facile Synthesis of UiO-66-Type MOFs. Inorg. Chem. 54 (2015) 4862–4868.
- [11] Z. Moghaddam, M. Kaykhahi, M. Khajeh, A. Oveisi en Synthesis of UiO-66-OH zirconium metal-organic framework and its application for selective extraction and trace determination of thorium in water samples by spectrophotometry. Molecular and Biomolecular Spectroscopy 194 (2018) 76-82.
- [12] M. Katz, Z. Brown, Y. Colón, P. Siu, K. Scheidt, R. Snurr, J. Hupp and O. Farha en A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives. Chem. Commun. 49 (2013) 9449.