

Miguel Ángel Andrés del Rincón

# Fabricación y aplicaciones de películas delgadas de materiales metal- orgánicos

Director/es

Gascón Sabaté, Ignacio  
Roubeau, Olivier Stephane

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



© Universidad de Zaragoza  
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

**FABRICACIÓN Y APLICACIONES DE PELÍCULAS  
DELGADAS DE MATERIALES METAL-ORGÁNICOS**

Autor

Miguel Ángel Andrés del Rincón

Director/es

Gascón Sabaté, Ignacio  
Roubeau, Olivier Stephane

**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**  
**Escuela de Doctorado**

Programa de Doctorado en Química Física

2020





Universidad  
Zaragoza

## Tesis Doctoral

Fabricación y aplicaciones de películas delgadas  
de materiales metal-orgánicos

Autor

Miguel Ángel Andrés del Rincón

Director/es

Gascón Sabaté, Ignacio  
Roubeau, Olivier

Facultad de Ciencias  
2020









**CSIC**  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



**Universidad**  
Zaragoza

**Ignacio Gascón Sabaté**, Profesor Titular del Departamento de Química Física de la Universidad de Zaragoza.

**Olivier Roubeau**, Científico Titular del CSIC en el Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA), CSIC-Universidad de Zaragoza,

### **CERTIFICAN:**

Que la Memoria de Tesis Doctoral titulada “*Fabricación y aplicaciones de películas delgadas de materiales metal-orgánicos*”, presentada por D. Miguel Ángel Andrés del Rincón para optar al grado de Doctor en el Programa de Doctorado en Química Física de la Universidad de Zaragoza, ha sido realizada bajo la dirección de ambos, autorizando la presentación de la misma para que pueda ser juzgada por el Tribunal correspondiente.

Y, para que así conste, expiden el presente certificado, en Zaragoza, a 23 de julio de 2020.

Fdo: Ignacio Gascón Sabaté

Fdo: Olivier Roubeau



La realización de esta Tesis ha sido posible gracias a la financiación de los siguientes organismos: Ministerio de Educación, Cultura y Deporte (FPU14/05367, EST18/00291), MINECO (MAT2016-78257-R, MAT2017-86826-R), *Visiting Student Program - King Abdullah University of Science and Technology*, Universidad de Zaragoza (JIUZ-2015-CIE-02 y ayudas para asistencia a congresos), Unión Europea (FP7/2007-2013 *grant agreement* 608490, H2020-NMBP-2017 *grant agreement* 760944), Gobierno de Aragón y fondos FEDER (ayudas para grupos de investigación reconocidos E54 y E31\_17R).



# Abreviaturas, símbolos y acrónimos

---

## Especies químicas y estructuras

bdc	Bencenodicarboxilato
btc	Bencenotricarboxilato
COF	<i>Covalent Organic Framework</i> / Redes orgánicas covalentes
DMA	Dimetilacetamida
diz	1-dodecilimidazol
HMDS	1,1,1,3,3,3-hexametildisilazano
MIL	<i>Matériaux de l'Institut Lavoisier</i>
MOF	<i>Metal-Organic Framework</i> / Redes metal-orgánicas
MOP	<i>Metal-Organic Polyhedra</i> / Poliedros metal-orgánicos
ODP	Ácido octadecilfosfónico
PCP	<i>Porous Coordination Polymer</i> / Polímero de coordinación poroso
PDMS	Poli(dimetilsiloxano)
PTMSP	Poli[1-(trimetilsilil)-1-propino]
PIM	<i>Polymers of Intrinsic Microporosity</i> / Polímeros de microporosidad intrínseca
PFA	Perfluoroalcoxiviniléter
PMMA	Poli(metilmetacrilato)
PVP	Polivinilpirrolidona
SDS	Dodecilsulfato sódico
UiO	<i>University of Oslo</i>
ZIF	<i>Zeolitic Imidazolate Framework</i>

## Técnicas experimentales

AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> / Microscopía de fuerza atómica
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i> / Reflectancia total atenuada
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
BAM	<i>Brewster Angle Microscopy</i> / Microscopía de ángulo de Brewster
BSED	<i>Back Scattered Electron Diffraction</i> / Difracción de electrones retrodispersados
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> / Deposición química en fase vapor
DLS	<i>Dynamic Light Scattering</i> / Dispersión dinámica de luz
EDS	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy / Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X
FFT	<i>Fast Fourier Transform</i> / Transformada rápida de Fourier
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> / Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier
FIB-SEM	<i>Focused Ion Beam combined with Scanning Electron Microscopy</i> / Microscopía electrónica de barrido con cañón de iones focalizados
FE-SEM	<i>Field Emission Scanning Electron Microscopy</i> / Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo
GIXRD	<i>Grazing Incidence X-ray Diffraction</i> / Difracción de rayos X en incidencia rasante
GISAXS	<i>Grazing Incidence X-ray Scattering</i> / Dispersión de rayos X en incidencia rasante

## Abreviaturas, símbolos y acrónimos

---

HAADF	<i>High-Angle Annular Dark-Field</i> / Detector anular de alto ángulo
LB	Langmuir-Blodgett
LbL	<i>Layer-by-Layer</i>
LS	Langmuir-Schaefer
LPE	<i>Liquid Phase Epitaxy</i> / Epitaxia en fase líquida
MFC	<i>Mass Flow Controller</i> / Controlador de flujo másico
QCM	<i>Quartz Crystal Microbalance</i> / Microbalanza de cristal de cuarzo
PDI	<i>Polydispersity Index</i> / Índice de polidispersidad
PXRD	<i>Powder X-Ray Diffraction</i> / Difracción de rayos X en polvo
RLS	<i>Reverse Langmuir-Schaefer</i> / Transferencia Langmuir-Schaefer inversa
SA	<i>Self-Assembly</i> / Autoensamblaje
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> / Microscopía electrónica de barrido
STEM	<i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i> / Microscopía electrónica de transmisión de barrido
STP	<i>Standard Temperature Pressure</i> / Temperatura y presión estándar
STM	<i>Scanning Tunneling Microscopy</i> / Microscopía de efecto túnel
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> / Análisis termogravimétrico
TXRF	<i>Total Reflection X-Ray Fluorescence</i> / Fluorescencia de emisión de rayos X por reflexión total
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> / Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
XRD	<i>X-ray Diffraction</i> / Difracción de rayos X

### Otros

FET	<i>Field Effect Transistor</i> / Transistor de efecto campo
GCMC	<i>Grand Canonical Monte Carlo</i>
GPU	<i>Gas Permeation Units</i>
ICN2	Institut Català de Nanociència i Nanotecnologia
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
KAUST	<i>King Abdullah University of Science and Technology</i>
MOS	<i>Metal-Oxide-Semiconductor</i> / (Transistor) metal-óxido-semiconductor
NLFDT	<i>Non-Local Density Functional Theory</i>
PCB	<i>Printed Circuit Board</i> / Circuito impreso
ppm	Partes por millón
RMS	<i>Root Mean Square</i> / Media cuadrática
SAM	<i>Self-Assembled Monolayer</i> / Monocapa autoensamblada
SBB	<i>Supramolecular Building Unit</i>
SBU	<i>Secondary Building Unit</i>
SURMOF	<i>Surface Mounted Metal-Organic Framework</i>
TOC	<i>Total Organic Content</i> / Contenido orgánico total
US	Ultrasonidos
UV	Ultravioleta
VOC	<i>Volatile Organic Compounds</i> / Compuestos orgánicos volátiles

# Abreviaturas, símbolos y acrónimos

---

## Símbolos y propiedades físicas

$Abs$	Absorbancia
$a_s$	Área superficial específica
$c$	Concentración
$\gamma / \gamma_o$	Tensión superficial / Tensión superficial de la subfase pura
$\varepsilon$	Absortividad molar
$\varepsilon_r / \varepsilon_o$	Constante dieléctrica relativa de un medio / Constante dieléctrica del vacío
$\theta$	Ángulo de incidencia de la radiación respecto al plano atómico
$\theta'$	Ángulo de contacto en una superficie
$I$	Intensidad
$l$	Paso óptico
$\lambda$	Longitud de onda
$m$	Masa
$N_A$	Constante de Avogadro
$\bar{\nu}$	Número de ondas
$p$	Presión parcial
$p^\circ$	Presión de saturación
$\pi$	Presión superficial
$R$	Constante de los gases ideales
$T$	Temperatura
$\Delta V$	Potencial superficial



# ÍNDICE

---

## • **Capítulo 1. Introducción y objetivos**

1. Películas delgadas: historia, técnicas de fabricación y aplicaciones .....	5
2. Técnica de Langmuir-Blodgett .....	8
3. Objetivos .....	12
4. Referencias.....	14

## • **Capítulo 2. Técnicas experimentales**

1. Introducción .....	23
2. Caracterización de los materiales en polvo y en disolución/suspensión. Preparación de las disoluciones y suspensiones.....	23
2.1. Balanza .....	23
2.2. Sonicación de las disoluciones/suspensiones: baño y sonda de ultrasonidos .....	24
2.3. Difracción de rayos X en polvo (XRD) .....	26
2.4. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis).....	28
2.5. Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).....	30
2.6. Dispersión dinámica de luz en disolución (DLS) .....	31
2.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	34
2.8. Análisis termogravimétrico (TGA).....	36
2.9. Adsorción volumétrica de gases. Isotermas de fisisorción de gases. Determinación de la superficie específica y del volumen y distribución de tamaño poros.....	37
2.10. Adsorción de vapores. Métodos estático y dinámico.....	44
3. Preparación y estudio de los compuestos ensamblados en la interfase aire-agua .....	48
3.1. Películas de Langmuir. Isotermas presión superficial-área.....	48
3.2. Potencial superficial.....	56
3.3. Microscopía de ángulo Brewster (BAM).....	57
3.4. Difracción y dispersión de rayos X en incidencia rasante (GIXRD, GISAXS). Fluorescencia de emisión de rayos X por reflexión total (TXRF). Radiación de sincrotrón ...	59
4. Fabricación y caracterización de películas Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer sobre soportes .....	62
4.1. Películas Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer .....	62
4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	65
4.3. Espectroscopias ultravioleta-visible e infrarrojo (FTIR) .....	66
4.4. Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	67
4.5. Difracción de rayos X en incidencia rasante (GIXRD) .....	70
4.6. Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM).....	71
4.7. Tensiómetro óptico .....	74

4.8. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....	75
4.9. Determinación de la separación y permeación de gases .....	78
4.10. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	79
5. Técnicas para sensado de gases y vapores. Determinación de propiedades de adsorción de películas LB/LS.....	80
5.1. Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM).....	80
5.2. Electrodo interdigitado (IDEs).....	85
6. Sustratos empleados .....	88
7. Resumen de equipos y disolventes empleados .....	94
8. Referencias.....	98

---

**BLOQUE I: Películas delgadas de redes metal-orgánicas (MOF)**

---

• **Capítulo 3. Introducción al Bloque I**

1. Metal-Organic Frameworks (MOF): historia, síntesis y aplicaciones .....	109
2. Películas delgadas de MOF .....	121
2.1. Métodos bajo vacío .....	122
2.2. Métodos en fase líquida o disolución.....	122
2.3. Técnica LB.....	124
3. Referencias.....	128

• **Capítulo 4. UiO-66-COOH(Zr)**

1. Introducción .....	139
2. Síntesis, estructura y caracterización de las partículas .....	140
3. Fabricación y caracterización de películas de Langmuir, Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer.....	144
3.1. Películas de Langmuir.....	144
3.1.1. Optimización de las suspensiones: cloroformo, mezclas de disolventes y surfactantes .....	144
3.1.2. Sistema UiO-66-COOH(Zr) + ODP .....	146
3.2. Películas de Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer.....	150
3.2.1. Optimización de las películas LB. Caracterización mediante SEM. ....	150
3.2.2. Caracterización de las películas LB: FTIR, XRD y adsorción CO <sub>2</sub> .....	153
3.3. Hidrofobicidad de los recubrimientos LB.....	157
4. Resumen y conclusiones .....	163
5. Referencias.....	164

# ÍNDICE

---

## • **Capítulo 5. MIL-96(AI)**

1. Introducción .....	171
2. Síntesis, estructura y caracterización de las partículas .....	172
3. Fabricación y caracterización de películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett.....	183
<b>3.1. Películas de Langmuir .....</b>	<b>183</b>
<b>3.1.1. Optimización de las suspensiones. Comparación de la influencia del tamaño de partícula.....</b>	<b>183</b>
<b>3.1.2. Caracterización de la interfase aire-agua mediante radiación de sincrotrón.....</b>	<b>195</b>
<b>3.2. Películas de Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer.....</b>	<b>204</b>
<b>3.2.1. Optimización de las películas LB. Estudio de la influencia del tamaño de partícula y caracterización mediante SEM.....</b>	<b>204</b>
<b>3.2.2. Caracterización de las películas LB: XRD, UV-Vis y ángulo de contacto. Estudio de la influencia de la dirección de transferencia y naturaleza del sustrato .....</b>	<b>207</b>
4. Determinación de las propiedades de adsorción de los depósitos LB/LS .....	214
4.1. Adsorción de CO <sub>2</sub> . Optimización del proceso de activación .....	214
4.2. Envejecimiento de las muestras. Reciclabilidad y regeneración.....	229
4.3. Adsorción de vapores .....	235
4.3.1. Modificación del sistema para la medida de vapores .....	236
4.3.2. Adsorción de MeOH .....	239
4.3.3. Adsorción de H <sub>2</sub> O .....	244
5. Resumen y conclusiones .....	247
6. Referencias.....	248

## —— **BLOQUE II: Películas delgadas de poliedros metal-orgánicos (MOP)** ——

## • **Capítulo 6. Introducción al Bloque II**

1. Metal-Organic Polyhedra (MOP): historia y aplicaciones .....	257
2. Síntesis: limitaciones y preparación de superestructuras .....	261
3. Tecnología de membranas.....	265
4. Referencias.....	268

## • **Capítulo 7. C<sub>12</sub>-RhMOP**

1. Introducción .....	277
2. Síntesis, estructura y caracterización de las moléculas .....	278
3. Fabricación y caracterización de películas de Langmuir, Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer.....	282

3.1. Películas de Langmuir.....	282
3.2. Películas de Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer.....	287
3.2.1. Influencia del disolvente.....	287
3.2.2. Influencia del tipo de transferencia (horizontal/vertical) y de la presión superficial.....	289
3.2.3. Fabricación de multicapas. Caracterización del ángulo de contacto y propiedades de adsorción de los depósitos. ....	293
3.3. Fabricación de capas selectivas con aplicación en separación de gases.....	301
4. Resumen y conclusiones .....	305
5. Referencias.....	306

• **Capítulo 8. HRhMOP-(diz)<sub>12</sub>**

1. Introducción .....	313
2. Síntesis, estructura y caracterización de las moléculas .....	314
3. Fabricación y caracterización de películas de Langmuir, Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer.....	319
3.1. Películas de Langmuir.....	319
3.2. Películas de Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer.....	323
3.2.1. Influencia del tipo de transferencia (horizontal/vertical) y de la presión superficial.....	323
3.2.2. Fabricación de multicapas. Caracterización del ángulo de contacto y propiedades de separación de gases.....	327
3.2.3. Estudio de la descoordinación del ligando por hidrólisis ácida. Propiedades de adsorción .....	333
4. Resumen y conclusiones .....	341
5. Referencias.....	342

---

**BLOQUE III: Sensores químicos basados en películas LB**

---

• **Capítulo 9. Introducción al Bloque III**

1. Sensores químicos para gases.....	349
1.1. Parámetros y clasificación de los sensores de gases. Aplicaciones.....	351
1.2. Sensores basados en películas LB.....	358
2. Materiales para la capa activa. Sensores basados en MOF.....	362
3. Referencias.....	365

• **Capítulo 10. Sensores capacitivos basados en electrodos interdigitados**

1. Introducción .....	377
-----------------------	-----

# ÍNDICE

---

2. Fabricación y caracterización de los sensores.....	378
2.1. Dispositivos de estado sólido.....	378
2.1.1. Sistemas IDE + MOF .....	379
2.1.2. Sistemas IDE + MOP .....	383
2.2. Sensores textiles .....	386
2.2.1. Deposición sobre fibras convencionales.....	386
2.2.2. Deposición sobre fibras conductoras.....	391
2.2.3. Integración de las fibras en el textil. Deposición sobre el sensor textil .....	394
3. Estudio de las propiedades del sensor de estado sólido IDE + MIL-96(Al) .....	398
3.1. Sensibilidad y selectividad a gases y vapores orgánicos .....	398
3.2. Propiedades de sensado de vapores de H <sub>2</sub> O y MeOH.....	401
3.2.1. Sensibilidad y selectividad .....	401
3.2.2. Tiempo de respuesta y recuperación .....	403
3.2.3. Estabilidad y reciclabilidad .....	405
3.3. Modificación de la selectividad H <sub>2</sub> O/MeOH .....	407
4. Estudio de las propiedades del sensor del sistema sensor textil + MIL-96(Al).....	410
4.1. Sensibilidad y selectividad a vapores orgánicos y de agua.....	411
4.2. Propiedades de sensado de vapores de H <sub>2</sub> O.....	413
4.2.1. Sensibilidad .....	413
4.2.2. Estabilidad y reciclabilidad. Tiempo de respuesta y recuperación.....	415
5. Comparación de los sensores capacitivos y los sensores gravimétricos QCM.....	417
6. Resumen y conclusiones .....	424
7. Referencias.....	425

---

• <b>Capítulo 11. Otras contribuciones.....</b>	<b>433</b>
• <b>Capítulo 12. Summary and conclusions.....</b>	<b>445</b>

---

## ANEXOS

---

• <b>Anexo I. Espectros XPS.....</b>	<b>I</b>
• <b>Anexo II. Publicaciones .....</b>	<b>III</b>
• Fabrication of ultrathin MIL-96(Al) films and study of CO <sub>2</sub> adsorption/desorption processes using quartz crystal microbalance.....	a

- Ultrathin hydrophobic films based on the metal organic framework UiO-66-COOH(Zr)b
- A Porphyrin Spin Qubit and Its 2D Framework Nanosheets ..... c
- Ultrathin Films of Porous Metal-Organic Polyhedra for Gas Separation..... d
- Vanadyl spin qubit 2D arrays and their integration on superconducting resonators ..... e
- Methanol and Humidity Capacitive Sensors Based on Thin Films of MOF Nanoparticles ..... f
- Highly Selective Metal-Organic Framework Textile Humidity Sensor ..... g

## Estructura de la memoria

---

Esta memoria se divide en 12 capítulos, estructurados en diferentes bloques, y una sección final de anexos. El **Capítulo 1** muestra una introducción general al interés de la preparación de depósitos delgados, presentando el contexto histórico y diferentes técnicas de fabricación empleadas, así como algunas aplicaciones de estas estructuras. Se dedica también un apartado a introducir el nacimiento y evolución de la técnica Langmuir-Blodgett (LB), comparándola con otros métodos comúnmente empleados para la preparación de mono- y multicapas. Finalmente, se recogen los diferentes objetivos científicos y formativos de esta Tesis.

En el **Capítulo 2** se muestran las técnicas de caracterización y equipos empleados en el desarrollo de esta Tesis Doctoral, describiendo los fundamentos básicos y los diferentes sustratos empleados para preparar los depósitos. En este capítulo, las técnicas se clasifican dentro de tres secciones diferentes, en función de su empleo para el análisis de los materiales en polvo, los estudios en la interfase aire-agua o la caracterización de las películas sobre los sustratos. Asimismo, se incluye asimismo una sección dedicada a los métodos empleados para los estudios de sensado de gases y vapores.

El **Bloque I**, que engloba los **Capítulos 3 a 5**, se dedica al estudio y caracterización de películas delgadas de redes metal-orgánicas o MOF (*Metal-Organic Framework*). Antes de presentar los resultados obtenidos, en el **Capítulo 3** se incluye un contexto general e introducción a este tipo de materiales, sus métodos de preparación y su procesado en forma de películas delgadas, reflejando el especial interés que supone el empleo de la técnica Langmuir-Blodgett con los MOF.

El **Capítulo 4** incluye una caracterización completa de las películas delgadas de un MOF de Zr derivado del UiO-66(Zr), UiO-66-COOH(Zr), que incorpora en la red grupos -COOH libres. Se muestra el proceso completo de optimización y fabricación de las películas de Langmuir, junto con su deposición sobre diferentes sustratos mediante la técnica LB y el estudio de diferentes propiedades, prestando especial atención a la aplicación de los depósitos como recubrimientos hidrófobos que mantengan inalteradas las propiedades ópticas del sustrato.

En el **Capítulo 5** se presenta un completo estudio del MOF MIL-96(Al), que destaca por su especial estabilidad térmica e hidrolítica. La caracterización de las películas en la interfase aire-agua aborda, entre otros aspectos, la influencia del método de preparación de las dispersiones del MOF, así como del tamaño de las partículas empleadas. Se incluyen también estudios *in situ* de difracción y fluorescencia de rayos X empleando radiación de sincrotrón. Por otra parte, se explora la deposición de las películas sobre sustratos de diferente naturaleza y aspecto, con una completa caracterización mediante SEM y otras técnicas. Finalmente, se realiza un análisis profundo de las propiedades de adsorción de CO<sub>2</sub>, MeOH y H<sub>2</sub>O de películas LB empleando un montaje basado en la microbalanza de cristal de cuarzo, explorando diferentes protocolos de activación, así como el envejecimiento, estabilidad y regeneración de las muestras.

## Estructura de la memoria

---

El **Bloque II**, compuesto por los **Capítulos 6 a 8**, muestra la investigación realizada con películas delgadas de cajas metalorgánicas o *Metal-Organic Polyhedra* (MOP). De manera análoga al bloque dedicado a los MOF, en el **Capítulo 6** se incluye una breve introducción a los MOP, que aborda su historia y aplicaciones, y se presentan los diferentes aspectos a abordar en su síntesis. Se dedica también una sección final a la tecnología de membranas y la utilidad de la técnica LB para la preparación de las mismas.

El **Capítulo 7** está dedicado al estudio del compuesto  $C_{12}$ -RhMOP, basado en unidades *paddle-wheel* Rh(II)-Rh(II) conectadas a través de ligandos tipo bencenodicarboxilato que incorporan largas cadenas alquílicas para posibilitar su procesado en disolución. La caracterización en la interfase aire-agua y la influencia del disolvente empleado para las disoluciones de partida se completan con un conciso estudio de los depósitos sobre distintos sustratos, analizando diferentes condiciones experimentales (presión y tipo de transferencia, sustrato empleado, número de capas depositadas...) y las propiedades de las películas formadas. Finalmente, se presenta la fabricación de membranas basadas en capas Langmuir-Schaefer de  $C_{12}$ -RhMOP soportadas sobre un polímero permeable, con aplicabilidad en procesos de separación de  $CO_2$ .

En el **Capítulo 8** se aborda el estudio del MOP HRhMOP-(diz)<sub>12</sub>, con un núcleo similar al del compuesto  $C_{12}$ -RhMOP y que incorpora la funcionalización alquílica en las unidades Rh(II)-Rh(II) a través de química de coordinación mediante un ligando tipo imidazol. Se presentan los estudios en la interfase aire-agua, así como la preparación de depósitos sobre diferentes sustratos y la caracterización de sus propiedades. A lo largo del capítulo, se ponen en perspectiva los resultados con los presentados para el  $C_{12}$ -RhMOP, con objeto de analizar la influencia de la estructura de los MOP en la arquitectura de las películas. Finalmente, se presenta un sencillo protocolo de modificación post-sintética directa sobre los depósitos para la descoordinación selectiva de parte de las unidades imidazol.

El **Bloque III**, formado por los **Capítulos 9 y 10**, está dedicado al estudio de sensores químicos basados en películas LB de MOF y MOP. Al igual que en los anteriores bloques, se incluye un capítulo previo para poner en contexto la temática. En el **Capítulo 9** se presenta el fundamento de operación de los sensores químicos y los diferentes parámetros relevantes para su clasificación y comparación, así como el empleo de MOF como capa activa. Se muestra también el interés de la utilización de la técnica LB para la deposición de la capa selectiva y los estudios existentes.

El **Capítulo 10** describe la fabricación y caracterización de sensores químicos para gases sobre dispositivos de estado sólido y sobre fibras textiles, empleando los MOF y MOP presentados en esta Tesis. Gran parte del cuerpo del capítulo aborda un completo estudio de sensores basados en MIL-96(Al) como capa activa, comparando finalmente los resultados obtenidos con los diferentes dispositivos para mostrar la influencia del método

## Estructura de la memoria

---

de transducción empleado; así como el tipo de plataforma empleada (sensores de estado sólido o sensores textiles). Algunos de estos estudios se han realizado durante una estancia de investigación en la *King Abdullah University of Science and Technology* (KAUST).

En la última parte de la Tesis, el **Capítulo 11** incluye un breve resumen de los resultados derivados de otras contribuciones realizadas durante esta Tesis Doctoral, que han concluido en la publicación de dos artículos científicos. Finalmente, el **Capítulo 12** recoge un breve resumen y las principales conclusiones de la investigación llevada a cabo. Este capítulo está redactado en inglés ya que esta Tesis Doctoral opta a la Mención Internacional.

Se incluyen asimismo diferentes Anexos, que recogen algunas gráficas no incluidas en el cuerpo principal (**Anexo I**), así como los diferentes artículos publicados a fecha de depósito de esta Tesis (**Anexo II**).



# **Capítulo 1**

## Introducción y objetivos



## **Índice Capítulo 1. Introducción y objetivos**

1. Películas delgadas: historia, técnicas de fabricación y aplicaciones .....	5
2. Técnica de Langmuir-Blodgett .....	8
3. Objetivos .....	12
4. Referencias.....	14



## **1. Películas delgadas: historia, técnicas de fabricación y aplicaciones**

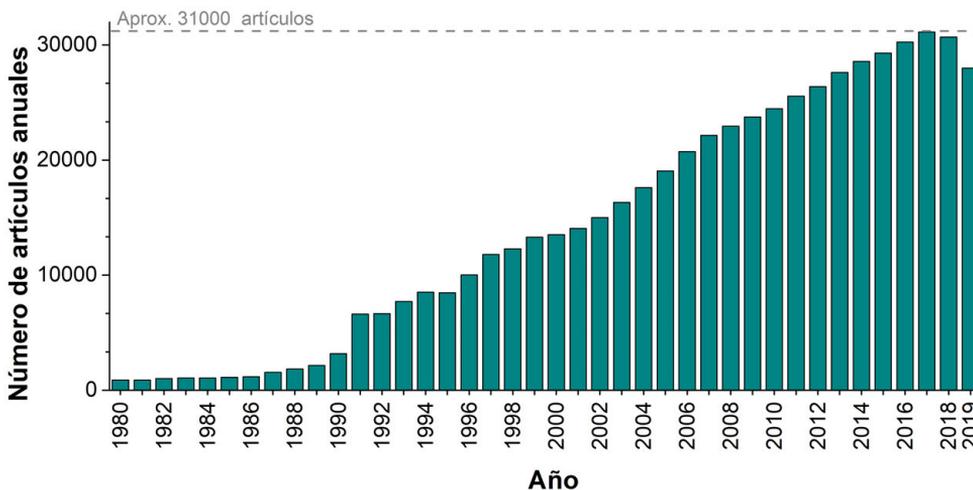
Los estudios realizados a lo largo de esta Tesis Doctoral se basan en la fabricación y aplicación de recubrimientos delgados y ultradelgados basados en materiales metal-orgánicos. Hoy en día muchos de los productos de uso más cotidiano poseen recubrimientos delgados en su estructura, desde lentes de contacto a paneles táctiles, pasando por celdas fotovoltaicas y sensores químicos.

Un recubrimiento delgado se define como una fina película depositada sobre un sustrato para lograr salvar una deficiencia o limitación en el mismo o bien dotarlo de nuevas propiedades físicas o químicas. Un ejemplo del primer caso se puede encontrar en la protección contra la corrosión en un metal<sup>1</sup>, mientras que proporcionar a un cristal de propiedades antirreflejantes<sup>2</sup> sería una práctica encaminada a incorporar una nueva función a un material. Las posibilidades de aplicación son inmensas teniendo en cuenta que es posible generar diferentes estructuras delgadas (continuas o estructuradas de diferentes modos –aisladas, confinadas...–) y emplear distintos materiales (materiales porosos, materiales ópticamente activos, biomateriales....). Asimismo, estos depósitos pueden ser muy variados, desde cristalinos a amorfos, puros (una fase) o multicomponente, y con distintos espesores, microestructuras y densidades. Los depósitos formados por diferentes componentes pueden ser igualmente una única película mixta o bien estar compuestos por diferentes capas delgadas, necesarias para modular la propiedad deseada (p. ej.: propiedades ópticas).

Aunque no hay un criterio claro para distinguir depósitos delgados de gruesos, muchas veces en la literatura se toma un valor de referencia arbitrario de  $1 \mu\text{m}^3$ . Otro criterio ampliamente utilizado es que una película puede ser considerada delgada cuando sus propiedades son significativamente diferentes con respecto a las del material en *bulk*<sup>4-6</sup>, debido a la mayor relación superficie/volumen y diferente estructura microscópica. La propia IUPAC en su definición recomienda especificar con respecto a qué entidad, magnitud física, procedimiento de medida o aplicación final hace referencia la cualidad de delgado<sup>7</sup>.

Esta tecnología tiene cada vez mayor demanda e interés en el mercado y así se refleja en el creciente interés del estudio de películas delgadas en los últimos años (**Figura 1.1**). Sin embargo, este tipo de recubrimientos se utilizan desde hace miles de años. La aplicación más antigua documentada se puede encontrar en depósitos de oro producidos mecano-químicamente (proceso que involucra la purificación y fundido del metal y un posterior adelgazamiento mecánico de las piezas) con fines decorativos en la época de bronce de los egipcios<sup>8-9</sup>, es decir, hace más de 5000 años, y con unos espesores en algunos casos por debajo de los 300 nm. Esta técnica, con la habilidad adecuada, en el siglo XX permitía preparar finas láminas de oro de hasta 50 nm de espesor (pan de oro)<sup>10</sup>. Por otra parte, hay registros del año 3400 a.C. indicando que los sumerios empleaban mercurio líquido como capa adhesiva en diferentes objetos de

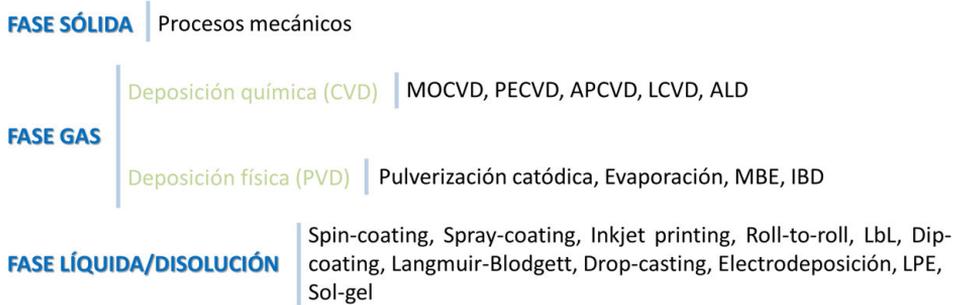
cobre y bronce (aleación Cu-Sn) para dorarlos con una fina capa de oro<sup>11</sup>; y fueron los primeros en utilizar la soldadura fuerte (*brazing*, en inglés) con oro y plata. Fue en los primeros años de la Era Cristiana cuando es posible encontrar las evidencias más antiguas del uso de la técnica de galvanizado<sup>12</sup>. Durante siglos, los recubrimientos metálicos permitieron no solo un sustancial ahorro en materiales preciados sino también una mayor resistencia y menor desgaste.



**Figura 1.1.** Número de artículos publicados por año conteniendo el término *thin film* en el título o entre las palabras clave durante el período de 1980 a 2019. Datos obtenidos de la *Web of Science* (fecha de consulta: 15 de mayo de 2020).

El desarrollo de la tecnología de vacío, a partir del descubrimiento del barómetro por Torricelli alrededor de 1640 y de la generación de energía eléctrica por von Guericke en 1663<sup>13</sup>, supuso un auténtico *boom* en el estudio de las técnicas de recubrimiento, permitiendo la generación de un ambiente más limpio para la deposición, y abrió una nueva época en esta ciencia. El incremento en el interés e investigación en esta área llevo al descubrimiento de nuevas técnicas de deposición como, por ejemplo, la electrodeposición<sup>14</sup>, procesado sol-gel<sup>15</sup> y *sputtering* (pulverización catódica)<sup>16</sup>; y al afianzamiento de otras como, por ejemplo, la deposición química en fase vapor<sup>17</sup>.

En la actualidad hay multitud de técnicas disponibles y no hay un criterio único de clasificación. La que aquí se propone (**Figura 1.2**) se basa en el fenómeno a partir del cual se produce la deposición/fabricación y la fase en la que ésta transcurre (líquido, gas o sólido). La técnica a emplear se elige en función de diferentes factores como, por ejemplo, el material que se quiere depositar y su adhesión, la superficie sobre la que se va a realizar el recubrimiento, el espesor deseado y la aplicación objetivo.



MOCVD: Metal-Organic Chemical Vapor Deposition , PECVD: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition , APCVD: Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition , LCVD: Laser assisted Chemical Vapor Deposition , ALD: Atomic Layer Deposition , MBE: Molecular Beam Epitaxy , IBD: Ion Beam Deposition , LbL: Layer-by-Layer, LPE: Liquid Phase Epitaxy

**Figura 1.2.** Clasificación de las técnicas de fabricación de películas delgadas en función de la fase en la que se produce el proceso y el fenómeno implicado (físico o químico). En los procesos en fase líquida/disolución, se omite la clasificación según el fenómeno ya que muchos de ellos pueden ser adscritos a ambas categorías. A pie de figura se indica el significado de los diferentes acrónimos.

De manera resumida, en los procesos de **deposición física en fase vapor** (PVD, del inglés *Physical Vapor Deposition*) se emplea alta energía para generar y liberar átomos, partículas o clústeres de un sólido que se depositan sobre el sustrato en el interior de una cámara que generalmente está bajo vacío. Por su parte, las técnicas de **deposición química en fase vapor** (CVD, del inglés *Chemical Vapor Deposition*) implican la liberación de precursores al interior de la cámara, los cuales pueden reaccionar previamente generando otros productos intermedios, y su adsorción y posterior reacción sobre la superficie del sustrato a recubrir. Los depósitos preparados mediante CVD suelen ser conformales (recubrimiento homogéneo del sustrato en toda la superficie expuesta a la atmósfera de la cámara) mientras que los procesos PVD son más bien direccionales, recubriéndose únicamente la superficie expuesta directamente al haz de partículas. Asimismo, generalmente se requieren condiciones más drásticas mediante CVD que empleando PVD. Finalmente, los **procesos en fase líquida o disolución**, generalmente, implican la deposición directa de los componentes finales del recubrimiento, aunque también puede involucrar el uso de diferentes precursores y el posterior proceso físico o químico en la superficie del sustrato (p. ej.: *Layer-by-Layer*, *spray-coating* o epitaxia en fase líquida). Algunas de estas técnicas se describirán más en detalle en la **introducción al Bloque I**.

El auge de la nanotecnología en las últimas décadas ha llevado al estudio de la materia a la escala de los átomos y moléculas y la preparación de recubrimientos basados en estas entidades. La fabricación de materiales nanoestructurados y submicrométricos se puede abordar mediante dos aproximaciones: abajo-arriba (o *bottom-up*) y arriba-abajo (o *top-down*). Los procesos *bottom-up* construyen la estructura final desde la escala atómica por el ensamblado de pequeñas unidades, mientras que un procedimiento *top-down* se basa en la reducción de escala (p. ej.: mediante corte o con un haz de iones) de los materiales hasta las dimensiones finales deseadas, de manera similar a esculpir una roca. Sin embargo, no todas las técnicas

presentadas en la **Figura 1.2** permiten la preparación de recubrimientos basados en películas ultradelgadas, idealmente del espesor de una o unas pocas capas de moléculas. Asimismo, otro factor limitante es la estabilidad de los materiales empleados. Mientras que, por ejemplo, las capas delgadas de algunos metales no presentan problemas de estabilidad durante el procesado en forma de película delgada, las especies que forman parte de la llamada materia blanda (p. ej.: moléculas orgánicas, biomoléculas y polímeros orgánicos) son ampliamente sensibles y con unas limitadas condiciones de estabilidad y procesabilidad. A este fin, se pueden distinguir tres técnicas de procesado en disolución ampliamente establecidas para la fabricación de películas ultradelgadas de materia blanda: autoensamblaje (popularmente conocido como SA o SAM, del inglés *Self-Assembly* y *Self-Assembled Monolayer*, respectivamente), técnica de Langmuir-Blodgett y método *Layer-by-Layer* (LbL). La técnica SAM se emplea para la fabricación de monocapas ordenadas, mientras que los métodos LB y LbL permiten no sólo la preparación de monocapas sino también de multicapas.

A lo largo de la siguiente sección, se describirá brevemente la historia de la técnica LB, empleada en gran parte de los estudios de esta Tesis Doctoral, y se presentarán sus puntos fuertes así como sus principales diferencias con los métodos LbL y SA.

## **2. Técnica de Langmuir-Blodgett**

El estudio de la formación de capas moleculares en la interfase aire-agua data de finales del siglo XVIII, cuando Benjamin Franklin observó los efectos de un derrame de aceite sobre la superficie de un estanque en Londres<sup>18</sup>: la adición de una cucharada pequeña producía una calma sobre la superficie del agua y se extendía rápidamente, llegando a cubrir aproximadamente unos 2000 m<sup>2</sup> (0,5 acres). Estas observaciones fueron seguidas por los estudios de Rayleigh y Pockels en el siglo XIX. El primero proporcionó una idea del grosor aproximado de esta capa flotante, estimando que debía corresponder como máximo al espesor de una molécula de ácido graso<sup>19</sup>, mientras que la segunda diseñó un equipo experimental que permitía controlar la película superficial por medio de una barrera móvil de estaño<sup>20</sup>. Ya en el primer cuarto del siglo XX, Irving Langmuir asentó los aspectos teóricos y experimentales para la fabricación de monocapas sobre la superficie de un líquido<sup>21</sup>. El equipamiento experimental, conocido como cuba de Langmuir, se basó en el diseño de Agnes Pockels<sup>20</sup>, y la contribución de Langmuir al desarrollo de la teoría sobre las monocapas le llevó a obtener el premio Nobel en 1932.

La posibilidad de transferir películas de Langmuir desde la interfase aire-líquido sobre un sustrato dispuesto de manera perpendicular a la superficie del líquido fue descrita por primera vez en 1935 por Katherine Blodgett bajo la supervisión de

Langmuir. Éste propuso un procedimiento de transferencia secuencial de monocapas<sup>22</sup> pero no fue hasta casi el último cuarto del siglo XX, cuando esta técnica fue ampliamente adoptada con un creciente interés por la comunidad científica, a raíz del trabajo llevado a cabo por Kuhn, Möbius y colaboradores, quienes contribuyeron al desarrollo de las técnicas espectroscópicas para caracterizar las monocapas<sup>23</sup>. A este respecto, la primera conferencia internacional sobre películas LB tuvo lugar en 1982 en Durham y estas jornadas todavía se celebran en la actualidad bajo el título de *International Conference on Organized Molecular Films (ICOMF)*, la última de ellas celebrada en Brooklyn (EE.UU.) en 2018.

El creciente interés en este método de fabricación de películas delgadas se ve también reflejado en los numerosos estudios y revisiones que han sido publicados a lo largo de estas últimas décadas. Hasta la actualidad, es posible encontrar 78 artículos de revisión bibliográfica de la técnica LB indexados en la *Web of Science*, que periódicamente han ido recogiendo los avances de la técnica, desde los primeros trabajos por G. Roberts en la década de los 80<sup>24-26</sup> hasta las publicaciones de S. Hussain *et al.* en 2018<sup>27</sup> y Z. Yin *et al.* en 2019<sup>28</sup>.

Esta técnica se basa en dos principios básicos. El primero de ellos es la tensión superficial de la subfase empleada ( $\gamma_o$ ), que permite que las moléculas “floten” en la superficie. Generalmente se emplea agua por su elevado valor de  $\gamma_o$  (cercano a 73 mN/m a temperatura ambiente), así como el hecho de que es un disolvente no tóxico ni contaminante, además de presentar un bajo coste económico en comparación con otros líquidos. El segundo aspecto es que las moléculas posean un cierto carácter anfílico, esto es, que tengan una parte más hidrófila y otra más hidrófoba, de manera que puedan orientarse preferencialmente sobre el líquido: la sección hidrófila se sitúa en contacto con el agua mientras que la parte hidrófoba queda expuesta al aire. Esta técnica se ha utilizado clásicamente con ácidos grasos, por lo que la parte hidrófila se suele denominar cabeza y la parte hidrófoba cola.

En las últimas décadas se ha expandido el uso de este método a una gran variedad de materiales, entre los que se encuentran polímeros<sup>29-32</sup>, proteínas<sup>33-34</sup>, pigmentos<sup>35-36</sup>, cristales líquidos<sup>37-39</sup>; y también materiales nanoestructurados, como nanotubos de carbono<sup>40-42</sup> y nanopartículas<sup>43-45</sup>, entre muchos otros. Hay que señalar, por tanto, que el uso de esta técnica no se limita al modelo clásico de ácido graso, ya que muchas de las estructuras anteriores no presentan una clara distinción entre sus partes hidrófila/hidrófoba. Esta gran variedad de materiales hace que las películas LB presenten un amplio abanico de aplicaciones como simulación de membranas<sup>46-48</sup> y moléculas biológicas<sup>49-50</sup>, dispositivos electrónicos<sup>30,51</sup>, baterías<sup>52-54</sup>, sensores químicos<sup>55-58</sup>, creación de patrones físicos en combinación con litografía<sup>59-60</sup> y estudios fundamentales de química supramolecular<sup>61-63</sup> y electrónica molecular<sup>51,64-67</sup>, entre otros tantos ejemplos.

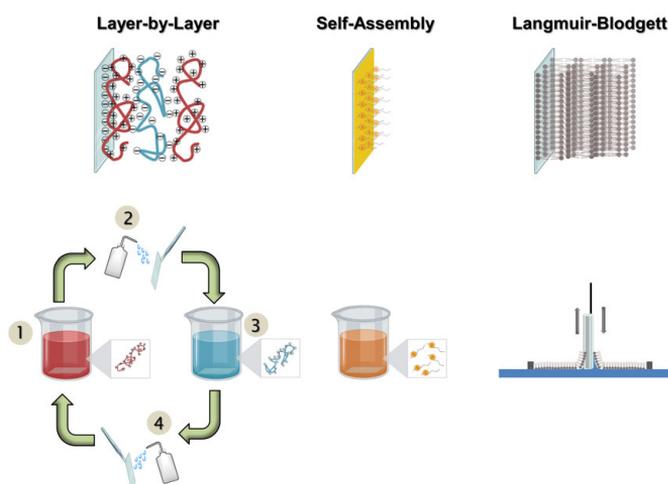
Sin embargo, no ha sido hasta hace unos pocos años cuando se ha llevado a cabo el estudio de materiales porosos de tamaño nanométrico o submicrométrico como, por ejemplo, los polímeros porosos de coordinación (PCP, del inglés *Porous Coordination Polymer*) o las redes metal-orgánicas (MOF, del inglés *Metal-Organic Framework*). Estos materiales porosos encuentran uso en campos tan variados como, por ejemplo, adsorción y separación de gases<sup>68-71</sup>, sensores químicos<sup>72-75</sup>, catálisis<sup>76-79</sup>, aplicaciones energéticas y ambientales<sup>80-82</sup>, así como liberación controlada de fármacos<sup>83-85</sup>, por sólo citar unos de los múltiples usos en los que tienen cabida. Una descripción más detallada de estos materiales porosos y su síntesis y aplicaciones se presenta en la **Introducción a los Bloques I y II (Capítulos 3 y 6 de esta Tesis)**.

La técnica LB permite fabricar monocapas ordenadas y delgadas de estos materiales, donde el espesor puede pasar desde varias decenas de nanómetros para partículas coloidales de MOF hasta los pocos nanómetros para moléculas poliédricas metal-orgánicas (MOP, del inglés *Metal-Organic Polyhedra*). Asimismo, el espesor puede ser controlado de manera muy precisa mediante el número de ciclos de transferencia realizados. Estas características permiten no sólo un importante ahorro económico respecto a la cantidad de material necesaria para depositar una monocapa (bastan unos pocos µg) sino que también hacen posible, entre otros, el estudio teórico de procesos de adsorción/desorción, sensores de gases y vapores con una rápida difusión de los analitos y fabricación de membranas delgadas para separación de gases con una relación óptima de selectividad y permeación. A este respecto, sería posible incluso poner en juego la orientación preferencial de los canales y poros del material en función de los parámetros de deposición de cara a aplicaciones basadas en exclusión por tamaño. Este tipo de estructuras han sido ya descritas empleando la técnica de epitaxia en fase líquida para su construcción<sup>86-87</sup>. Por otra parte, no es necesaria *a priori* una funcionalización del sustrato para llevar a cabo la deposición, ya que ésta tiene lugar por adsorción física, a diferencia del método de *Self-Assembly*, en el que se produce una verdadera reacción química. Finalmente, la alta homogeneidad y planaridad de estas monocapas puede permitir intercalar capas de distintos materiales (películas mixtas), lo cual podría aplicarse, por ejemplo, para la incorporación de una capa protectora/selectiva en sensores de gases o para modificar el carácter hidrófobo/hidrófilo en la superficie externa de un depósito multicapa LB.

Resulta de interés mostrar en esta sección las principales semejanzas y diferencias de la técnica LB con la metodología *Layer-by-Layer*. Antes de ello, hay que reseñar en primer lugar el método de autoensamblado o *self-assembly* (SA) que permite fabricar monocapas moleculares. No es posible llevar a cabo la fabricación de estructuras multicapa y, al basarse en quimisorción, se requiere complementariedad química entre la superficie y las moléculas a ensamblar, lo cual limita enormemente los materiales que se pueden emplear. Este paso limitante es salvado mediante los métodos LB y LbL, ambos basados en la adsorción física sobre el sustrato.

En la técnica LbL, el ensamblado está gobernado por interacciones físicas como, por ejemplo, atracción electrostática entre polielectrolitos e interacciones hidrófobas entre grupos orgánicos. Estas especies se encuentran en disolución y se sumerge alternativamente el sustrato en las disoluciones correspondientes para ir construyendo el recubrimiento capa a capa, con un lavado entre cada etapa para eliminar el exceso de reactivo adsorbido. Este proceso modular de construcción le otorga una gran versatilidad en cuanto a naturaleza de las moléculas y aplicaciones de las películas. Por otra parte, los requerimientos experimentales para lograr disolver las especies implicadas en los disolventes adecuados son mucho menos limitantes que la necesidad de poder preparar suspensiones/disoluciones apropiadas de partida y que la película formada en la interfase aire-líquido sea insoluble en la subfase, en el caso de la técnica LB.

A pesar de que la técnica LbL implica una mayor facilidad experimental en comparación con el método LB, tanto en complejidad como en equipamiento necesario, la estructura de las películas formadas difiere significativamente debido al distinto proceso de construcción. En el método LB, el ensamblaje de la película tiene lugar en la interfase aire-agua, en la que se realiza una lenta compresión lateral que aproxima las moléculas unas a otras, hasta formar una monocapa compacta que, posteriormente, se transfiere sobre el soporte deseado. Sin embargo, en la técnica LbL el ensamblado tiene lugar de manera espontánea, por la interacción entre cada uno de los componentes, de modo que carece de este ordenamiento lateral y no se obtienen estructuras tan densamente ordenadas como mediante el método LB. El alto grado de compactación alcanzable mediante la técnica Langmuir-Blodgett es comparable al autoensamblaje pero, a diferencia de éste, el método LB permite la construcción de estructuras multicapa por transferencia secuencial. Todas estas diferencias se ilustran en la **Figura 1.3**.



**Figura 1.3.** Comparativa de películas fabricadas mediante las técnicas LbL, SA y LB. En la imagen se muestran una multicapa de polielectrolitos (LbL, izquierda), una película autoensamblada de un tiol sobre oro (SAM, en medio) y una multicapa de fosfolípidos (LB, derecha).

La diferencia en el empaquetamiento de las películas LbL y LB puede tener un impacto importante en función de la aplicación del recubrimiento. Por ejemplo, Ariga *et al.*<sup>88</sup> demostraron que, en el caso de depósitos delgados con actividad catalítica enzimática, las estructuras densas obtenidas mediante la técnica LB suprimen de manera efectiva la actividad enzimática a partir de un espesor de 5 nm, mientras que las películas fabricadas mediante LbL sólo ven mermada su actividad para espesores por encima de 22,5 nm. Esta gran diferencia pone de manifiesto el impacto del ordenamiento lateral en la difusión a través de la película.

Por tanto, la técnica LB muestra un enorme potencial en aquellas aplicaciones que requieren depósitos altamente ordenados y densamente empaquetados, con una orientación definida y sin defectos en su estructura. Sensores químicos, separación de gases, recubrimientos ópticos y electrónica molecular son sólo unos pocos ejemplos de aplicaciones para los que el método LB es especialmente útil.

En esta Tesis Doctoral se van a estudiar películas de diferentes partículas de MOF y moléculas de MOP fabricadas mediante la técnica LB. Los objetivos propuestos y aplicaciones que se van a estudiar se describen en detalle en la siguiente sección de este capítulo.

### **3. Objetivos**

Esta Tesis Doctoral tiene como principal objetivo científico la preparación de películas delgadas de distintos materiales porosos tipo MOF y MOP mediante la técnica LB y el estudio de diferentes propiedades de las mismas: aplicación en procesos de separación de gases, estudios de adsorción/desorción de gases y vapores, recubrimientos hidrófobos y preparación de sensores químicos; y también se ha colaborado en la preparación de depósitos de porfirinas para su aplicación como *qubits* moleculares. Tanto para lograr la meta principal como para generalizar a otros compuestos de la misma familia el trabajo aquí realizado, se plantean los siguientes subobjetivos:

- Optimización de las suspensiones y disoluciones de los materiales para reducir al máximo la agregación y/o aumentar la estabilidad coloidal.
- Caracterización completa del comportamiento de los materiales en la interfase aire-agua con objeto de encontrar las condiciones óptimas para la transferencia de las mismas.
- Preparación y caracterización completa de películas mediante la técnica LB sobre sustratos convencionales (p. ej.: vidrio, mica, cuarzo y Si(100)), prestando especial énfasis en las condiciones de transferencia para obtener un

recubrimiento óptimo en términos de espesor, ausencia de defectos y homogeneidad.

- Preparación de películas delgadas sobre diferentes sustratos específicos a la aplicación objeto de estudio: electrodos interdigitados (sensor químico), microbalanza de cristal de cuarzo (sensores químicos y estudio de procesos de adsorción/desorción), membranas densas poliméricas (estudios de separación de gases), materiales textiles (sensores textiles de tipo químico), estudios magnéticos (Mylar).
- Caracterización y modelado de los procesos de adsorción/desorción empleando técnicas espectroscópicas complementarias (p. ej.: radiación de rayos X de Sincrotrón) para encontrar procesos sencillos y limpios de activación de materiales porosos, destinados a la adsorción de gases/vapores así como entender los mecanismos subyacentes.

Por otra parte, los Estudios de Doctorado implican también una serie de objetivos formativos así como la adquisición de diferentes competencias específicas y transversales, que pueden resumirse en los siguientes puntos:

- Competencia para la comunicación científica oral y escrita, dirigida tanto a la comunidad científica como a la sociedad en general (divulgación científica y disseminación del conocimiento).
- Adquirir las destrezas y conocimientos necesarios para trabajar de manera segura en el laboratorio y coordinar su funcionamiento y gestión diaria.
- Capacidad para trabajar en equipo dentro de un entorno de trabajo multidisciplinar y con colaboraciones con otros grupos nacionales/internacionales.
- Independencia y capacidad de aportar nuevas ideas, analizarlas críticamente y ponerlas en práctica de acuerdo con el método científico, así como discutir los resultados obtenidos.
- Adquirir competencia en el manejo y conocimiento de distintas técnicas experimentales y de caracterización necesarias para llevar a cabo los estudios, así como en el uso y gestión de herramientas de búsqueda de información científica.
- Formación continua y desarrollo de competencias transversales a partir de la realización de actividades periódicas tales como, por ejemplo, asistencia a seminarios y reuniones científicas, y participación en cursos ofertados tanto dentro como fuera del Programa de Doctorado.

## 4. Referencias

- (1) Wang, D.; Bierwagen, G. P., Sol–Gel Coatings on Metals for Corrosion Protection. *Progress in Organic Coatings* **2009**, *64* (4), 327-338.
- (2) Raut, H. K.; Ganesh, V. A.; Nair, A. S.; Ramakrishna, S., Anti-Reflective Coatings: A Critical, in-Depth Review. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4* (10), 3779-3804.
- (3) Matthias Auf der, M.; Tim, A.; Alessio, G., Thin-Film Solar Cells. In *Handbook of Optoelectronic Device Modeling and Simulation*, CRC Press: 2017.
- (4) Hardwick, D. A., The Mechanical Properties of Thin Films: A Review. *Thin Solid Films* **1987**, *154* (1), 109-124.
- (5) Alexopoulos, P. S.; O'Sullivan, T. C., Mechanical Properties of Thin Films. *Annual Review of Materials Science* **1990**, *20* (1), 391-420.
- (6) Adachi, H.; Wasa, K., Thin Films and Nanomaterials. In *Handbook of Sputtering Technology (Second Edition)*, Wasa, K.; Kanno, I.; Kotera, H., Eds. William Andrew Publishing: Oxford, 2012; pp 3-39.
- (7) Minassian-Saraga, L. T., Thin Films Including Layers: Terminology in Relation to Their Preparation and Characterization (IUPAC Recommendations 1994). *Pure and Applied Chemistry* **1994**, *66* (8), 1667-1738.
- (8) Adès, H., *A Traveller's History of Egypt*. Chastleton Travel: 2006.
- (9) Lehner, M., *The Complete Pyramids*. Thames and Hudson: New York, 1997.
- (10) Nicholson, E. D., The Ancient Craft of Gold Beating. *Gold Bulletin* **1979**, *12* (4), 161-166.
- (11) Wolters, J., Zur Geschichte Der Löttechnik (the Origin of Gold Brazing). In *Degussa Geschäftsbereich Verbindungstechnik Metall*, 1975.
- (12) Greene, J. E., Tracing the 5000-Year Recorded History of Inorganic Thin Films from ~3000 BC to the Early 1900s Ad. *Applied Physics Reviews* **2014**, *1* (4), 041302.
- (13) Mbam, S. O.; Nwonu, S. E.; Orelaja, O. A.; Nwigwe, U. S.; Gou, X.-F., Thin-Film Coating; Historical Evolution, Conventional Deposition Technologies, Stress-State Micro/Nano-Level Measurement/Models and Prospects Projection: A Critical Review. *Materials Research Express* **2019**, *6* (12), 122001.
- (14) Nicholson, W., Account of the New Electrical or Galvanic Apparatus of Sig. Alex. Volta, and Experiments Performed with the Same. *Journal of Natural Philosophy, Chemistry and the Arts* **1800**, *4*, 179-191.
- (15) Ditte, A., Recherches Sur Le Vanadium; Propriétés De L'acide Vanadique. *Compt. Rendus* **1885**, *101*, 698-702.
- (16) Grove, W. R., VII. On the Electro-Chemical Polarity of Gases. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1852**, *142*, 87-101.
- (17) Biot; Boutron-Charlard; Henry, O.; Barreswil; Rilliet; Pohl, J. J., Vulkanische Exhalation., *Journal für Praktische Chemie* **1852**, *56* (1), 53-64.
- (18) Franklin, B.; Willcox, W. B., *The Papers of Benjamin Franklin*. Yale University Press: 1976.
- (19) Rayleigh, L., XXXVI. Investigations in Capillarity:—the Size of Drops.—the Liberation of Gas from Supersaturated Solutions.—Colliding Jets.—the Tension of Contaminated Water-Surfaces. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1899**, *48* (293), 321-337.
- (20) Pockels, A., Surface Tension. *Nature* **1891**, *43* (1115), 437-439.
- (21) Langmuir, I., The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. II. Liquids. *Journal of the American Chemical Society* **1917**, *39* (9), 1848-1906.

- (22) Blodgett, K. B., Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface. *Journal of the American Chemical Society* **1935**, *57* (6), 1007-1022.
- (23) Kuhn, H.; Möbius, D.; Bücher, H., Spectroscopy of Monolayer Assemblies. *Physical Methods of Chemistry* **1972**, *1* (Part III), 577-715.
- (24) Roberts, G. G., An Applied Science Perspective of Langmuir-Blodgett Films. *Advances in Physics* **1985**, *34* (4), 475-512.
- (25) Roberts, G. G., Langmuir-Blodgett Films. *Contemporary Physics* **1984**, *25* (2), 109-128.
- (26) Vincett, P. S.; Roberts, G. G., Electrical and Photoelectrical Transport Properties of Langmuir-Blodgett Films and a Discussion of Possible Device Applications. *Thin Solid Films* **1980**, *68* (1), 135-171.
- (27) Hussain, S. A.; Dey, B.; Bhattacharjee, D.; Mehta, N., Unique Supramolecular Assembly through Langmuir-Blodgett (LB) Technique. *Heliyon* **2018**, *4* (12).
- (28) Yin, Z.; Tian, B.; Zhu, Q.; Duan, C., Characterization and Application of PVDF and its Copolymer Films Prepared by Spin-Coating and Langmuir-Blodgett Method. *Polymers* **2019**, *11* (12).
- (29) Ducharme, S.; Reece, T. J.; Othon, C. M.; Rannow, R. K., Ferroelectric Polymer Langmuir-Blodgett Films for Nonvolatile Memory Applications. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability* **2005**, *5* (4), 720-735.
- (30) Matsui, J.; Yoshida, S.; Mikayama, T.; Aoki, A.; Miyashita, T., Fabrication of Polymer Langmuir-Blodgett Films Containing Regioregular Poly(3-hexylthiophene) for Application to Field-Effect Transistor. *Langmuir* **2005**, *21* (12), 5343-5348.
- (31) Zhu, H.; Miyashita, T.; Mitsuishi, M., Energy Storage Behaviors in Ferroelectric Capacitors Fabricated with sub-50 nm Poly(vinylidene fluoride) Langmuir-Blodgett Nanofilms. *Polymer Journal* **2019**, *51* (8), 795-801.
- (32) Park, J. Y.; Advincula, R. C., Nanostructuring Polymers, Colloids, and Nanomaterials at the Air-Water Interface through Langmuir and Langmuir-Blodgett Techniques. *Soft Matter* **2011**, *7* (21), 9829-9843.
- (33) Haas, H.; Steitz, R.; Fasano, A.; Liuzzi, G. M.; Polverini, E.; Cavatorta, P.; Riccio, P., Lamellar Order within Langmuir-Blodgett Multilayers from Phospholipid and Myelin Basic Protein: A Neutron Reflectivity Study. *Langmuir* **2007**, *23* (16), 8491-8496.
- (34) Houmadi, S.; Ciuchi, F.; De Santo, M. P.; De Stefano, L.; Rea, I.; Giardina, P.; Armenante, A.; Lacaze, E.; Giocondo, M., Langmuir-Blodgett Film of Hydrophobin Protein from *Pleurotus Ostreatus* at the Air-Water Interface. *Langmuir* **2008**, *24* (22), 12953-12957.
- (35) Choi, H.-G.; Oh, B.-K.; Lee, W. H.; Choi, J.-W., Deposition Behavior and Photoelectrochemical Characteristics of Chlorophylla Langmuir-Blodgett Films. *Biotechnology and Bioengineering* **2001**, *6* (3), 183-188.
- (36) Debnath, P.; Chakraborty, S.; Deb, S.; Nath, J.; Bhattacharjee, D.; Hussain, S. A., Reversible Transition between Excimer and J-Aggregate of Indocarbocyanine Dye in Langmuir-Blodgett (LB) Films. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119* (17), 9429-9441.
- (37) Collins, J.; Funfschilling, D.; Dennin, M., Langmuir Blodgett Films of Arachidic Acid and a Nematic Liquid Crystal: Characterization and Use in Homeotropic Alignment. *Thin Solid Films* **2006**, *496* (2), 601-605.
- (38) Hafiz, H. R.; Nakanishi, F., Photoresponsive Liquid Crystal Display Driven by New Photochromic Azobenzene-Based Langmuir blodgett Films. *Nanotechnology* **2003**, *14* (6), 649-654.
- (39) Kaur, R.; Bhullar, G. K.; Raina, K. K., Alignment of Polymer Dispersed Nanometric Films of Ferroelectric Liquid Crystalline Molecules. *Journal of Molecular Liquids* **2019**, *294*, 111664.

- (40) Giancane, G.; Bettini, S.; Valli, L., State of Art in the Preparation, Characterisation and Applications of Langmuir–Blodgett Films of Carbon Nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, *354* (1), 81-90.
- (41) Giancane, G.; Ruland, A.; Sgobba, V.; Manno, D.; Serra, A.; Farinola, G. M.; Omar, O. H.; Guldi, D. M.; Valli, L., Aligning Single-Walled Carbon Nanotubes by Means of Langmuir–Blodgett Film Deposition: Optical, Morphological, and Photo-Electrochemical Studies. *Advanced Functional Materials* **2010**, *20* (15), 2481-2488.
- (42) Zhang, J.; Liao, Z.; Gao, Y.; Zhang, M. In *Embedding Langmuir-Blodgett Carbon Nanotube Array to Enhance Performance of Amorphous InGaZnO Thin Film Transistor*, 2018 IEEE 18th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO), 23-26 July 2018; 2018; pp 1-5.
- (43) Benito, J.; Sorribas, S.; Lucas, I.; Coronas, J.; Gascon, I., Langmuir–Blodgett Films of the Metal–Organic Framework MIL-101(Cr): Preparation, Characterization, and CO<sub>2</sub> Adsorption Study Using a QCM-Based Setup. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8* (25), 16486-16492.
- (44) Capone, S.; Manera, M. G.; Taurino, A.; Siciliano, P.; Rella, R.; Luby, S.; Benkovicova, M.; Siffalovic, P.; Majkova, E., Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/T-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticle Multilayers Deposited by the Langmuir–Blodgett Technique for Gas Sensors Application. *Langmuir* **2014**, *30* (4), 1190-1197.
- (45) Kundu, S., Layer-by-Layer Assembly of Thiol-Capped Au Nanoparticles on a Water Surface and Their Deposition on H-Terminated Si(001) by the Langmuir–Blodgett Method. *Langmuir* **2011**, *27* (7), 3930-3936.
- (46) Stefaniu, C.; Brezesinski, G.; Möhwald, H., Langmuir Monolayers as Models to Study Processes at Membrane Surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science* **2014**, *208*, 197-213.
- (47) Ruiz-Rincón, S.; González-Orive, A.; de la Fuente, J. M.; Cea, P., Reversible Monolayer–Bilayer Transition in Supported Phospholipid LB Films under the Presence of Water: Morphological and Nanomechanical Behavior. *Langmuir* **2017**, *33* (30), 7538-7547.
- (48) Hac-Wydro, K.; Dynarowicz-Latka, P., Biomedical Applications of the Langmuir Monolayer Technique. *Annales Umcs, Chemistry* **2008**, *63*, 47-60.
- (49) Goto, T. E.; Lopez, R. F.; Oliveira, O. N.; Caseli, L., Enzyme Activity of Catalase Immobilized in Langmuir–Blodgett Films of Phospholipids. *Langmuir* **2010**, *26* (13), 11135-11139.
- (50) Hou, Y.; Jaffrezic-Renault, N.; Martelet, C.; Tlili, C.; Zhang, A.; Pernollet, J.-C.; Briand, L.; Gomila, G.; Errachid, A.; Samitier, J.; Salvagnac, L.; Torbiéro, B.; Temple-Boyer, P., Study of Langmuir and Langmuir–Blodgett Films of Odorant-Binding Protein/Amphiphile for Odorant Biosensors. *Langmuir* **2005**, *21* (9), 4058-4065.
- (51) Metzger, R. M., Unimolecular Rectifiers and What Lies Ahead. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, *284-285*, 2-10.
- (52) Ramasamy, S.; Nagamony, P.; Chinnuswamy, V., Self-Assembled SnO<sub>2</sub>/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites Via Langmuir–Blodgett Technique as Anode Materials for Li-Ion Batteries. *Materials Letters* **2018**, *218*, 295-298.
- (53) Kim, M. S.; Ryu, J.-H.; Deepika; Lim, Y. R.; Nah, I. W.; Lee, K.-R.; Archer, L. A.; Il Cho, W., Langmuir–Blodgett Artificial Solid-Electrolyte Interphases for Practical Lithium Metal Batteries. *Nature Energy* **2018**, *3* (10), 889-898.
- (54) Santhanam, K.; Gupta, N., Conducting-Polymer Electrodes in Batteries. *TRIP* **1993**, *1*, 284-289.
- (55) Valli, L., Phthalocyanine-Based Langmuir–Blodgett Films as Chemical Sensors. *Advances in Colloid and Interface Science* **2005**, *116* (1-3), 13-44.
- (56) Moriizumi, T., Langmuir-Blodgett Films as Chemical Sensors. *Thin Solid Films* **1988**, *160* (1-2), 413-429.

- (57) Ozmen, M.; Ozbek, Z.; Bayrakci, M.; Ertul, S.; Ersoz, M.; Capan, R., Preparation of Langmuir–Blodgett Thin Films of Calix[6]arenes and p-tert butyl Group Effect on Their Gas Sensing Properties. *Applied Surface Science* **2015**, *359*, 364-371.
- (58) Ferreira, M.; Riul, A.; Wohnrath, K.; Fonseca, F. J.; Oliveira, O. N.; Mattoso, L. H., High-Performance Taste Sensor Made from Langmuir– Blodgett Films of Conducting Polymers and a Ruthenium Complex. *Analytical Chemistry* **2003**, *75* (4), 953-955.
- (59) Guo, Y.; Feng, F.; Miyashita, T., Preparation of Poly (N-Alkylmethacrylamide) Langmuir–Blodgett Films for the Application to a Novel Dry-Developed Positive Deep UV Resist. *Macromolecules* **1999**, *32* (4), 1115-1118.
- (60) Lu, W.; Gu, N.; Lu, Z. H.; Yang, X. M.; Wei, Y.; Shen, H. Y.; Zhang, L., Langmuir-Blodgett Resist Films for Microlithography by Exposure to a Scanning Electron Microscope. *Thin Solid Films* **1994**, *242* (1), 178-182.
- (61) Mishra, R.; Nirala, N. R.; Pandey, R. K.; Ojha, R. P.; Prakash, R., Homogenous Dispersion of MoS<sub>2</sub> Nanosheets in Polyindole Matrix at Air–Water Interface Assisted by Langmuir Technique. *Langmuir* **2017**, *33* (47), 13572-13580.
- (62) Dey, B.; Debnath, P.; Chakraborty, S.; Deb, B.; Bhattacharjee, D.; Majumdar, S.; Hussain, S. A., Study of Compression-Induced Supramolecular Nanostructures of an Imidazole Derivative by Langmuir–Blodgett Technique. *Langmuir* **2017**, *33* (34), 8383-8394.
- (63) Xin, Y.; Kong, X.; Zhang, X.; Lv, Z.; Du, X., Self-Assembly and Molecular Recognition of Adenine- and Thymine-Functionalized Nucleolipids in the Mixed Monolayers and Thymine-Functionalized Nucleolipids on Aqueous Melamine at the Air–Water Interface. *Langmuir* **2012**, *28* (30), 11153-11163.
- (64) Dey, B.; Chakraborty, S.; Chakraborty, S.; Bhattacharjee, D.; Inamuddin; Khan, A.; Hussain, S. A., Electrical Switching Behaviour of a Metalloporphyrin in Langmuir-Blodgett Film. *Organic Electronics* **2018**, *55*, 50-62.
- (65) Herrero, L.; Ismael, A.; Martín, S.; Milan, D. C.; Serrano, J. L.; Nichols, R. J.; Lambert, C.; Cea, P., Single Molecule vs. Large Area Design of Molecular Electronic Devices Incorporating an Efficient 2-Aminepyridine Double Anchoring Group. *Nanoscale* **2019**, *11* (34), 15871-15880.
- (66) Herrero, I. L.; Ismael, A. K.; Milán, D. C.; Vezzoli, A.; Martín, S.; González-Orive, A.; Grace, I.; Lambert, C.; Serrano, J. L.; Nichols, R. J.; Cea, P., Unconventional Single-Molecule Conductance Behavior for a New Heterocyclic Anchoring Group: Pyrazolyl. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9* (18), 5364-5372.
- (67) Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Cortés, J.; Marqués-González, S.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P., Controlling the Structural and Electrical Properties of Diacid Oligo(Phenylene Ethynylene) Langmuir–Blodgett Films. *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19* (17), 5352-5363.
- (68) Dechnik, J.; Gascon, J.; Doonan, C. J.; Janiak, C.; Sumbly, C. J., Mixed-Matrix Membranes. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56* (32), 9292-9310.
- (69) Liu, X.; Wang, X.; Bavykina, A. V.; Chu, L.; Shan, M.; Sabetghadam, A.; Miro, H.; Kapteijn, F.; Gascon, J., Molecular-Scale Hybrid Membranes Derived from Metal-Organic Polyhedra for Gas Separation. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10* (25), 21381-21389.
- (70) Perez, E. V.; Balkus Jr, K. J.; Ferraris, J. P.; Musselman, I. H., Metal-Organic Polyhedra 18 Mixed-Matrix Membranes for Gas Separation. *Journal of Membrane Science* **2014**, *463*, 82-93.
- (71) Khan, N. A.; Hasan, Z.; Jhung, S. H., Adsorptive Removal of Hazardous Materials Using Metal-Organic Frameworks (MOFs): A Review. *Journal of Hazardous materials* **2013**, *244*, 444-456.
- (72) Vardhan, H.; Yusubov, M.; Verpoort, F., Self-Assembled Metal–Organic Polyhedra: An Overview of Various Applications. *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *306*, 171-194.

- (73) Cao, A.; Zhu, W.; Shang, J.; Klootwijk, J. H.; Sudholter, E. J.; Huskens, J.; de Smet, L. C., Metal–Organic Polyhedra-Coated Si Nanowires for the Sensitive Detection of Trace Explosives. *Nano Letters* **2017**, *17* (1), 1-7.
- (74) Zhang, Y.; Yuan, S.; Day, G.; Wang, X.; Yang, X.; Zhou, H.-C., Luminescent Sensors Based on Metal–Organic Frameworks. *Coordination Chemistry Reviews* **2018**, *354*, 28-45.
- (75) Stavila, V.; Talin, A. A.; Allendorf, M. D., MOF-Based Electronic and Opto-Electronic Devices. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (16), 5994-6010.
- (76) Huang, Y.-B.; Liang, J.; Wang, X.-S.; Cao, R., Multifunctional Metal–Organic Framework Catalysts: Synergistic Catalysis and Tandem Reactions. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46* (1), 126-157.
- (77) Gascon, J.; Corma, A.; Kapteijn, F.; Llabres i Xamena, F. X., Metal Organic Framework Catalysis: Quo Vadis? *ACS Catalysis* **2014**, *4* (2), 361-378.
- (78) Kang, Y.-H.; Liu, X.-D.; Yan, N.; Jiang, Y.; Liu, X.-Q.; Sun, L.-B.; Li, J.-R., Fabrication of Isolated Metal–Organic Polyhedra in Confined Cavities: Adsorbents/Catalysts with Unusual Dispersity and Activity. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (19), 6099-6102.
- (79) Vardhan, H.; Verpoort, F., Metal–Organic Polyhedra: Catalysis and Reactive Intermediates. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2015**, *357* (7), 1351-1368.
- (80) Wang, H.; Zhu, Q.-L.; Zou, R.; Xu, Q., Metal–Organic Frameworks for Energy Applications. *Chem* **2017**, *2* (1), 52-80.
- (81) Shekhah, O.; Liu, J.; Fischer, R.; Wöll, C., MOF Thin Films: Existing and Future Applications. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (2), 1081-1106.
- (82) Grancha, T.; Carné-Sánchez, A.; Hernández-López, L.; Albalad, J.; Imaz, I.; Juanhuix, J.; Maspoch, D., Phase Transfer of Rhodium(II)-Based Metal–Organic Polyhedra Bearing Coordinatively Bound Cargo Enables Molecular Separation. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (45), 18349-18355.
- (83) Wu, M. X.; Yang, Y. W., Metal–Organic Framework (MOF)-Based Drug/Cargo Delivery and Cancer Therapy. *Advanced Materials* **2017**, *29* (23), 1606134.
- (84) Zhu, W.; Guo, J.; Ju, Y.; Serda, R. E.; Croissant, J. G.; Shang, J.; Coker, E.; Agola, J. O.; Zhong, Q. Z.; Ping, Y., Modular Metal–Organic Polyhedra Superassembly: From Molecular-Level Design to Targeted Drug Delivery. *Advanced Materials* **2019**, *31* (12), 1806774.
- (85) Samanta, S. K.; Moncelet, D.; Vinciguerra, B.; Briken, V.; Isaacs, L., Metal Organic Polyhedra: A Click-and-Clack Approach toward Targeted Delivery. *Helvetica Chimica Acta* **2018**, *101* (6), e1800057.
- (86) Shekhah, O., Layer-by-Layer Method for the Synthesis and Growth of Surface Mounted Metal–Organic Frameworks (SURMOFs). *Materials* **2010**, *3* (2), 1302-1315.
- (87) Shekhah, O.; Wang, H.; Kowarik, S.; Schreiber, F.; Paulus, M.; Tolan, M.; Sternemann, C.; Evers, F.; Zacher, D.; Fischer, R. A.; Wöll, C., Step-by-Step Route for the Synthesis of Metal–Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (49), 15118-15119.
- (88) Onda, M.; Ariga, K.; Kunitake, T., Activity and Stability of Glucose Oxidase in Molecular Films Assembled Alternately with Polyions. *Journal of Bioscience and Bioengineering* **1999**, *87* (1), 69-75.



## **Capítulo 2**

### Técnicas experimentales



## **Índice Capítulo 2. Técnicas experimentales**

1. Introducción .....	23
2. Caracterización de los materiales en polvo y en disolución/suspensión. Preparación de las disoluciones y suspensiones. ....	23
2.1. Balanza.....	23
2.2. Sonicación de las disoluciones/suspensiones: baño y sonda de ultrasonidos.....	24
2.3. Difracción de rayos X en polvo (XRD) .....	26
2.4. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) .....	28
2.5. Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).....	30
2.6. Dispersión dinámica de luz en disolución (DLS).....	31
2.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	34
2.8. Análisis termogravimétrico (TGA).....	36
2.9. Adsorción volumétrica de gases. Isotermas de fisisorción de gases. Determinación de la superficie específica y del volumen y distribución de tamaño poros.....	37
2.10. Adsorción de vapores. Métodos estático y dinámico .....	44
3. Preparación y estudio de los compuestos ensamblados en la interfase aire-agua.....	48
3.1. Películas de Langmuir. Isotermas presión superficial-área.....	48
3.2. Potencial superficial.....	56
3.3. Microscopía de ángulo Brewster (BAM).....	57
3.4. Difracción y dispersión de rayos X en incidencia rasante (GIXRD, GISAXS). Fluorescencia de emisión de rayos X por reflexión total (TXRF). Radiación de sincrotrón ...	59
4. Fabricación y caracterización de películas Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer sobre soportes .....	62
4.1. Películas Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer.....	62
4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	65
4.3. Espectroscopias ultravioleta-visible e infrarrojo (FTIR).....	66
4.4. Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	67
4.5. Difracción de rayos X en incidencia rasante (GIXRD).....	70
4.6. Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) .....	71
4.7. Tensiómetro óptico .....	74
4.8. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....	75
4.9. Determinación de la separación y permeación de gases .....	78
4.10. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	79
5. Técnicas para sensado de gases y vapores. Determinación de propiedades de adsorción de películas LB/LS.....	80
5.1. Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) .....	80
5.2. Electrodo interdigitado (IDEs).....	85
6. Sustratos empleados .....	88
7. Resumen de equipos y disolventes empleados .....	94
8. Referencias .....	98



## **1. Introducción**

En este capítulo se van a describir las técnicas y métodos empleados en el marco del trabajo de esta Tesis Doctoral. En primer lugar, en la **Sección 2** se reseñarán los equipos empleados para la caracterización de los materiales utilizados para la fabricación de las películas delgadas, en forma tanto de polvo (*bulk*) como en disolución/suspensión, así como para la preparación de las disoluciones o suspensiones de partida. Después, se pasará a describir las técnicas y métodos utilizados para la fabricación y el estudio de las películas delgadas en la interfase aire-agua (**Sección 3**) y sobre soportes sólidos (**Sección 4**). En la **Sección 5** se recogen las técnicas empleadas para el sensado de gases y compuestos orgánicos volátiles mediante películas ultradelgadas. Finalmente, en la **Sección 6** se presentan los diferentes sustratos empleados para la deposición de las películas delgadas.

En las **Secciones 3 y 4**, se describirán los métodos de preparación de las muestras, para facilidad de lectura de esta Tesis, ya que se repetirán a lo largo de varios capítulos. Asimismo, en la **Sección 2.9**, se incluye un breve contexto teórico para justificar el uso de las técnicas de adsorción de gases en la caracterización de materiales porosos, abordando temas como el cálculo del área BET o el mecanismo de llenado de poros en función de su distribución de tamaños. Por otra parte, aunque varias de las técnicas incluidas en este capítulo se emplean tanto para la caracterización del material en polvo o suspensión/disolución como de las películas, se reseñarán igualmente para matizar las diferencias en el modo de operación o de la información que se puede obtener según se aplique sobre uno u otro tipo de muestra. En estos casos, los fundamentos de la técnica se indican la primera vez que aparece.

A efectos prácticos y de consulta rápida, aunque se indican a lo largo del texto de este capítulo los equipos empleados en cada técnica de caracterización, éstos se resumen en la **Sección 7** de este capítulo en la **Tabla 2.3**. También se incluye, en esa misma sección, la **Tabla 2.2** donde se reseñan todos los disolventes empleados en la preparación de las películas LB/LS.

## **2. Caracterización de los materiales en polvo y en disolución/suspensión. Preparación de las disoluciones y suspensiones.**

### **2.1. Balanza**

Equipo empleado: balanza analítica *Sartorius CP225D* con una resolución de 0,01 mg y una repetibilidad de 0,02 mg.

La preparación de las disoluciones/suspensiones de partida hace necesario pesar el material con precisión para, de este modo, conocer con exactitud la

concentración o cantidad de moléculas contenidas. Para la pesada, dado que normalmente se trabaja con cantidades muy pequeñas (unos pocos miligramos o incluso cientos de microgramos), se emplearon unos pequeños platillos cilíndricos de aluminio de dimensiones 6,5 mm diámetro x 2,5 mm altura y una capacidad total de 0,035 mL (*Cole-Parmer, ref. 01019-03*). Una vez se tiene la cantidad adecuada de material, éste se trasvasa por arrastre al recipiente correspondiente (principalmente matraces aforados) mediante el mismo disolvente que se va a emplear para la preparación de la disolución/suspensión.

## **2.2. Sonicación de las disoluciones/suspensiones: baño y sonda de ultrasonidos**

El procesado de materiales en forma de película delgada muy habitualmente requiere de la preparación de una suspensión o disolución de los mismos. Un problema recurrente es la agregación o aglomeramiento de las partículas al dispersarlas o disolverlas, ocurriendo estos fenómenos en mayor o menor extensión en función del balance de interacciones entre las partículas y entre las moléculas de disolvente y partículas. Estas interacciones se hacen especialmente patentes en partículas submicrónicas y nanométricas, debido al aumento de la relación superficie/volumen. Aunque habitualmente no se suele hacer distinción entre agregación y aglomeramiento, la agregación suele hacer referencia a la existencia de interacciones fuertes entre las partículas primarias (mínima unidad discreta del material) que, por ejemplo, pueden estar fusionadas o sinterizadas; mientras que los aglomerados son agrupaciones de partículas que se forman por interacciones débiles (p. ej.: fuerzas electrostáticas y de van der Waals) y pueden deshacerse de manera parcial o total mediante el procesado adecuado<sup>1</sup>. En esta Tesis se emplearán de manera indistinta ambos términos.

La sonicación consiste en la aplicación de ondas de ultrasonidos a frecuencias típicamente por encima de los 20 kHz y se emplea para romper de manera eficiente aglomerados de partículas, obteniéndose mejores resultados que mediante otras técnicas como, por ejemplo, el mezclado de alta intensidad. Asimismo, los equipos de ultrasonidos son relativamente asequibles y fáciles de operar.

Durante la sonicación, las ondas de ultrasonidos se propagan a través del medio en ciclos alternos de baja y alta presión. Durante el ciclo de baja presión, se forman pequeñas burbujas de aire microscópicas (cavitación) que colapsan posteriormente, en el ciclo de alta presión, produciendo una onda de choque que libera una alta cantidad de energía de manera local en el medio<sup>2</sup>, pudiendo alcanzarse temperaturas de hasta 5000 °C y presiones de 1000 atm. Al originarse de manera localizada, también se produce una rápida disipación del calor, sin alterar de manera

apreciable la temperatura del medio. Habitualmente transcurren varios ciclos, que producen el crecimiento de las cavidades de aire generadas hasta su implosión final.

La energía liberada en el seno del sistema puede ser empleada, entre otros, para deshacer aglomerados, para homogeneizar mezclas de varias fases, llevar a cabo síntesis químicas (sonosíntesis) o generar emulsiones<sup>3</sup>. En el marco de esta Tesis, la aplicación de ondas de ultrasonidos se ha empleado, además de para deshacer aglomerados, para homogeneizar las disoluciones y suspensiones. Según la configuración del equipo, es posible distinguir entre sonicación directa e indirecta. En la sonicación directa, se introduce directamente una sonda en el interior del líquido mientras que, en la sonicación indirecta, el transductor de ondas está incorporado en el fondo o paredes de un recipiente que se llena habitualmente de agua (baño de ultrasonidos) y en cuyo interior se introduce la mezcla a procesar. En ambos casos, el dispositivo transforma energía eléctrica en energía vibracional (ultrasonidos) a través de un transductor piezoeléctrico.

El empleo de uno u otro tipo de equipos depende del procesado requerido y de la fortaleza de las interacciones entre las partículas. Hay que tener en cuenta que la energía efectiva transmitida al seno de la mezcla es muy diferente: mientras que, en el baño de ultrasonidos, las ondas tienen que transmitirse del transductor al baño y luego cruzar la barrera del recipiente que contiene la mezcla, hasta llegar a su seno; en la sonicación directa, las ondas se transmiten de manera directa a la suspensión/disolución. De este modo, la potencia efectiva irradiada de manera directa puede llegar a ser hasta 100 veces superior a la administrada mediante baño de ultrasonidos<sup>3</sup>.

Los baños de ultrasonidos habitualmente son suficientes en el caso de que los aglomerados sean pequeños y con fuerzas muy débiles entre las partículas primarias. En el caso de aglomerados con fuertes interacciones es necesario acudir a la sonicación directa. En ésta, la potencia irradiada es directamente proporcional a la amplitud de las ondas de ultrasonidos generadas y a la superficie de contacto punta-muestra, de manera que mayores amplitudes de oscilación generan una mayor cantidad de energía de ultrasonidos<sup>1</sup>. Por otra parte, la energía total transmitida al sistema depende no sólo de la potencia sino también del tiempo efectivo de sonicación. A este respecto, los pulsos pueden ser transmitidos de manera continua o bien a intervalos regulares de encendido-apagado (p. ej.: 500 ms de sonicación seguidos de 500 ms de reposo), siendo útil el modo de pulsos para evitar incrementos no controlados de temperatura, evaporación rápida del disolvente y otros efectos no deseados.

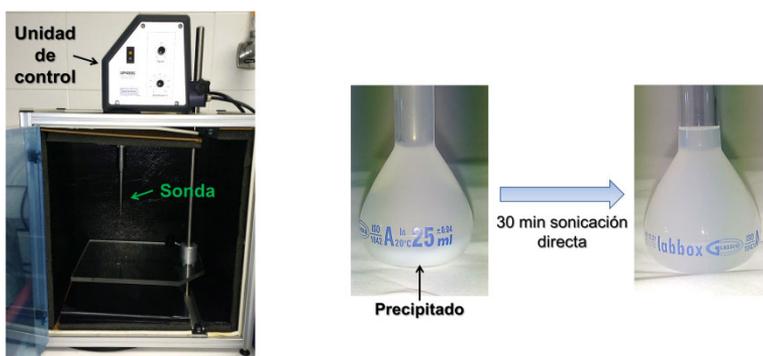
Hay que tener en cuenta, sin embargo, que la transmisión de un exceso de energía al sistema, puede provocar reacciones químicas no deseadas así como una reaglomeración o incluso el sinterizado de las partículas. En la práctica, además de la

potencia y tiempo efectivo de sonicación, otros factores influyen también en la cantidad total de energía administrada como, por ejemplo, la forma del recipiente, el disolvente, la concentración y volumen de la disolución/suspensión, así como la forma de la punta/sonda<sup>1,3</sup>. De este modo, habitualmente es necesaria una optimización previa de las condiciones para escoger aquellas donde la energía administrada es suficiente para lograr la dispersidad y estabilidad deseadas.

En esta Tesis se han empleado los siguientes equipos:

Baños de ultrasonidos: *Selecta Ultrasons 3000683* y *Witeg WiseClean WUC-A02H*, en ambos casos con una frecuencia de 40 kHz y una potencia del transductor de 100 y 75 W, respectivamente.

Sonicación directa: *Hielscher UP400S* operado a 24 kHz y una potencia máxima de salida 400 W. Se empleó una punta cónica *H3* con un diámetro de 3 mm (**Figura 2.1**).



**Figura 2.1.** Imagen del equipo de sonicación directa utilizado en esta Tesis (*Hielscher UP400S*). A modo de ejemplo, se incluyen a la derecha dos imágenes de una suspensión antes y después del procesado mediante sonda ultrasónica.

### **2.3. Difracción de rayos X en polvo (XRD)**

Esta técnica analítica es una de las herramientas no destructivas más importantes para analizar sólidos cristalinos. Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética cuya longitud de onda está típicamente en el rango entre 0,1 y 100 Å. Cuando un haz de rayos X focalizado incide sobre un cuerpo, la radiación puede ser absorbida, reflejada o dispersada. El efecto dominante suele ser la dispersión de radiación. En el caso de sólidos amorfos, la incidencia del haz de rayos X sobre un átomo provoca que los electrones orbitando alrededor del mismo empiecen a oscilar con la misma frecuencia, produciendo ondas secundarias en diferentes direcciones. La mayoría de estas ondas interfieren destructivamente y la señal detectada es muy débil.

Sin embargo, en el caso de los sólidos no amorfos, formados por diferentes planos atómicos ordenados que se repiten periódicamente en el espacio, parte de la radiación dispersada elásticamente interfiere constructivamente. Este fenómeno de dispersión coherente del haz de rayos X e interferencia constructiva en determinadas direcciones, se conoce como difracción. Los haces que interfieren constructivamente vienen definidos por la ley de Bragg<sup>4</sup>:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{Ec.2.1})$$

donde  $\theta$  es el ángulo de incidencia del haz de radiación respecto al plano atómico,  $d$  es el espaciado entre los planos atómicos que causan la difracción,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X incidentes y  $n$  es un número entero positivo y distinto de 0. Dado que el término  $\sin\theta$  es menor o igual que 1, se tiene que cumplir que  $n\lambda \leq 2d$ , por lo que en la práctica los equipos de difracción deben operar por debajo de 4 Å (el espaciado típico entre los átomos en una red se encuentra en torno a 2 Å), siendo habitual el empleo de fuentes de radiación por debajo de 2 Å (p. ej.: Cu K $\alpha$ , Co K $\alpha$  y Mo K $\alpha$ ).

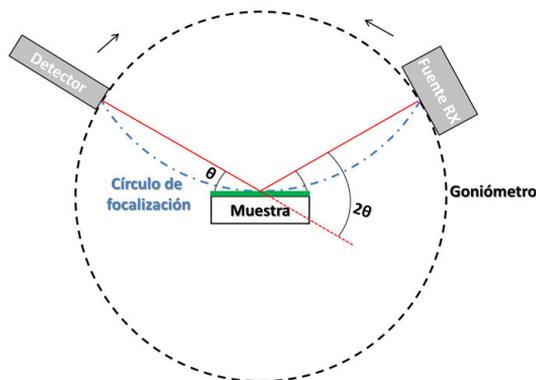
Un difractómetro de rayos X consiste básicamente en una fuente de radiación de rayos X y un detector, que se encuentran posicionados sobre una circunferencia de un círculo graduado en cuyo centro se dispone la muestra (geometría de Bragg-Brentano), como se muestra en la **Figura 2.2**. Asimismo, se usan diferentes rendijas (convergentes y divergentes), tanto en el detector como en la fuente, para mejorar la señal y reducir el ruido y otros efectos distintos a la difracción. En esta configuración, el punto de divergencia del rayo incidente y el punto de convergencia en el detector del haz difractado se encuentran siempre en foco sobre el denominado círculo de focalización, de manera que la distancia fuente-muestra y muestra-detector siempre es la misma. Mediante el movimiento mecánico del portamuestras y el detector, o bien de la fuente y el detector, se registra la difracción a diferentes ángulos  $2\theta$ , obteniéndose lo que se conoce como difractograma de rayos X. Éste podría considerarse como una especie de huella dactilar del compuesto objeto de análisis, al igual que el espectro infrarrojo de transmisión (**Sección 2.5** de este capítulo).

A partir de las medidas de rayos X es posible estimar, a través de la ecuación de Scherrer (**Ec.2.2**), el tamaño de los dominios cristalinos individuales o cristalitas de tamaño nanométrico, generalmente por debajo de 200 nm<sup>5-6</sup>. Esta ecuación relaciona el ensanchamiento de los picos de difracción con el tamaño de los cristales:

$$d = \frac{K\lambda}{B \cos \Theta} \quad (\text{Ec.2.2})$$

donde  $K$  es un factor de forma, próximo a la unidad y que generalmente toma el valor de 0,9 para partículas esféricas,  $\lambda$  corresponde a la longitud de onda de la radiación empleada,  $B$  es la anchura del pico de difracción a mitad de la altura máxima

(FWHM, del inglés *Full Width at Half Maximum*) a la que se sustrae el ensanchamiento instrumental originado por el equipo; y  $\Theta$  corresponde a  $2\theta/2$ , siendo  $2\theta$  la posición del pico en el difractograma.



**Figura 2.2.** Esquema de un difractómetro con geometría de Bragg-Brentano. Por simplicidad se han omitido las rendijas y otros elementos ópticos.

En el marco de esta Tesis se han empleado dos difractómetros y las medidas han sido realizadas por personal técnico del *Institut Lavoisier de Versailles* (Francia) y del *Servicio de Difracción de Rayos X y Análisis por Fluorescencia de la Universidad de Zaragoza*. Se han utilizado un equipo *Siemens D5000* (Versailles) y un *Rigaku D-Max* (Zaragoza), operados en ambos casos bajo las mismas condiciones experimentales: fuente de radiación de Cu sometida a 40 kV y una intensidad de emisión de 80 mA, generándose radiación  $K\alpha$  con una longitud de onda promedio de 1,5418 Å. La utilidad de las medidas de difracción de rayos X (XRD, del inglés *X-Ray Diffraction*) en el marco de la Tesis ha residido en comprobar que la cristalinidad de los materiales estudiados permanece inalterada sobre la interfase aire-agua y también al ser transferidos sobre soportes sólidos ya que, en el caso de los materiales porosos, la cristalinidad y la porosidad son propiedades íntimamente relacionadas.

#### **2.4. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)**

Las técnicas espectroscópicas se basan en la interacción de la radiación con la materia. Dicha interacción implica, generalmente, transiciones entre distintos niveles energéticos del sistema. Asimismo, cuando la radiación electromagnética incide sobre una disolución/suspensión, se pueden producir tres fenómenos: absorción, dispersión y emisión de radiación. En el caso de la espectroscopia de absorción ultravioleta-visible, parte de la radiación incidente es absorbida produciendo cambios de energía entre diferentes estados electrónicos del sistema.

Los grupos funcionales o entidades químicas de un material que son excitados por la absorción de radiación se denominan cromóforos. La longitud de onda a la que

aparece el pico de absorción y su aspecto depende del cromóforo, de la estructura de la molécula y de su entorno, que en el caso de disolución/suspensión lo constituye el disolvente empleado.

Esta técnica es ampliamente usada de modo cuantitativo ya que, gracias al trabajo de Pierre Bouguer<sup>7</sup>, Heinrich Lambert<sup>8</sup> y August Beer<sup>9</sup>, se derivó una expresión conocida como ley de Lambert-Beer, que relaciona la cantidad de luz absorbida por una disolución/suspensión con el número de partículas absorbentes presentes (concentración del soluto):

$$Abs = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon cl \quad (\text{Ec.2.3})$$

donde *Abs* se conoce como absorbancia, *I* es la intensidad de la radiación que ha atravesado la muestra e *I<sub>0</sub>* es la intensidad incidente,  $\epsilon$  la absorptividad molar, *c* es la concentración y *l* es la distancia que atraviesa la radiación en la muestra (paso óptico). El coeficiente  $\epsilon$  es una medida de la probabilidad de que tenga lugar la transición electrónica, lo cual se refleja en la intensidad de la banda.

Esta probabilidad está relacionada con las reglas de selección<sup>10</sup>, de manera que aquellas transiciones permitidas presentan valores de  $\epsilon > 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , mientras que las transiciones no permitidas suelen mostrar absorptividades molares generalmente entre 10 y 100  $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Es posible distinguir tres tipos de transiciones electrónicas:

- 1) Aquellas que involucran electrones p, s y n (las más habituales en compuestos orgánicos, p. ej.:  $\pi\text{-}\pi^*$ ,  $\sigma\text{-}\sigma^*$ ,  $n\text{-}\pi^*$  y  $n\text{-}\sigma^*$ ).
- 2) Transiciones de transferencia de carga (típicamente en complejos inorgánicos y se producen entre una especie donora y otra aceptora de densidad electrónica, p. ej.: MLCT –*Metal To Ligand Charge Transfer*– y LMCT –*Ligand To Metal Charge Transfer*–).
- 3) Transiciones que involucran orbitales d y f (*d-d* y *f-f*, en metales de transición y lantánidos y actínidos).

La ley de Lambert-Beer puede fallar a concentraciones altas debido a la presencia de agregados, los cuales dispersan la luz o pueden sedimentar en el fondo de la disolución/suspensión, cambiando de este modo la concentración. Estos dos factores hay que tenerlos en cuenta a la hora de determinar los espectros UV-Vis de disoluciones/suspensiones.

El equipo empleado en esta Tesis es un espectrofotómetro UV-Vis *Varian Cary 50*. Se ha utilizado, en primer lugar, para obtener los espectros característicos de absorción UV-Vis de los MOF y MOP estudiados en el marco de esta Tesis y, también, para comprobar la estabilidad de las suspensiones o disoluciones, comparando los valores de absorbancia obtenidos bajo diferentes condiciones de sonicación de las

disoluciones/suspensiones. Los disolventes típicamente utilizados han sido los mismos empleados para la fabricación de películas LB/LS (cloroformo y diclorometano) pero en algunos casos se han empleado también otros como metanol, agua o hexano, dependiendo de la presencia o no de picos de absorción en la zona de corte de absorción UV de los disolventes.

Esta técnica también se ha empleado en la caracterización de las películas LB/LS, como se detalla en la **Sección 4.3**.

## **2.5. Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)**

La espectroscopia FTIR (del inglés, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) encuentra su origen en la interacción de la radiación y los modos de vibración moleculares. Ésta se produce cuando la frecuencia de la radiación absorbida coincide con la de alguno de los modos vibracionales de la molécula, produciendo transiciones entre los niveles de energía vibracionales. Hay que señalar asimismo que, para que se produzca esta absorción de radiación, es necesario que haya un cambio en el momento dipolar de la molécula. El equipo detecta la cantidad de radiación transmitida a cada frecuencia de la radiación incidente, representándose típicamente espectros de transmitancia ( $T$ ) frente a número de onda ( $\bar{\nu}$ ). El uso de la transformada de Fourier es necesario para convertir las medidas desde el dominio del tiempo (posición del espejo del interferómetro del equipo) al dominio de frecuencia.

El número de bandas, posición e intensidad dependen de la estructura de la molécula, así como del cumplimiento de las reglas de selección. Aunque en principio todos los átomos en una molécula contribuyen a los modos normales de vibración, hay determinadas vibraciones en las que la contribución de un grupo de átomos es dominante frente al resto, conociéndose como vibraciones de grupo. Estas vibraciones características suelen aparecer en un rango muy concreto de frecuencias, viéndose poco afectadas por los átomos vecinos, por lo que pueden ser utilizadas para identificar la presencia de estos grupos de átomos en el compuesto. La simetría local tiene una gran importancia ya que, para que una transición sea activa en IR, es necesario que se produzca un cambio en el momento dipolar y la intensidad de la banda está relacionada con la magnitud de este cambio. Asimismo, la existencia de centros de simetría en la molécula puede influir notablemente el espectro vibracional de acuerdo a la regla de exclusión mutua, que establece que en estas estructuras los modos normales activos en IR son inactivos en espectroscopia Raman y viceversa.

Por otra parte, la región entre aproximadamente  $1500$  y  $500\text{ cm}^{-1}$  se conoce como huella dactilar, ya que suele contener un gran número de bandas de modos de vibración moleculares de flexión, constituyendo una zona útil para la asignación de un espectro a una molécula concreta haciendo uso de bases de datos/librerías de espectros.

Es por ello que la principal aplicación que encuentra esta técnica es la caracterización de la estructura de los compuestos, gracias a su rapidez y sensibilidad.

El equipo empleado ha sido un *Perkin Elmer Spectrum 100*. Para el registro de los espectros de los materiales en polvo se ha utilizado un módulo de reflexión total atenuada (ATR), debido a la facilidad y rapidez de la medida. Para la determinación del espectro, el sólido se deposita directamente sobre una lente a través de la cual pasa una onda evanescente que se va reflejando internamente a lo largo de la misma, lo cual multiplica la interacción con la muestra, maximizando así la señal obtenida. Cuando entra en contacto con la zona donde se encuentra la muestra, parte de la radiación es absorbida por el compuesto y el haz atenuado vuelve al cristal y, finalmente, llega al detector. Para asegurar un íntimo contacto con el polvo, se emplea un accesorio en forma de punta cónica plana que aplica una ligera presión sobre el cristal

Los espectros de los compuestos en polvo se han registrado para tener una referencia de la posición e intensidad de las señales características, y poder emplearlas en la caracterización de películas LB/LS transferidas sobre soportes sólidos. Asimismo, también es posible comprobar el cambio químico inducido por modificaciones post-sintéticas sobre los compuestos o sobre los depósitos (p. ej.: la coordinación o descoordinación de un ligando). Esta técnica también ha sido utilizada en la caracterización de las películas LB/LS, como se muestra en la **Sección 4.3**.

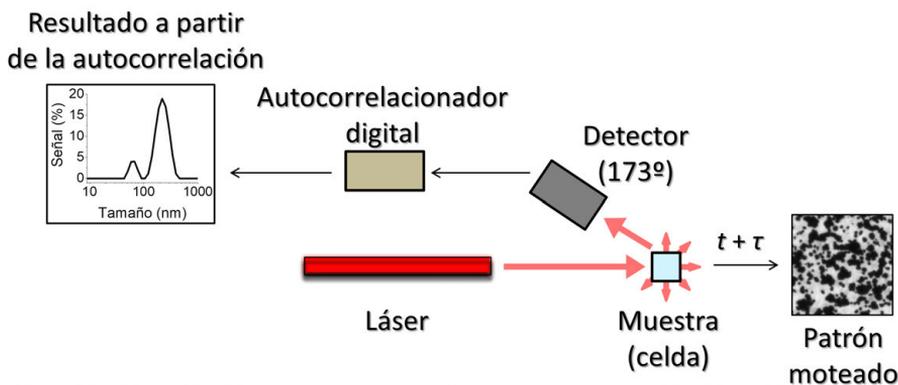
## **2.6. Dispersión dinámica de luz en disolución (DLS)**

La técnica de dispersión dinámica de luz en disolución, abreviada habitualmente como DLS (del inglés, *Dynamic Light Scattering*) y también conocida como espectroscopia de correlación de fotones, mide el movimiento Browniano de partículas en suspensión y lo correlaciona con su tamaño. Este fenómeno, interpretado de manera completa por J. Perrin en el año 1908<sup>11</sup>, consiste en el desplazamiento aleatorio de las partículas en suspensión debido a colisiones con las moléculas de disolvente que les rodean, que se mueven rápidamente por su pequeño tamaño. De manera aproximada, se puede afirmar que las partículas más pequeñas se mueven más rápido que las partículas grandes. Esta velocidad se define como una propiedad denominada coeficiente de difusión traslacional ( $D_t$ ), que se puede relacionar a través de la ecuación de Stokes-Einstein<sup>12</sup> (**Ec.2.4**) directamente con el radio hidrodinámico ( $R_h$ ) de las partículas en suspensión, magnitud que se corresponde con el radio de una esfera hipotética que difunde con la misma velocidad que la partícula bajo análisis:

$$D_t = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (\text{Ec.2.4})$$

donde  $k_B$  corresponde a la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura absoluta en el medio y  $\eta$  es la viscosidad del fluido.

Se utilizó un equipo *Malvern Zetasizer Nano ZS ZEN3600*. El esquema básico del instrumento se muestra en la **Figura 2.3**. Se emplea un haz de luz láser monocromático (633 nm, en este caso) que se hace pasar a través de una suspensión conteniendo las partículas cuyo tamaño se quiere determinar. Como ya se ha explicado anteriormente, las partículas están sujetas al movimiento Browniano, de manera que se produce dispersión de luz en todas direcciones. Esta dispersión es recogida por un detector que, en este equipo, está colocado en una posición de retrodispersión, formando un ángulo de  $173^\circ$  con respecto a la dirección del láser incidente, para minimizar otros fenómenos parásitos en la señal recogida por el detector (p. ej.: difusión rotacional). Debido al movimiento aleatorio de las partículas en suspensión, se produce una fluctuación en la intensidad recogida en el detector a cada tiempo  $t$ , puesto que se producen patrones de interferencia entre todas las ondas de luz retrodispersadas. A modo ilustrativo, si se pudiera proyectar la imagen de la celda a un instante de tiempo  $t$  sobre una pantalla, se observaría un patrón moteado como el mostrado en la **Figura 2.3**, donde los puntos brillantes corresponden a interferencias constructivas y los puntos oscuros a interferencia destructiva entre las ondas retrodispersadas.



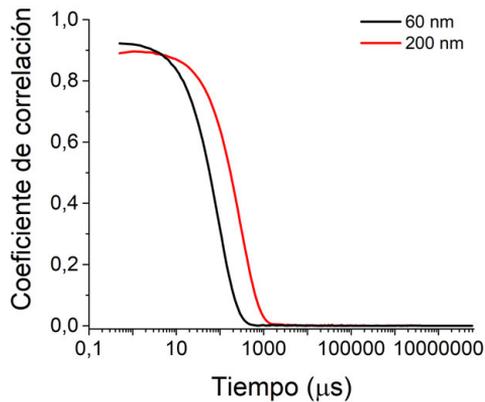
**Figura 2.3.** Esquema de un equipo de dispersión dinámica de luz con una configuración de detección en ángulo de retrodispersión.

El detector registra la intensidad y un autocorrelacionador digital compara las fluctuaciones en el rango de los ns o  $\mu$ s, pudiendo llegar hasta los ms en el caso de partículas grandes, y los ajusta a complejas funciones de correlación, que describen el movimiento de las partículas. Las partículas de menor tamaño se desplazan más rápidamente, de manera que la correlación, en general, también decae más rápidamente. A tiempos cortos hay una correlación muy alta, ya que la intensidad registrada es muy similar a la inicial, mientras que a tiempos largos la correlación cae a cero, ya que la intensidad es diferente a la inicial (**Figura 2.4**).

A modo de ejemplo, la ecuación de Siegert emplea una función de correlación de segundo orden ( $g_2(\tau)$ ) y una de primer orden ( $g_1(\tau)$ ), que se relacionan, aplicando una serie de aproximaciones, a través de una expresión exponencial con el coeficiente de difusión traslacional (**Ec.2.5**), de modo que se pueden correlacionar las fluctuaciones de intensidad con el movimiento de las partículas:

$$g_2(\tau) = 1 + \beta e^{-2D_t q^2 \tau} \quad (\text{Ec.2.5})$$

donde  $\beta$  corresponde al factor de coherencia, que depende del detector y el sistema óptico, y  $q$  es el vector de onda. El segundo término de la ecuación deriva de la función de correlación de primer orden, pudiendo encontrarse el desarrollo completo en la referencia (13).

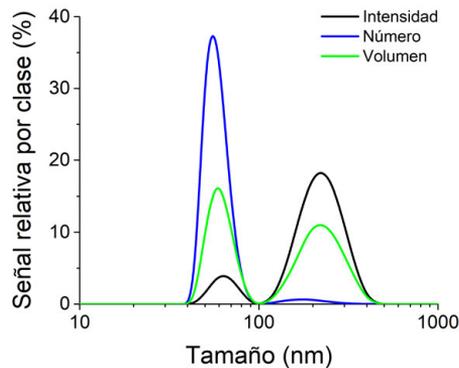


**Figura 2.4.** Evolución del coeficiente de correlación con respecto al tiempo para partículas de poliestireno de dos tamaños distintos en una suspensión acuosa: 60 (—) y 200 (—) nm. Nótese que el tiempo se representa en escala logarítmica debido a los cortos tiempos en que ocurren las fluctuaciones de intensidad. Datos obtenidos a partir de los ejemplos contenidos en el software *Zetasizer* de *Malvern Panalytical*.

El instrumento expresa los resultados como una distribución de intensidades en función de los tamaños. Ésta se puede convertir en distribución de volumen o número de partículas a partir de la teoría de Mie<sup>14</sup>, aunque hay que ser cauteloso con la interpretación de los resultados en función del material objeto de estudio. A modo ilustrativo, se muestra en la **Figura 2.5** la distribución de tamaños del sistema ejemplificado en la **Figura 2.4**, en función de la intensidad, volumen y número de partículas. Puede observarse cómo, partículas más grandes, dispersan una mayor cantidad de luz, dado que la intensidad dispersada depende de la sexta potencia del diámetro, de acuerdo a la aproximación de Rayleigh<sup>15-16</sup>.

Finalmente, hay que señalar que esta técnica permite ofrecer rápidamente datos del radio hidrodinámico de las partículas en disolución/suspensión pero, sin embargo, está sujeta a diversas limitaciones. Entre otros factores, se pueden señalar la viscosidad del disolvente empleado, la sedimentación de las partículas en suspensión, la

concentración de la muestra y presencia de polvo e iones en disolución, y la forma geométrica de las partículas, que afectan de distinto modo al valor obtenido mediante esta técnica.



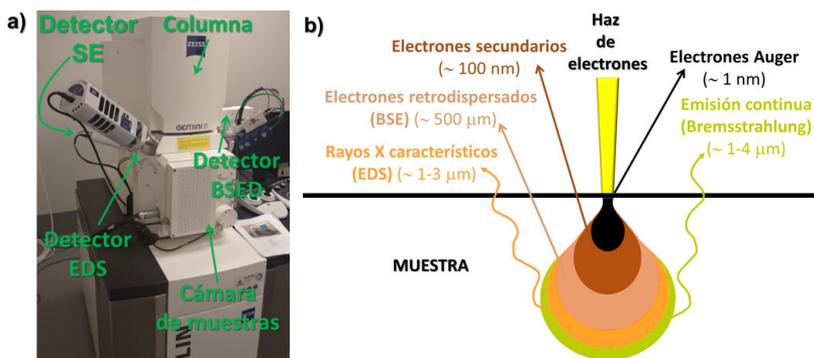
**Figura 2.5.** Distribución de tamaños en función de la señal relativa en porcentaje por clases: intensidad (—), número de partículas (—) o volumen (—), para una mezcla de partículas de poliestireno de 60 y 200 nm en suspensión acuosa. Nótese cómo la radiación dispersada por las partículas más grandes es mucho mayor que la de las pequeñas, a pesar de que el número de partículas grandes es muy pequeño, debido a la dependencia con respecto al tamaño elevado a la sexta potencia. Datos obtenidos a partir de los ejemplos contenidos en el software *Zetasizer* de *Malvern Panalytical*.

## 2.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido, abreviada normalmente como SEM (del inglés, *Scanning Electron Microscopy*), se basa en la interacción de un haz de electrones de alta energía con la muestra. Éstos se generan, bien por emisión termoiónica calentando un filamento metálico, típicamente de W o LaB<sub>6</sub> (SEM convencional); o aplicando una alta diferencia de potencial de manera muy próxima a la punta de un filamento metálico (FE-SEM, del inglés *Field Emission-Scanning Electron Microscopy*). Este haz de electrones se enfoca sobre la muestra con ayuda de una serie de lentes electromagnéticas y bobinas dispuestas sobre la columna principal del equipo y que permiten realizar el escaneo y enfocar el haz sobre la muestra. En la **Figura 2.6a** se presenta una fotografía de un equipo SEM junto con las partes principales del mismo. Todo el sistema, incluida la cámara de medida, se encuentra a alto vacío ya que las atmósferas gaseosas atenúan y dispersan los electrones.

La radiación interacciona con la muestra y la señal emitida es recogida por diferentes detectores para mostrar una imagen de la superficie. El haz penetra en un volumen finito de la muestra, conocido como volumen de interacción, que puede ajustarse, al igual que otros parámetros, con el tamaño del haz y el voltaje de los electrones. La profundidad suele ser de unas pocas micras y la radiación emergente proporciona distintos tipos de información según su procedencia (**Figura 2.6b**). Es posible distinguir principalmente tres tipos de señales:

- 1) Electrones secundarios: Se generan por ionización inducida del haz focalizado incidente –electrones primarios–, que chocan y excitan a los electrones de la muestra provocando su emisión (electrones secundarios, frecuentemente abreviados como SE, del inglés *Secondary Electrons*). Esta señal proporciona información sobre la topografía, ya que la emisión se produce cercana a la superficie (profundidad  $\approx 5\text{-}50\text{ nm}$ ) y se utiliza para estudiar la morfología y tamaño de los elementos en la superficie.
- 2) Electrones retrodispersados: La dispersión elástica de los electrones primarios genera esta señal (BSE, del inglés *Backscattered Electrons*) producida a profundidades mayores (hasta  $1\ \mu\text{m}$  de profundidad) que los electrones secundarios. Éstos modifican su dirección al colisionar con otro electrón del átomo, pero su velocidad no sufre modificación por lo que la energía cinética permanece inalterada. La intensidad de estos electrones depende de la masa atómica del elemento que genera la retrodispersión, por lo que se obtiene un mapa de contraste proporcionando información sobre la heterogeneidad de la composición química de la superficie: distintos elementos aparecerán con diferente contraste en la imagen.
- 3) Rayos X: La colisión de los electrones primarios con electrones de los átomos puede también conducir a reordenamientos electrónicos, en los que el exceso de energía se emite como fotones de alta energía. Esta señal se utiliza como una técnica espectroscópica de análisis elemental, ya que cada elemento químico presenta diferentes picos característicos en el espectro de rayos X, y la emisión se produce en zonas más profundas que las de los electrones retrodispersados. Asimismo, a partir de las áreas relativas de los picos, es posible estimar el contenido porcentual de un elemento en la muestra. El análisis de la composición elemental con esta técnica constituye una espectroscopia conocida como EDS, del inglés *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*.



**Figura 2.6.** a) Imagen de un equipo SEM en el que se distinguen las principales partes: columna, detectores y cámara de muestras. b) Esquema de los principales procesos de emisión-dispersión en la interacción electrón-muestra.

Esta técnica, en el marco de la caracterización de los materiales en polvo y suspensiones/disoluciones, se aplicó para estudiar posibles efectos de degradación en función del protocolo seguido para la preparación de las mezclas. Para ello, se añade un pequeño volumen de la disolución/suspensión (1 ó 2 gotas) sobre un portamuestras de vidrio y se deja evaporar el disolvente al aire (*drop-casting*, muestra *drop-cast*). La muestra requiere un proceso de preparación antes de ser estudiada, ya que es necesario que sea conductora para evitar la acumulación de carga en la superficie, y debe ser secada dado que se trabaja en alto vacío, por lo que la evaporación del agua en la cámara dañaría la muestra. En el caso de muestras no conductoras, se realiza un recubrimiento con una fina capa metálica de unos pocos nanómetros (3-10 nm), típicamente Pt, Ir o Pd. También pueden analizarse muestras aislantes sin metalizar, trabajando a bajos voltajes o utilizando equipos SEM ambientales, que operan a bajo vacío o a presión atmosférica, aunque con menor resolución que en equipos de SEM convencionales.

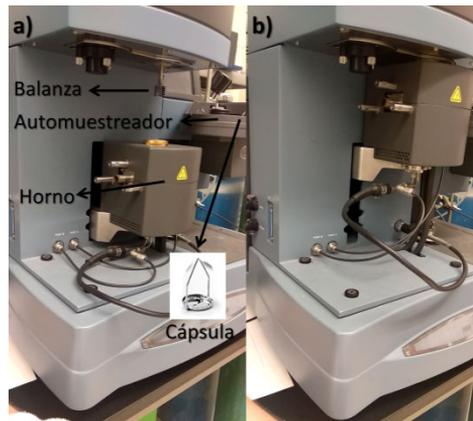
Se ha empleado un equipo FE-SEM *FEI Inspect F50* ubicado en el *Laboratorio de Microscopías Avanzadas de la Universidad de Zaragoza*, controlado mediante el software *xT Microscope Control* de FEI. Las muestras se recubrieron con una capa de Pt de aproximadamente 5 nm (metalizadora *Leica EM SCD500*, corriente de 15 mA durante 90 segundos). La distancia de trabajo (distancia muestra - parte inferior de la columna SEM) en el equipo fue alrededor de 10 mm y se empleó un voltaje de trabajo de 10 kV. Asimismo, el tamaño del haz (*spot size*) sobre la muestra se mantuvo constante en todos los experimentos, correspondiendo a un valor de 2,5 (unidades arbitrarias del software del equipo). Finalmente, esta técnica también ha sido ampliamente utilizada en la caracterización de los depósitos LB/LS, como se reseña en la **Sección 4.2**.

## **2.8. Análisis termogravimétrico (TGA)**

La termogravimetría o técnica de análisis termogravimétrico (TGA, del inglés *Thermogravimetric Analysis*) estudia los cambios en la masa de una sustancia sometida a un programa de temperaturas (conocido como *rampa*) en una atmósfera controlada, pudiendo emplearse gases tanto inertes como reactivos. Los estudios se realizaron empleando un sistema *TA Instruments Q5000-IR* perteneciente al *Grupo FMD<sup>3</sup>* de la *King Abdullah University of Science and Technology (KAUST)* (**Figura 2.7**). El equipo fue operado bajo atmósfera de N<sub>2</sub>, con un flujo constante de 50 mL/min, y se emplearon diferentes programas de temperatura. Las rampas de temperatura no fueron en ningún caso superiores a 5 °C/min.

Las partes básicas del equipo (**Figura 2.7a**) son: una cápsula, donde se soporta la muestra, y una balanza de precisión, sobre la que se hace pender la cápsula con el material a analizar. A su vez, a estos dos elementos se acopla un horno que se encarga

de modificar la temperatura de la muestra durante el experimento (**Figura 2.7b**). El equipo puede estar dotado también de un automuestreador, que permite realizar una gran cantidad de análisis en diferentes muestras sin requerir operación ninguna por parte del usuario.



**Figura 2.7.** Fotografía del equipo empleado en los estudios (TGA TA Instruments Q5000-IR). a) Detalle de las principales partes del equipo. b) Equipo listo para realizar una medida, con el horno acoplado a la balanza con la muestra.

La curva registrada de cambio de masa frente a tiempo permite obtener información tanto de fenómenos físicos (p. ej.: procesos de adsorción/desorción) como químicos (p. ej.: cambios en la composición de la muestra, quimisorción y estabilidad térmica). Aunque generalmente se obtienen curvas de pérdida de masa, también es posible observar una ganancia de masa, por ejemplo, en el caso de adsorción de especies o en la oxidación de ciertas muestras sometidas a una atmósfera oxidante.

También es habitual representar la primera derivada de la pérdida de masa con respecto a la temperatura, que permite obtener el punto en el que se produce un cambio más rápido en la masa de la muestra y es de gran ayuda a la hora de interpretar los distintos escalones obtenidos en el termograma.

### **2.9. Adsorción volumétrica de gases. Isotermas de fisisorción de gases. Determinación de la superficie específica y del volumen y distribución de tamaño poros**

La adsorción de gases es una técnica que se utiliza, entre otros, para la determinación del área superficial y caracterización del tamaño de poro. En los adsorbentes porosos se pueden distinguir, en general, una superficie externa, que se define como aquella fuera de los poros, y una superficie interna, correspondiente a las paredes de todos los poros. Esta técnica es una herramienta de gran importancia para la caracterización de sólidos porosos, hecho que se pone de manifiesto en la publicación

de un manual de referencia de la IUPAC en el año 1985<sup>17</sup>, así como una actualización al mismo treinta años más tarde<sup>18</sup> debido a los grandes avances llevados a cabo en este campo en las últimas décadas.

En el contexto de la fisiorción, estos poros se clasifican según su tamaño, ya que éste determina el comportamiento en los experimentos de adsorción. La clasificación más ampliamente aceptada es la propuesta por la IUPAC en 1985<sup>17</sup>, que distingue tres tipos:

- Los poros con un tamaño inferior a 2 nm se denominan *microporos*.
- Aquellos poros con un tamaño comprendido entre 2 y 50 nm reciben el nombre de *mesoporos*.
- Todos aquellos poros cuyo tamaño supera los 50 nm se conocen como *macroporos*.

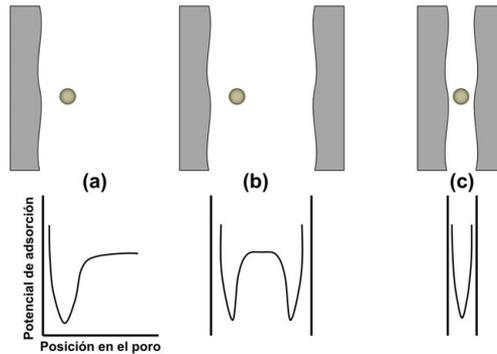
Esta distinción es importante puesto que, en función del tamaño de los poros, el llenado ocurre de un modo distinto, ya que depende de la fortaleza de las interacciones fluido-pared y fluido-fluido, así como del efecto de confinamiento en los poros. En el caso de los mesoporos, la curva de potencial presenta un solapamiento muy pequeño entre los potenciales de adsorción de las paredes, de manera que el potencial de adsorción en el centro del poro es nulo (**Figura 2.8b**). Así pues, el llenado depende no sólo de la interacción entre las moléculas y las paredes del poro, sino también entre las diferentes moléculas de fluido, y ocurre en tres etapas: en primer lugar se produce el llenado de la superficie de los poros, después tiene lugar la formación de sucesivas multicapas y, por último, el llenado completo mediante el llamado fenómeno de condensación capilar. Ésta consiste en una transición vapor-líquido que se produce debido al efecto de confinamiento en los poros, ya que la presión de condensación es menor que la presión de saturación. Este valor se puede estimar mediante la ecuación de Kelvin<sup>19</sup>:

$$\ln \frac{p}{p^\circ} = \frac{-2\gamma V_l}{r_p RT} \quad (\text{Ec.2.6})$$

donde  $p$  corresponde a la presión a la que se produce la condensación en el poro,  $p^\circ$  es la presión de saturación del fluido puro,  $\gamma$  la tensión superficial del fluido,  $V_l$  el volumen molar del mismo,  $r_p$  el radio del poro,  $R$  es la constante de los gases ideales y  $T$  la temperatura de trabajo.

Por otra parte, en el caso de los macroporos, la distancia entre las paredes es tan grande a nivel microscópico que el llenado ocurre como si la superficie fuese plana (**Figura 2.8a**), llenándose primero ésta (monocapa) y luego produciéndose el llenado multicapa, pero sin llegar a ocupar por completo el poro (condensación capilar). Analizando la expresión **Ec.2.6** puede observarse cómo, para valores grandes de  $r_p$ , el

cociente  $p/p^\circ$  se aproxima a 1, de manera que, experimentalmente, es difícil el análisis a esas presiones relativas tan próximas a la unidad. En estos casos, hay que recurrir a otras técnicas para determinar el volumen total de los macroporos como, por ejemplo, la porosimetría de mercurio<sup>20</sup>.



**Figura 2.8.** Ilustración de la variación cualitativa del potencial de adsorción con respecto a la distancia a la pared del poro en: (a) superficies planas o macroporos, (b) mesoporos, (c) microporos.

Finalmente, en los microporos el llenado está dominado por la interacción entre las paredes y las moléculas, debido a que los potenciales de adsorción de ambas paredes se solapan (**Figura 2.8c**).

Trabajando en las condiciones adecuadas, se puede determinar la cantidad de moléculas de gas adsorbidas en la superficie, de manera que el **área superficial** se puede calcular mediante la siguiente fórmula:

$$a_s = \frac{A_s}{m} = \frac{n_m^a N_A \sigma_m}{m} \quad (\text{Ec.2.7})$$

donde  $a_s$  es el área superficial específica, definida como el área superficial ( $A_s$ ) dividida por la masa de adsorbente ( $m$ ),  $N_A$  es la constante de Avogadro,  $\sigma_m$  es el área ocupada por una molécula de adsorbato, y  $n_m^a$  es el número de moléculas de adsorbato necesarias para para recubrir de manera completa la superficie del adsorbente con una monocapa.

De la ecuación anterior se infiere que es necesario emplear gases que no muestren interacciones específicas con alguna de las partes del sólido (p. ej.: con iones adsorbidos en la superficie o alguno de los grupos funcionales), ya que entonces se cometería un error de cálculo en el valor del área ocupada por una molécula. Típicamente se ha empleado  $N_2$  a 77 K para análisis de rutina, aunque en los últimos años se ha puesto de manifiesto que el momento cuadrupolar del nitrógeno puede producir alguna interacción específica que lleva a un error de hasta el 20% en el cálculo del área específica. De esta manera, sólo resulta adecuado su uso para el análisis de mesoporos, donde estas interacciones no juegan un papel muy importante, así como materiales microporosos con superficies no polares como, por ejemplo,

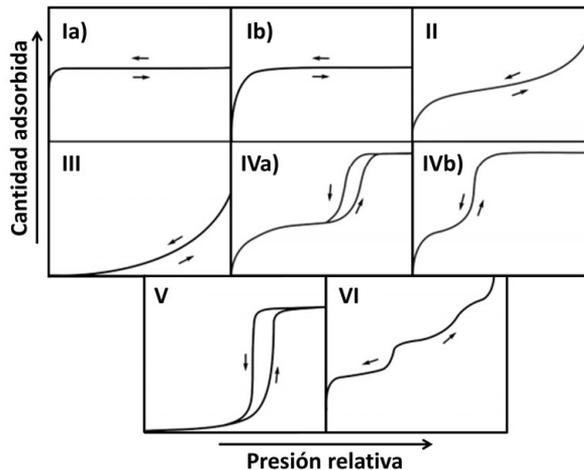
carbones activos<sup>18</sup>. Para el análisis de mesoporos se suele emplear Ar a 87 K o CO<sub>2</sub> a 273 K. Finalmente, el análisis de muestras con bajas áreas superficiales se realiza típicamente con adsorción de Kr a 77 K.

El estudio de la adsorción de un gas (adsorbato) por parte de un sólido (adsorbente) requiere registrar a temperatura constante la cantidad adsorbida en función de la presión ( $p$ ) o concentración del adsorbato, que habitualmente se expresa de manera relativa a la presión de condensación del mismo ( $p^\circ$ ). Esta relación se conoce como **isoterma de adsorción** y depende de las interacciones generales y específicas entre el adsorbente y adsorbato (p. ej.: fuerzas atractivas de dispersión, polarización, existencia de dipolos y cuadrupolos, etc.), de la estructura y geometría superficial y de los poros. Estas fuerzas son, en general, débiles (calores de adsorción por debajo de los 50 kJ/mol), por lo que en la mayoría de los sistemas se produce la fisisorción, sin generarse cambios estructurales en el sólido. No obstante, en algunos casos, se forman enlaces químicos entre adsorbato y adsorbente (quimisorción) y las energías implicadas son mayores.

Según el método de medida, se pueden distinguir dos tipos de equipos: estáticos y dinámicos. En los equipos estáticos, la adsorción se determina generalmente a partir de medidas de presión o volumen en equilibrio. Por otra parte, en los equipos dinámicos se determinan las isotermas de adsorción bajo un flujo continuo de gas húmedo. Para mayor claridad, el fundamento de operación en ambos equipos se describirá con detalle en la siguiente sección.

De manera general, en los sólidos porosos el llenado de poros ocurre de manera continua a medida que se incrementa la presión relativa, llenándose primero los poros pequeños a valores bajos de  $p/p^\circ$ . Este proceso progresivo de llenado se traduce en formas características de las isotermas de adsorción/desorción. La IUPAC propuso una clasificación en 1985<sup>17</sup> que fue actualizada en 2015<sup>18</sup>. Se pueden distinguir, de manera general, seis clases de isotermas, además de dos subclases en dos de ellas, como se muestra en la **Figura 2.9**.

De igual modo, la IUPAC también clasifica los tipos de histéresis, existiendo cinco tipos y una clase con dos subtipos<sup>18</sup>, en función de su forma y posición, ya que ésta puede dar información acerca de la forma de los poros y la red que forman, así como del mecanismo de adsorción/desorción. Es importante señalar que la presencia o ausencia de histéresis viene determinada, además de por el tamaño de los poros, por el adsorbato y la temperatura, por lo que hay que ser cauteloso en las interpretaciones que se realizan. A modo cualitativo, para un mismo tamaño de poro, el aumento de temperatura lleva a una disminución progresiva de la histéresis hasta su desaparición (*temperatura crítica*). Del mismo modo, para una temperatura dada, hay un tamaño de poro por debajo del cual el proceso de adsorción es reversible (*tamaño crítico del poro*) y, por tanto, no se observa histéresis.



**Figura 2.9.** Clasificación general de las isothermas de fisisorción de acuerdo a la recomendación del año 2015 de la IUPAC<sup>18</sup>.

A continuación, se reseñan brevemente algunas de las características principales de las seis clases de isothermas, todas ellas referidas a adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K o Ar a 87 K. Hay que tener en cuenta que estos modelos son una mera clasificación general y que materiales complejos pueden presentar características que conduzcan a isothermas con un aspecto mixto entre varios tipos. Asimismo, hay que señalar que esta clasificación se refiere exclusivamente a adsorbentes con poros rígidos. El comportamiento de sólidos con porosidad flexible es difícil de interpretar y requiere el uso de métodos específicos para su estudio, que tienen en cuenta la falta de rigidez<sup>21</sup>.

En el caso de materiales microporosos como, por ejemplo, muchas zeolitas y MOF, se observan *isothermas tipo I*. Según el tamaño de los microporos, la rápida subida o pendiente de la isoterma, debida a que el llenado está favorecido por las interacciones entre las estrechas paredes y el adsorbato, puede aparecer desplazada. A modo ilustrativo de este comportamiento, muchas zeolitas y MOF comienzan el llenado de poros a presiones relativas de 10<sup>-7</sup>.

Los materiales con ultramicroporos (microporos de tamaño menor a 0,7 nm) presentan *isothermas tipo Ia*, con la pendiente desplazada a menores valores de  $p/p^{\circ}$ , mientras que en aquellos con tamaños entre 0,7 y 2 nm, se produce un desplazamiento de la pendiente hacia valores ligeramente superiores (*isothermas tipo Ib*). El valor asintótico de adsorción alcanzado rápidamente es indicativo del volumen microporoso accesible, ya que el área externa suele ser pequeña en estos materiales.

El paso a mesoporos se ve reflejado en la transición a *isothermas tipo IVa o IVb*. Como ya se ha señalado anteriormente, el llenado consiste en el recubrimiento de las paredes, primero por una monocapa y, a continuación, se produce la progresiva deposición de multicapas, así como la condensación capilar, por lo que la forma de la isoterma es fiel reflejo no sólo de las interacciones entre las paredes y las moléculas

sino también entre las distintas moléculas del fluido. Este fenómeno puede llevar a la aparición de estados metaestables durante la adsorción, causando un retroceso o desplazamiento hacia menores valores de  $p/p^\circ$  en la posición de la rama de desorción respecto a la adsorción (histéresis). Aquellos materiales con mesoporos estrechos (tamaño entre 2 y 4 nm aproximadamente) presentan *isotermas tipo IVb*, sin histéresis, debido a la reversibilidad del proceso de adsorción. Por otra parte, aquellos con un tamaño de poro superior al denominado diámetro crítico (aproximadamente 4 nm para poros cilíndricos en adsorción de  $N_2$  o Ar), muestran una cierta histéresis (*isotermas tipo IVa*).

Las *isotermas tipo V* suponen un comportamiento especial en materiales micro- y/o mesoporosos y muestran una larga parte cóncava inicial respecto al eje  $p/p^\circ$ , que pone de manifiesto una débil interacción adsorbente-adsorbato.

Finalmente, las *isotermas tipo II, III y VI* se asocian a materiales no porosos y macroporosos y apenas suponen interés desde el punto de vista del análisis del tamaño de poros y de los materiales estudiados en esta Tesis.

Una vez registrada la isoterma de fisorción en las condiciones adecuadas y analizado a qué clase se asemeja, es posible determinar alguna de las propiedades de la porosidad del material como, por ejemplo, el área superficial, la distribución de tamaños de los poros y el volumen total de poros. Para la determinación del **área superficial**, el método más comúnmente empleado se basa en la teoría BET, que debe sus siglas a los tres investigadores que la propusieron en 1938<sup>22</sup>: Brunauer, Emmett y Teller. Las principales suposiciones de este modelo son que la superficie del adsorbente es uniforme y que las moléculas de gas se adsorben sucesivamente en multicapas. Asimismo, asume que sólo la adsorción de la primera capa supone una interacción específica entre la superficie y las moléculas, por lo que, en la adsorción de la segunda y sucesivas capas, el entorno molecular es similar al de las moléculas en fase condensada, de modo que el calor de adsorción implicado en ellas es semejante al calor de condensación.

Para la aplicación de este modelo, en primer lugar, hay que representar los datos de adsorción en la forma lineal del modelo BET, de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\frac{1}{n[(p^\circ/p)-1]} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{C-1}{n_m^a C} \left( \frac{p}{p^\circ} \right) \quad (\text{Ec.2.8})$$

donde  $n_m^a$  corresponde al número de moléculas de adsorbato necesarias para para recubrir de manera completa la superficie del adsorbente con una monocapa,  $p/p^\circ$  es la presión relativa del gas,  $n$  representa la cantidad de moléculas adsorbidas a cada valor de presión relativa y  $C$  es un parámetro característico que está relacionado de manera exponencial con la energía implicada en la adsorción de la primera capa. Los

valores de  $n$  y  $n_m^a$  se pueden expresar de manera absoluta o divididos por la masa de adsorbente. De igual modo, también es posible trabajar con la **Ec.2.8** empleando cantidades volumétricas en lugar de moles, donde  $V$  y  $V_m^a$  serían los correspondientes equivalentes a  $n$  y  $n_m^a$ .

Una vez hallado el valor de  $n_m^a$ , el cálculo de la superficie específica se puede llevar a cabo de acuerdo a la **Ec.2.7**.

Es necesario señalar que este modelo sólo proporciona una representación lineal en un rango limitado de  $p/p^\circ$ , que es necesario comprobar previamente, y que su uso se limita a isothermas *tipo II* y *IVa*, casos en los que proporciona un valor de área superficial real accesible. En este tipo de isothermas, el rango típico de aplicación suele estar en valores de  $p/p^\circ$  comprendidos entre 0,05 y 0,30. También es posible aplicarla, en algunos casos, en isothermas de *tipo IVb* con ciertas precauciones, ya que en este caso la condensación capilar puede ocurrir a valores pequeños de  $p/p^\circ$ . Asimismo, puede ser empleada con materiales microporosos, considerando los criterios propuestos por Rouquerol *et al.*<sup>23</sup>, aunque es necesario tener en cuenta que el valor obtenido es un área “aparente”, que sólo conviene emplear a modo comparativo y cualitativo.

Para el cálculo del área superficial en materiales microporosos, se puede utilizar también la ecuación de Langmuir<sup>24</sup> en su forma lineal para hallar el valor de  $n_m^a$ :

$$\frac{p}{n} = \frac{1}{Kn_m^a} + \frac{p}{n_m^a} \quad (\text{Ec.2.9})$$

donde  $n$  corresponde a la cantidad de moléculas adsorbidas a cada presión absoluta  $p$  y  $K$  es una constante empírica.

Una vez obtenido  $n_m^a$ , se puede calcular el área superficial Langmuir mediante la ecuación **Ec.2.7**. No obstante, en este tipo de materiales hay que tener precaución a la hora de interpretar los resultados ya que la obtención de una relación lineal puede ser sólo indicativa del cumplimiento del ajuste matemático y no de una descripción fiel del proceso de adsorción de acuerdo con el modelo de Langmuir. En este caso, se obtiene un valor de área superficial que no representa fielmente la superficie real.

Otro parámetro de interés es el **volumen total de poros**. En ausencia de macroporosidad, la isoterma generalmente alcanza una tendencia asintótica horizontal a valores altos de  $p/p^\circ$ , lo cual indica que todo el volumen de poros accesible ha sido llenado con adsorbato. La estimación se realiza a partir de un punto del plato de la isoterma cercano a la unidad ( $p/p^\circ$  entre 0,95 y 0,99) y suponiendo que la densidad del fluido en los poros es la misma que la del líquido en estado puro, conocida como regla de Gurvich<sup>25</sup>. Hay que señalar que, en el caso de algún tipo de isoterma mixta o que ésta no presente un plato horizontal, no es posible evaluar el volumen total de poros a

partir de la isoterma. Para el análisis de materiales microporosos, también es posible acudir a modelos empíricos, como los métodos  $\alpha$ -plot<sup>26</sup> y  $t$ -plot<sup>27</sup>, que comparan la isoterma con un material de referencia no poroso de composición similar a la muestra.

Finalmente, también se puede realizar un análisis de la **distribución de tamaños de poro**. En el caso de materiales microporosos, hay métodos clásicos semi-empíricos como, por ejemplo, Horvath-Kawazoe<sup>28</sup> o Saito-Foley<sup>29</sup>, aunque suelen estimar muy por defecto el tamaño de poro. Este mismo problema se repite en el caso del análisis de mesoporos. De este modo, se suele acudir a métodos microscópicos<sup>30</sup>. Para el análisis simultáneo de micro- y mesoporosidad se hace también necesario emplear métodos teóricos basados en la mecánica estadística, como Montecarlo utilizando el conjunto gran canónico (GCMC) o basados en la teoría del funcional de la densidad no local (NLDFT).

En relación al equipamiento empleado en la realización de esta Tesis, para la determinación del área BET y el registro de la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K se utilizaron tres equipos distintos: *BEL Belsorp Mini* (perteneciente al *Institut Lavoisier Versailles*), *Micromeritics ASAP 2020* (sito en el *Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza*) y *ASAP 2460* (*Instituto Catalán de Nanociencia y Nanotecnología, ICN2*).

Las isotermas de adsorción/desorción de CO<sub>2</sub> a 298 K fueron registradas en tres equipos diferentes: *Micromeritics ASAP 2020* (*Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza*), *Micromeritics ASAP 2460* (*ICN2*) y *Quantachrome Quadrasorb SI* (*KAUST*)

## **2.10. Adsorción de vapores. Métodos estático y dinámico**

La finalidad de estos estudios ha sido, por una parte, estudiar la estabilidad de los compuestos expuestos a diferentes vapores y, por otra, determinar la capacidad de adsorción, para así poder tener conocimiento del grado de selectividad hacia vapores de disolventes de distinta naturaleza o estructura. Esta técnica se utiliza también habitualmente en la industria farmacéutica y alimentaria para estudios de difusión de agua y estabilidad en formulaciones de medicamentos<sup>31-32</sup>, así como para embalajes de alimentos<sup>33-34</sup>, entre otros.

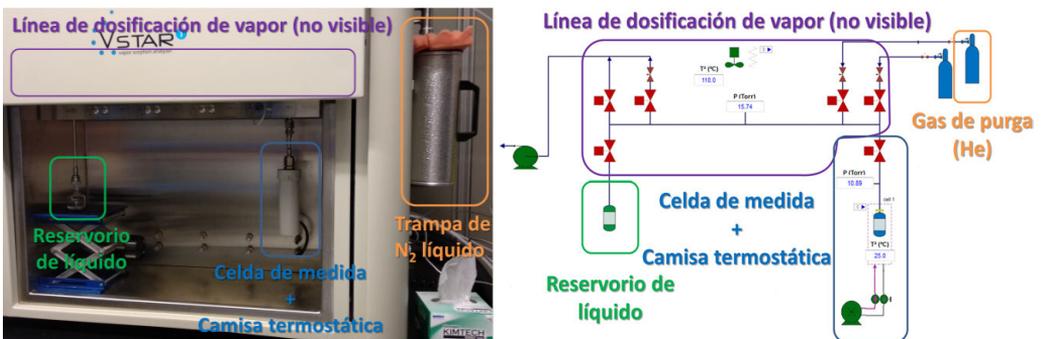
Al igual que la fisorción de gases, esta técnica resulta una herramienta de gran importancia en la caracterización de materiales porosos. Como ya se indicó en la sección anterior, según el método de medida, se puede distinguir entre equipos estáticos o dinámicos. En ambos casos, el fundamento de operación es idéntico. En primer lugar, es necesario activar el material para vaciar los poros de otras especies adsorbidas (principalmente humedad) y dejar de este modo toda la porosidad disponible para la adsorción, por lo que, típicamente, se somete al material a

calentamiento y vacío, que fuerza la desorción y evaporación de las moléculas residuales atrapadas en los poros. A continuación, se equilibra térmicamente la muestra a la temperatura a la cual quiere determinarse la adsorción y ésta es expuesta a diferentes concentraciones de gas, determinando la cantidad adsorbida en el material en cada etapa. Una vez que se alcanzan las condiciones de equilibrio establecidas para cada concentración (cambio en la masa o velocidad de cambio de masa menores a un valor consigna durante un determinado intervalo de tiempo), el equipo pasa a determinar el siguiente punto de la isoterma. Típicamente se expresa la concentración de gas como la relación  $p/p^\circ$ , donde  $p$  es la presión parcial del vapor en la cámara de medida y  $p^\circ$  es la presión de vapor del disolvente a la temperatura de medida. Asimismo, para evitar condensación en la cámara de medida, los equipos suelen trabajar únicamente hasta relaciones  $p/p^\circ$  de 0,97.

En esta Tesis se emplearon principalmente dos equipos, uno estático y otro dinámico, que se describirán brevemente a continuación junto con el fundamento del método de medida en ambos. Estos equipos pertenecen al *Grupo FMD<sup>3</sup> de KAUST*. Asimismo, se empleó también un equipo dinámico perteneciente a la empresa GM2Tech (Alicante), idéntico al de KAUST.

Para la determinación de las isothermas de adsorción-desorción así como de datos cinéticos para vapores orgánicos y agua, se utilizó un equipo volumétrico estático *VStar* de la casa comercial *Quantachrome*. Este tipo de equipos volumétricos está especialmente diseñado para evitar la condensación de los vapores fuera de la cámara de medida. En la **Figura 2.10** se muestran una fotografía y un esquema del sistema.

Este equipo lleva incorporada una bomba de vacío y la activación del material se realiza *in situ*, mediante un pequeño horno acoplable. Una vez activado el material, se pesa rápidamente la celda con el compuesto para conocer la masa de material activado y, rápidamente, se vuelve a acoplar al sistema y se realiza una activación rápida por 2 horas para eliminar la humedad captada del ambiente durante el proceso de pesada.



**Figura 2.10.** Equipo *Quantachrome VStar*, utilizado para las medidas volumétricas de vapores.

El vapor es generado a partir de un reservorio de líquido que se conecta al sistema y que, en un primer paso, se desgasifica para eliminar el aire que pudiera contener disuelto. La línea de vapor y la muestra inicialmente están a vacío (principal diferencia con la mayoría de sistemas dinámicos) y, mediante un sistema de electroválvulas, se van introduciendo diferentes presiones parciales del volátil en la línea hasta un recipiente dosificador (en inglés, *manifold*), que tiene un volumen perfectamente conocido y está equipado con una sonda de temperatura y un transductor de presión. Otra electroválvula controla la entrada de volátil en la celda de la muestra y sólo se abre durante unos pocos segundos para permitir la entrada de diferentes dosis de gas. Una vez cerrada, un transductor de presión va registrando la caída de presión en la celda durante el tiempo, la cual se debe a la adsorción en el material de parte de las moléculas de vapor introducidas.

Tras alcanzar las condiciones de equilibrio (en el caso del *VStar*, por defecto el programa las fija como 10 lecturas con un intervalo de 15 s entre ellas durante el cual el cambio de presión es menor de 0,01 Torr/min), se introduce la siguiente dosis de gas. La celda de medida tiene un volumen perfectamente conocido también, ya que se realiza un calibrado del volumen de la celda con helio previamente a cada experimento (medida del volumen vacío o *void volume*), y también tiene una sonda de temperatura.

Por otra parte, la rama de desorción de la isoterma se logra haciendo vacío progresivamente en la línea de vapor, de manera que la apertura de la electroválvula de la muestra conduce a una disminución de la cantidad de gas (y por tanto de presión) en equilibrio en la celda de la muestra, forzando así la desorción progresiva de las moléculas.

El sistema convierte los datos de caída de presión en la celda en moles adsorbidos ( $n_{ads}$ ), ya que los moles dosificados ( $n_{dosis}$ ) son conocidos a partir de la caída de presión en el *manifold*, y los moles cuando el sistema está en equilibrio ( $n_{eq}$ ) pueden ser calculados directamente a partir de la lectura de presión en la celda. De este modo, un simple balance de materia permite calcular los moles adsorbidos:

$$n_{dosis} = n_{manifold \text{ después dosis}} - n_{manifold \text{ antes dosis}} = n_{eq} + n_{ads} \quad (\text{Ec.2.10})$$

Por otra parte, un equipo dinámico de adsorción de agua (*VTI-SA+*) fue utilizado para registrar algunas isotermas de adsorción, así como para estudiar diferentes condiciones de activación y la estabilidad de alguno de los materiales a sucesivos ciclos de adsorción-desorción de vapor de agua (**Figura 2.11**). La principal diferencia en este tipo de equipos es el modo de operación ya que, mientras en los equipos estáticos se deja equilibrar el material con el vapor en una celda cerrada, en este caso se opera bajo un flujo continuo de vapor. Se utiliza un gas transportador (*carrier gas*, en inglés), que típicamente es nitrógeno o helio, y dos corrientes del mismo se mezclan antes de entrar a la celda: una corriente saturada con el vapor a estudiar y otra corriente seca que se utiliza para diluir la primera hasta la concentración

final deseada de vapor. Ésta corriente combinada se conoce como corriente húmeda. Los equipos estáticos suelen conducir a isotermas mejor definidas cuando hay cambios muy grandes de adsorción, pero también consumen más tiempo en la medida. Asimismo, en la industria resulta de interés el uso de equipos dinámicos, ya que reproducen condiciones reales de operación (normalmente se trabaja bajo un flujo continuo de gas).



**Figura 2.11.** Detalle de la cámara de medida del equipo *VTI-SA+* de la casa comercial TA Instruments, utilizado para la medida gravimétrica de la adsorción de vapor de agua.

Al igual que en el método volumétrico, en primer lugar, es necesaria una activación previa del material. En el caso del equipo dinámico usado en esta Tesis, sólo es posible la activación térmica bajo una corriente de gas, típicamente nitrógeno. La isoterma se determina también a distintas concentraciones del vapor, las cuales se consiguen con diferentes ratios de dilución. Sin embargo, a diferencia del primero, la rama de desorción se registra disminuyendo la cantidad de vapor en la corriente húmeda en lugar de realizando vacío. La celda de medida consta de una microbalanza de gran precisión (en el equipo empleado la resolución es de  $0,01 \mu\text{g}$ ) que mide los cambios en la masa del material, de modo que se tiene una lectura directa de la cantidad adsorbida. Cabe señalar también que, en este caso, en el punto de equilibrio, se alcanza un estado estacionario, en el que la cantidad de moléculas de vapor que entran a la celda es la misma que la que sale.

Finalmente, las propiedades de adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{MeOH}$  de los MOP estudiados en esta Tesis fueron determinadas por colaboradores del *Grupo de Nanoquímica Supramolecular y Materiales del Instituto Catalán de Nanociencia y Nanotecnología* en un equipo gravimétrico *Surface Measurement Systems DVS-Vacuum*, cuyo fundamento de operación sería una combinación de los sistemas *VStar* y *VTI-SA+* arriba descritos: la determinación de la cantidad de vapor adsorbido se realiza gravimétricamente pero el sistema trabaja a vacío, introduciendo distintas presiones parciales del vapor puro en la celda de medida (método estático), en lugar de emplear una corriente de gas húmedo.

### **3. Preparación y estudio de los compuestos ensamblados en la interfase aire-agua**

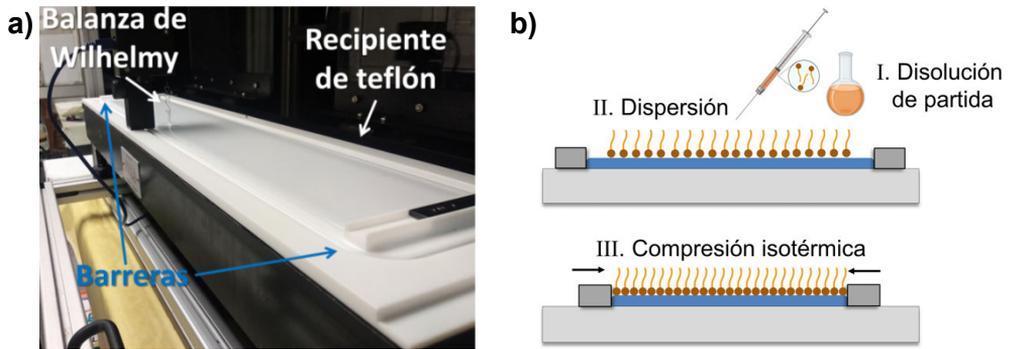
#### **3.1. Películas de Langmuir. Isotermas presión superficial-área**

Esta sofisticada técnica para la fabricación de monocapas en la interfase aire-líquido (conocidas como películas de Langmuir, en honor a Irving Langmuir) constituye una aproximación abajo-arriba desde el punto de vista de la Nanociencia, ya que supone la creación de una estructura nanométrica (monocapa) a partir del ensamblado de moléculas individuales. El verdadero auge de este método se dio en los años 1980-1990, principalmente gracias a la mejora en la sensibilidad de las técnicas microscópicas y espectroscópicas, empleadas para la caracterización de estas estructuras moleculares<sup>35-36</sup>.

El fundamento de esta técnica reside en dos pilares fundamentales: la tensión superficial de un líquido y el carácter anfifilo de algunas moléculas. El líquido o subfase (generalmente agua) presenta una tensión superficial ( $\gamma_o$ ) suficiente como para que las moléculas puedan “flotar”. Éstas, a su vez, pueden orientarse de manera preferencial de acuerdo a las fuerzas de interacción con el aire y la subfase: la parte hidrófila se dispondrá en contacto con el agua, mientras que la parte hidrófoba tenderá a orientarse hacia el exterior. Esta técnica se ha empleado clásicamente con ácidos grasos, por lo que la parte hidrófila se suele denominar cabeza y la hidrófoba cola.

A pesar de que clásicamente esta técnica había sido empleada con moléculas sencillas anfipáticas (p. ej.: ácidos grasos), en los últimos 40 años se han expandido los horizontes a una gran variedad de materiales como, por ejemplo, cristales líquidos<sup>37-39</sup>, polímeros<sup>40-42</sup>, y también materiales nanoestructurados, como nanopartículas<sup>43-46</sup> y nanotubos de carbono<sup>47-49</sup>, entre muchos otros. Cabe destacar que muchos de estos materiales no presentan una clara distinción entre las partes hidrófila/hidrófoba en la estructura, lo cual es un aspecto positivo ya que demuestra que la fabricación de películas de Langmuir no se limita al modelo clásico de ácido graso. Finalmente, la técnica sigue evolucionando mediante el desarrollo de nuevas metodologías que facilitan la preparación de las películas, como la incorporación del método *electrospray* al proceso de dispersión, que permite utilizar disoluciones de disolventes miscibles en agua o incluso de agua misma<sup>50</sup>.

El dispositivo básico se conoce como cuba de Langmuir y está compuesto por un recipiente, habitualmente de Teflón, sobre el que se dispone la subfase y que, normalmente, tiene una forma rectangular; una o dos barreras móviles que se utilizan para comprimir la película sobre la superficie, y un sistema de medida de la tensión superficial que monitoriza la formación de la película. Asimismo, un ordenador registra los datos y permite modificar los parámetros del experimento. En la **Figura 2.12** se muestran estos elementos en uno de los equipos empleados en esta Tesis.



**Figura 2.12.** a) Principales elementos de una cuba de Langmuir señalados sobre uno de los equipos empleados: NIMA 702BAM. b) Etapas en la preparación de una película de Langmuir.

De manera general, los pasos necesarios para la formación y estudio de una película en la interfase aire-líquido se podrían resumir en tres etapas: limpieza de la cuba de Langmuir, deposición de las moléculas de interés sobre la subfase y compresión isotérmica. A continuación, se describirá cada uno de ellos de manera más detallada. En esta descripción se hará referencia, por simplicidad, a la preparación de películas de Langmuir de moléculas, pero este término general puede extenderse a otros materiales, como partículas coloidales (gran parte de los estudios de esta Tesis), unidades repetitivas de un polímero, etc.

1) Limpieza de la cuba de Langmuir: Dado que esta técnica se basa en una aproximación abajo-arriba y en un fenómeno superficial, es muy sensible a cualquier contaminación presente en la subfase o sobre la superficie de la cuba. Para ello, se hace necesario un estricto protocolo de limpieza, así como el trabajo en laboratorios con una baja contaminación y cantidad de partículas en suspensión (sala limpia o sala blanca), requiriéndose el uso, entre otros, de cubrezapatos, guantes y bata en la zona de trabajo. Los equipos, además, están contenidos dentro de armarios con puerta para evitar la entrada de polvo durante el experimento. La temperatura y humedad relativa también se mantienen controlados (generalmente en los rangos de  $20 \pm 1$  °C y 30-50% humedad relativa) ya que influyen en el proceso de fabricación.

Se pueden distinguir las siguientes etapas en el proceso de limpieza de la cuba:

i.- En primer lugar, se elimina la posible suciedad y contaminación tanto en la cubeta como en la superficie de las barreras. Para ello, se impregna un trozo de papel de laboratorio abundantemente con acetona y se pasa por toda la superficie interior de la cuba y por todas las caras de las barreras. Una vez limpiada la superficie, se espera 10-15 minutos a que la acetona se evapore por completo y se repite el proceso.

Hay que señalar que es importante comprobar que este papel no deje ninguna contaminación ni suelte partículas que puedan quedar adheridas en la cuba, ya que con ello se contaminaría el equipo.

ii.- Se realiza un proceso de limpieza análogo a la etapa i.- pero empleando cloroformo como disolvente, para eliminar restos orgánicos o de acetona, así como para favorecer el carácter hidrófobo de la superficie. Esta etapa se lleva a cabo también por duplicado.

iii.- Una vez evaporado el cloroformo, se procede a realizar tres ciclos de lavado con la subfase. Para ello, se colocan las barreras en la cubeta y se llena ésta con la subfase. Después, la subfase se retira con ayuda de un sistema de aspiración.

iv.- Tras finalizar los ciclos de lavado, se llena la cuba de Langmuir con la subfase y se realiza una compresión rápida de la superficie para comprobar que no ha quedado ninguna partícula adsorbida en la misma. Este paso se conoce como experimento o barrido en blanco y, para dar por listo el sistema para el proceso de dispersión, no debe haber cambio alguno en la tensión superficial (en la práctica se suele tomar como referencia un cambio no mayor de 0,1 mN/m). Asimismo, al final de esta etapa se dispondría en la cubeta cualquier equipo complementario de caracterización como, por ejemplo, el microscopio de ángulo Brewster (ver **Sección 3.3** en este capítulo) o la sonda de potencial superficial (ver **Sección 3.2** en este capítulo).

2) Deposición de las moléculas sobre la superficie o dispersión: Como paso previo a esta etapa, es necesario preparar una disolución o suspensión coloidal del material de interés con una concentración conocida en un disolvente apropiado (**Figura 2.12, etapa I**). Este disolvente debe cumplir una serie de requisitos: no debe reaccionar con la molécula ni con la subfase, debe ser inmiscible con la subfase y también altamente volátil. El disolvente más comúnmente utilizado es el cloroformo, dada su inmiscibilidad con agua (la solubilidad de cloroformo en agua es de aproximadamente 8 g/L<sup>51</sup>) y su alta volatilidad a temperatura ambiente (a 20 °C su presión de vapor es de aproximadamente 160 mmHg), aunque también se emplean otros como, por ejemplo, hexano, diclorometano y tolueno. Por otra parte, también es posible emplear mezclas de disolventes para mejorar la solubilidad del material o estabilidad de la suspensión, sin comprometer su inmiscibilidad con el agua.

Esta disolución/suspensión se deposita cuidadosamente gota a gota, lo más cerca posible de la superficie, con ayuda de una microjeringa graduada (**Figura 2.12, etapa II**), para así evitar que la fuerza de la gravedad venza la repulsión subfase-disolvente y que la gota se hunda. Al ser inmiscible con la subfase, la gota queda sobre la superficie y, al tratarse de un disolvente volátil, se evapora rápidamente ya que hay que recordar que, además, la presión de vapor de una gota de líquido es mayor que la del líquido puro en una superficie plana, de acuerdo a la ecuación de Young-Laplace<sup>52</sup>.

Es importante distribuir el volumen a dispersar de manera homogénea por toda la superficie para evitar la formación de agregados durante este proceso. Además, hay que comprobar en todo momento que el valor de la tensión superficial esté lo más próximo al de la subfase pura y, en todo caso, sin que cambie más de 0,5 mN/m. Si esto ocurre, se espera a que recupere de nuevo su valor antes de continuar dispersando.

Una vez dispersado el volumen necesario, se espera durante un tiempo de, al menos, 15 minutos antes de iniciar la compresión, para asegurarse que el disolvente se ha evaporado por completo. Tras la evaporación de éste, cabe esperar que la orientación preferencial de las moléculas sobre la subfase sea aquella que resulte más estable energéticamente, de acuerdo a su balance hidrófilo/hidrófobo.

3) Compresión isotérmica: Esta etapa consiste en una lenta compresión mecánica de la superficie con ayuda de una o dos barreras móviles (**Figura 2.12, etapa III**). El efecto es una disminución del área disponible para las moléculas en la interfase aire-líquido, llegando un momento en el que estarán suficientemente próximas unas de otras y comenzarán a interactuar entre ellas y ordenarse de la forma más favorable termodinámicamente. Este proceso suele realizarse en condiciones de cuasiequilibrio, por lo que la compresión se realiza a una velocidad lineal lenta, generalmente no superior a 8-10 cm<sup>2</sup>/min.

El software del equipo registra en todo momento durante la compresión el área disponible en la superficie del agua y la tensión superficial. Como este valor en la interfase aire-líquido disminuye con respecto a la subfase pura a medida que se forma la monocapa, se utiliza otra magnitud definida como presión superficial ( $\pi$ ) y que indica el valor absoluto de este cambio:

$$\pi = \gamma_o - \gamma \quad (\text{Ec.2.11})$$

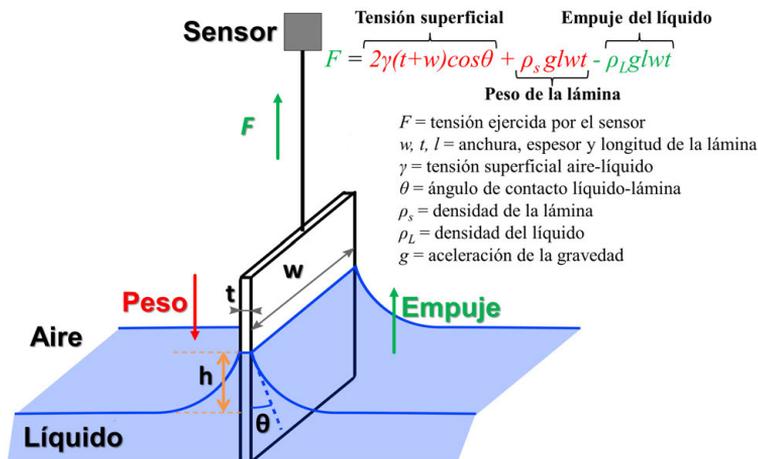
donde  $\gamma_o$  representa el valor de la tensión superficial para la subfase pura sin recubrir y  $\gamma$  es el valor de la tensión superficial en cada momento.

Hay diferentes métodos para la determinación de la tensión superficial de un líquido pero el más utilizado en las cubas de Langmuir, por su sencillez, es el de la balanza de Wilhelmy, en honor al físico L. Wilhelmy que la propuso en 1863<sup>53</sup>. En este dispositivo, una pequeña lámina rectangular de dimensiones conocidas y suspendida sobre una microbalanza electrónica de alta sensibilidad se sumerge parcialmente en la subfase. La lámina puede estar hecha de un metal (p. ej.: aluminio o platino) pero, en muchos casos, se puede utilizar papel de filtro, con el ahorro económico que supone y siendo desechable después de cada experimento, evitando las posibles limpiezas agresivas necesarias en los metales según el material que forma la monocapa.

Sobre esta lámina actúan cuatro fuerzas en diferentes direcciones. En la **Figura 2.13** se muestra una ilustración de la balanza y las fuerzas implicadas. Hacia arriba, la lámina se ve sometida a la fuerza de tensión producida por el sensor de fuerza ( $F$ ) y al empuje producido por el líquido. Por otra parte, la tensión superficial del líquido y el peso de la lámina actúan en sentido opuesto.

Antes de iniciar la dispersión de las moléculas y posteriormente la compresión, se toma la medida neta del sensor de fuerza y ese valor corresponde a presión

superficial cero. Al dispersar las moléculas y comprimir la superficie, la única de las cuatro fuerzas que cambia es la tensión superficial del líquido.

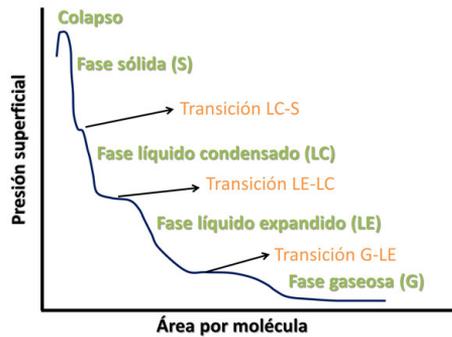


**Figura 2.13.** Ilustración de una fina lámina parcialmente sumergida en agua (balanza de Wilhelmy) y las fuerzas implicadas.

En la práctica es posible aplicar una serie de aproximaciones a la ecuación mostrada en la **Figura 2.13**, para simplificarla. Habitualmente la lámina es muy delgada, esto es,  $t \ll w$ , y el líquido la moja completamente ( $\theta \approx 0^\circ$  y, por tanto,  $\cos\theta \approx 1$ ). Si, además, se desprecia el cambio en el empuje, esto es, se considera que la altura sumergida de la lámina no cambia durante el experimento, el cambio en la fuerza de tensión ( $\Delta F$ ) en el sensor se puede expresar como:

$$\Delta F = 2w(\gamma - \gamma_o) = -2w(\gamma_o - \gamma) = -2w\pi \quad (\text{Ec.2.12})$$

Las curvas que representan el valor de la presión superficial con respecto al área en la superficie se conocen como isotermas presión superficial-área o, de manera abreviada, isotermas  $\pi$ -A. El modelo general más comúnmente aceptado para la interpretación de éstas se debe a Harkins<sup>54</sup>, que estableció una analogía entre la presión superficial y el área por molécula en sistemas bidimensionales (películas delgadas) y la presión y el volumen en sistemas tridimensionales. En la **Figura 2.14** se muestra un modelo general con las fases y transiciones posibles, empleando como sistema para explicar las interacciones una molécula de ácido graso. Hay que señalar que no siempre están presentes todas las fases y transiciones representadas en dicha figura y el aspecto y las fases observadas en una isoterma de compresión, junto con la estabilidad de la monocapa, dependen, entre otros factores experimentales, del pH de la subfase, la presencia de iones, la temperatura y la velocidad de compresión. Para eliminar la dependencia de los factores de la subfase, en el caso del agua ésta se utiliza ultrapura de calidad *Milli-Q*<sup>®</sup> recién obtenida antes de cada experimento, ya que la presencia de iones, materia orgánica y partículas en suspensión es controlada y muy baja (resistividad 18,2 MΩ·cm, TOC ≤ 5 ppb y contenido en partículas de tamaño superior a 0,22 μm inferior a 1 partícula por mL).



**Figura 2.14.** Isoterma  $\pi$ - $A$  genérica en la que se señalan todas las posibles fases y transiciones de fase que puede atravesar la película durante su compresión. El aspecto final de la isoterma depende de las condiciones experimentales y el sistema bajo estudio.

Cuando las barreras están completamente abiertas, el área por molécula disponible es muy grande en comparación con el tamaño molecular, por lo que éstas se disponen aleatoriamente sin interactuar de manera importante. Esta región, relativamente amplia en la isoterma, recibe el nombre de *fase gaseosa* (**Figura 2.14**, G) y la presión superficial se encuentra muy próxima a cero. A medida que se comprime la superficie, empiezan a aparecer fuerzas atractivas entre las moléculas y puede observarse un cambio de pendiente (*transición gas-líquido expandido*; **Figura 2.14**, G-LE) y un aumento de la presión superficial (*fase líquido expandido*; **Figura 2.14**, LE). La zona de transición correspondería al inicio de la condensación de la fase gas en un sistema tridimensional y la presión a la que se produce se conoce también, por analogía, como presión de vapor de la película. En la fase líquido expandido, las interacciones atractivas se producen entre las cadenas alifáticas, que se levantan parcialmente de la superficie acuosa pero todavía no alcanzan el orden ni la orientación que tendrían en una fase más condensada.

A áreas por molécula más bajas se produce una nueva transición (*transición líquido expandido-líquido condensado*; **Figura 2.14**, LE-LC) y se alcanza la *fase líquido condensado* (**Figura 2.14**, LC). En esta fase, las fuerzas intermoleculares son importantes y las moléculas adoptan una orientación preferencial y un ordenamiento de largo alcance. Al seguir disminuyendo el área en la superficie, tiene lugar un cambio de pendiente (**Figura 2.14**, LC-S) y un rápido incremento de la presión superficial. En esta fase, conocida como fase sólida (**Figura 2.14**, S), se produce un empaquetamiento muy compacto de las moléculas, debido a que la interacción entre ellas es muy fuerte por su proximidad, y la orientación queda completamente restringida. Dicha fase se caracteriza por una alta densidad molecular y una muy baja compresibilidad. Si se continúa disminuyendo el área por molécula, se produce el colapso de la monocapa, ya que no hay espacio suficiente en la superficie para que las moléculas se dispongan en forma de película monomolecular. El valor al que se produce este fenómeno se conoce como presión de colapso. A partir de este punto, puede tener lugar la formación de multicapas desordenadas e incluso la pérdida de material hacia la subfase acuosa, y la presión superficial disminuye en la mayoría de los casos.

De modo general, estas curvas permiten obtener información acerca de la organización e interacción entre las moléculas en la monocapa, así como comprobar la reproducibilidad del proceso de formación de la película en la interfase aire-agua. Además de la forma y fases presentes en la isoterma, es posible estimar el área que ocupa en promedio en ese estado una molécula en la superficie del agua, por extrapolación de la curva desde una fase condensada de la película. Asimismo, también se puede determinar la estabilidad relativa en unas condiciones definidas. Estos experimentos, conocidos como medidas de estabilidad, consisten en registrar la corrección de las barreras para mantener la película a una presión superficial constante. Representando y comparando el cambio relativo de área en función del tiempo, es posible comparar las estabildades relativas de la película en diferentes estados. Finalmente, también es posible calcular el valor de ciertas propiedades mecánicas de las películas como, por ejemplo, el módulo elástico.

Una vez descrito el aspecto general de una isoterma en base al modelo de Harkins, cabe incidir en el hecho de que la forma de una isoterma  $\pi$ - $A$ , además de depender de las condiciones experimentales, también se ve influida por el tipo de especie objeto de estudio, de manera que no siempre se observan todas las fases y transiciones detalladas anteriormente, las cuales corresponden a moléculas anfipáticas. En gran parte del estudio realizado en esta Tesis Doctoral se han utilizado partículas ya ensambladas de un tamaño de varias decenas de nanómetros, excediendo en 2 y 3 órdenes de magnitud el tamaño típico de las moléculas. En estos casos, la forma de la isoterma obedece típicamente al empaquetamiento de las partículas en una estructura compacta a distancias suficientemente pequeñas, sin llegar a apreciarse, por tanto, cambios de fase debidos a la interacción entre las unidades constituyentes de la película, como cuando se emplean moléculas. La compresión de la superficie tiene como efecto el acercamiento entre las partículas, que pueden formar primeramente pequeños dominios localizados que, posteriormente, terminen coalesciendo en una película compacta. Según el tamaño de los dominios formados inicialmente y su estabilidad, puede observarse un incremento lento inicial de la presión superficial, seguido de una subida más abrupta cuando se produce la fusión de estos dominios en una película que ocupa una mayor superficie; o bien un incremento monótono de la presión en el caso de que el ensamblado de la película se produzca rápidamente a partir de pequeños dominios. Finalmente, cuando la distancia entre las partículas es muy pequeña, se observa el colapso al igual que en el caso de las moléculas. Hay que señalar que, en el caso de no ser posible la formación de una estructura lo suficientemente compacta en la interfase aire-agua a partir de partículas, una de las estrategias seguidas consiste en el uso de sistemas binarios partícula + surfactante<sup>55-56</sup>, en los que el tensoactivo tiene como objeto actuar a modo de anclaje o pegamento entre las partículas gracias a la interacción que se produce entre los constituyentes.

Se utilizaron tres equipos diferentes para registrar las isotermas  $\pi$ - $A$ . En la **Tabla 2.1** se incluye una comparación de sus dimensiones y características.

**Tabla 2.1.** Dimensiones y principales características de los equipos empleados para el registro de las isotermas  $\pi$ -A.

	<b>NIMA 702BAM</b>	<b>KSV-NIMA KN2003</b>	<b>KSV-NIMA 2000-System 3</b>
<b>Área</b>	100 x 720 mm <sup>2</sup>	145 x 580 mm <sup>2</sup>	120 x 775 mm <sup>2</sup>
<b>Profundidad</b>	3 mm	4 mm (en la zona del pozo de transferencia 110 mm)	9 mm (en la zona del pozo de transferencia 90 mm)
<b>Barreras</b>	2	2	2
<b>Material de las barreras</b>	Teflón (hidrófobo)	Delrin (hidrófilo)	Delrin (hidrófilo)
<b>Medida de la tensión superficial</b>	Balanza de Wilhelmy (papel de filtro, 10 x 25 mm <sup>2</sup> )	Balanza de Wilhelmy (papel de filtro, 10 x 25 mm <sup>2</sup> )	Balanza de Wilhelmy (papel de filtro, 10 x 25 mm <sup>2</sup> )
<b>Brazo de transferencia (LB/LS)</b>	NO	SÍ	SÍ
<b>Acoplamiento de sistemas de medida</b>	SÍ. Reflexión UV-Vis, potencial superficial, miniBAM	NO	NO

Se empleó principalmente una cuba *NIMA 702BAM*, que permite el acoplamiento de otras técnicas complementarias de caracterización, como potencial superficial y microscopía de ángulo Brewster (**Secciones 3.2 y 3.3** de este capítulo), y en algunos casos también se utilizaron los equipos *KSV-NIMA KN2003* y *KSV-NIMA 2000-System 3*, ambos empleados también para la fabricación de películas LB/LS ya que disponen de brazo de transferencia (ver **Sección 4.1** en este capítulo). Los dos últimos tienen un mayor ratio de compresión, ya que tanto el área inicial como el área final son mayores que en la cuba *NIMA 702BAM*, y se emplearon en el caso de tener que dispersar grandes volúmenes. Asimismo, en estas dos cubas, el material de las barreras es hidrófilo (polímero Delrin). Clásicamente las barreras estaban fabricadas a partir de Teflón y, para evitar pérdida de material por debajo de las barreras (el menisco formado es convexo ya que el agua “no moja” el Teflón), era necesario dejar un nivel de agua alto. Esto, en caso de que la película de Langmuir sea muy rígida, produce un desbordamiento de la subfase antes de llegar al colapso, por lo que se diseñaron barreras hidrófilas, en las que el menisco de contacto es cóncavo, evitando así la pérdida de material y no siendo necesario utilizar niveles tan altos de agua.

### 3.2. Potencial superficial

Esta propiedad está relacionada con la distribución de grupos polares en la monocapa, por lo que ofrece información sobre modificaciones en la orientación de las moléculas por la detección de cambios en su momento dipolar.

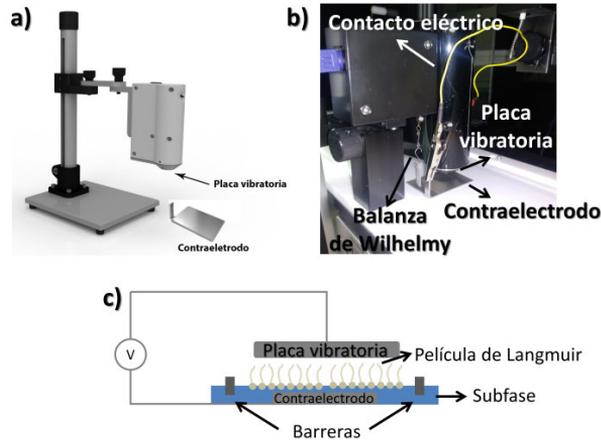
En el caso habitual de usar como subfase agua, la interfase con el aire está polarizada como consecuencia de la orientación espontánea de los dipolos de las moléculas de agua. Este potencial superficial se ve modificado por la presencia de una monocapa insoluble extendida sobre la superficie, debido a la modificación de los dipolos de las moléculas de agua por interacción con la monocapa, aparte de por la contribución de los dipolos eléctricos de las propias moléculas de la monocapa. El cambio inducido por la presencia de la película depende principalmente de la concentración de las moléculas en la monocapa, de la magnitud de los dipolos permanentes en la película y del potencial eléctrico que puedan inducir las moléculas en caso de estar cargadas eléctricamente.

Habitualmente, la medida de esta propiedad se realiza acoplando a la cuba de Langmuir un módulo que detecta los cambios en el potencial superficial mediante el método del condensador de placa vibratoria. Esta modularidad de la técnica permite el registro simultáneo de la isoterma  $\pi$ - $A$  y de los cambios del potencial en función del área disponible en la superficie (isoterma  $\Delta V$ - $A$ ). Esto posibilita obtener información acerca de la posible heterogeneidad de la monocapa, cambios de fase u orientación de las moléculas en la película o incluso alteraciones debidas a reacciones químicas, ya que esta técnica es más sensible a estos cambios que la medida de la presión superficial<sup>57-58</sup>.

La configuración del equipo empleado consiste en un electrodo metálico (electrodo inferior), que se coloca en el fondo de la cuba de Langmuir y se conecta eléctricamente al electrodo superior, situado en el módulo principal y que oscila a una frecuencia de aproximadamente 140 Hz, manteniendo una distancia aproximada de 5 mm entre ambos. En la **Figura 2.15a,b** se muestran una fotografía del equipo empleado y su disposición en la cuba de Langmuir. En esta configuración, se forma un condensador eléctrico (ver diagrama del circuito en **Figura 2.15c**) y la oscilación alterna del electrodo superior genera una corriente alterna. Esta corriente se contrarresta mediante un circuito eléctrico de retroalimentación, para tomar como referencia el potencial superficial de la subfase limpia como cero. Una vez dispersadas las moléculas y durante la compresión de la superficie, se producen cambios en el potencial superficial como consecuencia de la presencia de la monocapa y los cambios que las moléculas en ella presentes puedan sufrir.

Se utilizó un módulo *KSV-NIMA SPOT*, dotado de un electrodo vibrante de platino, y una lámina de acero inoxidable de dimensiones 5 x 3,2 cm y un espesor de 2 mm. Este módulo se acopló a la cuba *NIMA BAM702*, permitiendo el registro

simultáneo de los cambios del potencial y presión superficial en función del área por molécula disponible en la superficie.



**Figura 2.15.** a) Detalle del módulo principal y del contraelectrodo del circuito. b) Fotografía del equipo de potencial superficial dispuesto en la cuba de Langmuir. El circuito eléctrico se cierra con ayuda de un cable y el montaje se coloca cerca de la balanza de Wilhelmy para que las lecturas sean complementarias a las de la presión superficial. c) Esquema detallando el montaje mostrado en b).

### 3.3. Microscopía de ángulo Brewster (BAM)

Esta técnica no invasiva de caracterización fue diseñada y utilizada por primera vez en 1991 por Hönig y Möbius para la visualización de monocapas de Langmuir con resolución micrométrica<sup>59</sup>.

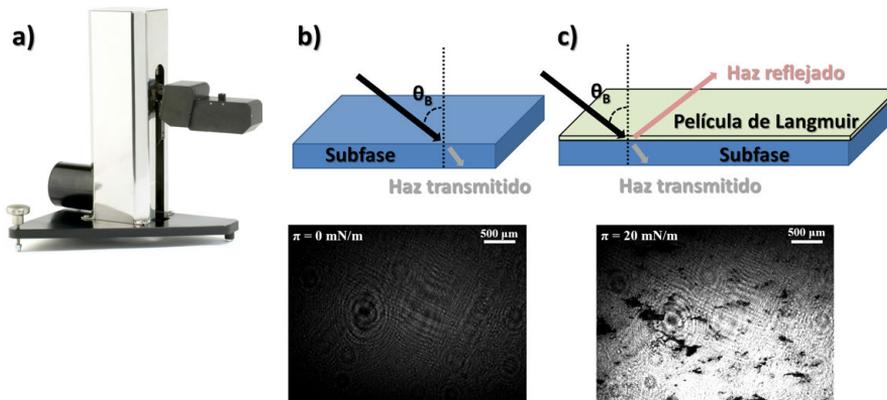
El fundamento de este método se basa en la incidencia de un haz de luz bajo la condición de Brewster: al hacer incidir un haz de luz p-polarizada (el campo eléctrico se encuentra polarizado en un plano paralelo a la superficie de incidencia) con un cierto ángulo en la interfase de separación entre dos medios con índices de refracción  $n_1$  y  $n_2$ , toda la luz es transmitida y no hay componente reflejada. El ángulo de Brewster ( $\theta_B$ ) se puede deducir a partir de la ley de Snell y viene determinado por la relación de los índices de refracción de los dos medios en contacto:

$$\tan \theta_B = \frac{n_2}{n_1} \quad (\text{Ec.2.13})$$

donde  $n_1$  corresponde al índice de refracción del medio por el que se propaga el haz incidente (generalmente aire) y  $n_2$  es el índice de refracción del medio sobre el que incide el haz (la subfase). Este ángulo tiene un valor de  $53,1^\circ$  para la interfase aire-agua a  $20^\circ\text{C}$ .

Al depositar una película sobre la superficie del agua, el haz de radiación incide sobre la interfase aire-monocapa. El índice de refracción de la monocapa es distinto al del agua pura, por lo que el ángulo de Brewster se modifica. Sin embargo, el ángulo de incidencia de la radiación permanece invariante, por lo que la condición de Brewster deja de cumplirse y aparece una componente reflejada, que es recogida por un detector. Asimismo, en el fondo de la cuba se coloca un cristal negro de cuarzo (trampa óptica) para evitar que el haz transmitido llegue a la óptica, absorbiendo esta radiación y reflejando parte de ella fuera del campo de incidencia del detector.

En esta técnica se forman imágenes de contraste en escala de grises. Cuando el haz incide sobre agua pura o agua sin recubrir por la monocapa, la imagen se observa negra ya que no hay componente reflejada (**Figura 2.16b**). Cuando la radiación incide sobre una zona cubierta con monocapa o dominios de la película, esta zona se observa con un color blanco ya que hay componente reflejada (**Figura 2.16c**).



**Figura 2.16.** a) Imagen del equipo utilizado en esta Tesis (KSV-NIMA *microBAM*). b) Incidencia del haz láser sobre la superficie del agua limpia y con ángulo de incidencia igual al ángulo Brewster, generándose sólo una componente transmitida. La imagen aparece como un fondo negro porque no se recibe señal en el detector (no hay rayo reflejado). c) Incidencia del haz láser sobre una monocapa de Langmuir con un ángulo de incidencia igual al ángulo de Brewster de la subfase, produciéndose componentes transmitida y reflejada. La imagen en escala de grises generada a partir de la señal reflejada muestra la capa (tonos blancos) sobre la superficie de la subfase (tonos negros).

Mediante esta microscopía se puede seguir *in situ* la formación de la película de Langmuir. Gracias a esta visualización directa, se pueden distinguir las distintas fases de la película y su homogeneidad, así como observar la presencia de dominios durante la compresión. De manera cualitativa, es posible diferenciar agregados de gran tamaño, así como el colapso de la película, ya que las zonas más altas aparecen con un mayor brillo en la imagen.

El equipo que se empleó fue un *microBAM* de la casa comercial KSV-NIMA (**Figura 2.16a**) equipado con un láser rojo de 50 mW y una longitud de onda de 659 nm. El ángulo de incidencia fijo es de  $53,1^\circ$  y el módulo incorpora dos tornillos de

ajuste y un nivel de burbuja para poder colocar la óptica en un plano paralelo a la superficie del agua. El detector es una cámara CCD con un campo de visión de 3600 x 4000  $\mu\text{m}^2$  y una resolución de 640 x 480 píxeles, conectada a un ordenador mediante un puerto USB. La resolución espacial del equipo en la superficie del agua es de 6  $\mu\text{m}$  por píxel. Como trampa de luz se utilizó un cristal negro de cuarzo con unas dimensiones de 40 x 30 x 4 mm.

### **3.4. Difracción y dispersión de rayos X en incidencia rasante (GIXRD, GISAXS). Fluorescencia de emisión de rayos X por reflexión total (TXRF). Radiación de sincrotrón**

La caracterización de películas delgadas mediante difracción de rayos X empleando la geometría de Bragg-Brentano conduce a señales débiles de la muestra y una gran contribución del sustrato, debido a que el haz incidente penetra bastante en la muestra. Asimismo, en dicha geometría, al cambiar el ángulo del haz incidente, se modifica la penetración del haz en la muestra. Para solventar esta cuestión, se utiliza la denominada configuración de haz paralelo, en la que se usa un ángulo fijo de incidencia de la radiación y el detector se mueve para barrer diferentes ángulos. Este barrido puede realizarse rotando horizontalmente en torno a la normal al plano de la muestra (difracción dentro del plano) o bien rotando verticalmente el detector respecto de la muestra (difracción fuera del plano).

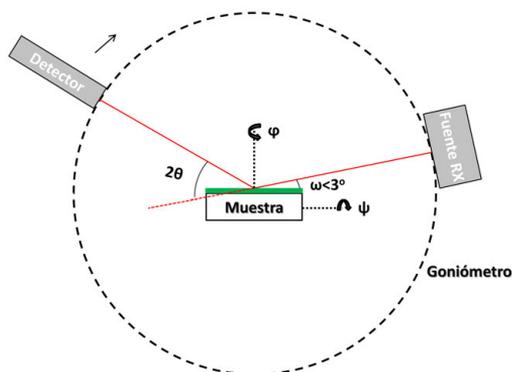
Esta técnica fue desarrollada a partir del trabajo de Marra *et al.*<sup>60</sup>. Utilizando un ángulo de incidencia fijo muy pequeño ( $\omega$ , típicamente menor de  $1^\circ$ ) e inferior al ángulo crítico\* respecto a la superficie del sustrato (ángulo por debajo del cual se observa reflexión interna total), se logra que el haz incidente forme una onda evanescente paralela a la superficie al incidir sobre el sustrato, la cual tiene una penetración mínima. Asimismo, la penetración del haz no cambia con el barrido del detector en  $2\theta$  porque el haz incidente se mantiene constantemente a un valor  $\omega$  respecto de la muestra. Este fenómeno de onda evanescente con una pequeña penetración en el sustrato explica la alta sensibilidad superficial obtenida en comparación con la difracción clásica. En la **Figura 2.17** se resume este concepto de difracción de rayos X. Hay que señalar que también es posible realizar difracción de rayos X en incidencia rasante (GIXRD) utilizando un ángulo de incidencia superior al ángulo crítico en el caso de que éste sea muy pequeño, aunque la señal no se vea aumentada por el efecto de onda evanescente, ya que el haz igualmente maximiza su recorrido dentro de la película delgada y minimiza la penetración en el sustrato.

---

\* El ángulo crítico se suele expresar en relación a la normal a la superficie de incidencia. Aquí, por cuestiones de simplicidad, se referenciará en relación al ángulo formado entre el haz incidente y la superficie sobre la que incide.

Con el auge de la Nanociencia, otras técnicas basadas en la interacción de los rayos X con la materia han visto incrementado su uso. La distribución de partículas o dominios de escala nanométrica sobre una superficie también produce un patrón de dispersión que puede otorgar información sobre las interacciones laterales existentes y la heterogeneidad del posible ordenamiento no cristalino. Esta técnica se conoce como dispersión de rayos X en incidencia rasante (GISAXS) y fue introducida por primera vez en 1898 por Levine y Cohen<sup>61</sup>. La configuración global del equipo es idéntica a la de GIXRD mostrada en la **Figura 2.17**.

Sin embargo, una de las principales limitaciones a la hora de analizar materia a nivel nanométrico con estas dos técnicas, es la baja señal obtenida y la necesidad de utilizar rayos X de mayor energía (correspondientes a longitudes de onda de unos pocos nanómetros). Esto encuentra su solución en el uso de radiación de sincrotrón. Dicha radiación es de especial utilidad e interés, ya que presenta un alto flujo de energía por unidad de tiempo y unidad de ángulo sólido y una alta colimación, constituye un espectro continuo desde el infrarrojo hasta rayos X de alta energía y es posible controlar la polarización de la radiación.

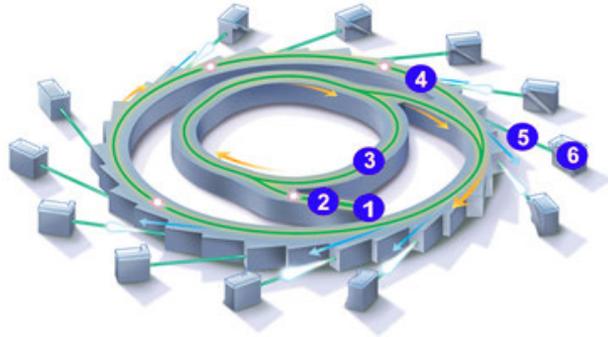


**Figura 2.17.** Esquema de la configuración GIXRD. Por simplicidad se han omitido los elementos ópticos, como rendijas y espejos. Se incluyen también los ejes de rotación  $\psi$  y  $\phi$  que son modificados para inclinar la muestra en el caso de estudios texturales y de estrés residual.

Un sincrotrón es un acelerador cíclico de partículas que aprovecha la emisión de energía por parte de partículas cargadas aceleradas. La primera descripción de un sincrotrón data de 1947<sup>62</sup> aunque su origen se inspira en los ciclotrones, que fueron los primeros aceleradores de partículas y cuyos primeros ejemplos se remontan a la década de 1930<sup>63</sup>. La aceleración de electrones hasta velocidades relativistas produce emisión de rayos X de alta energía que alcanzan valores de GeV, lo que se conoce como radiación de sincrotrón.

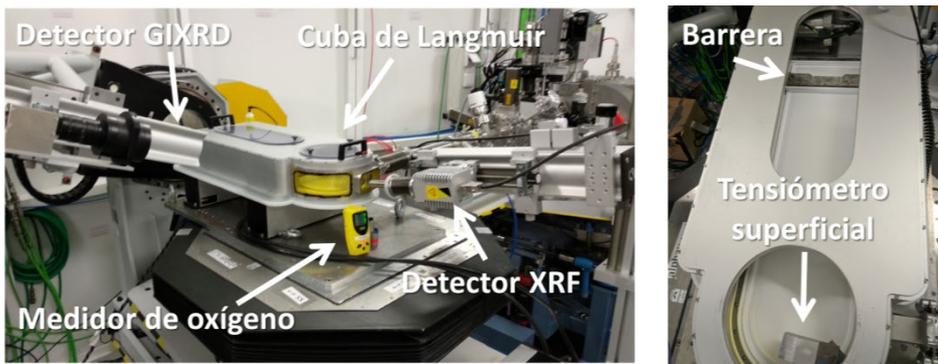
Las partes principales de un sincrotrón moderno se ilustran en la **Figura 2.18**. En primer lugar, se generan electrones en una fuente y son acelerados a velocidades relativistas en un acelerador lineal, alcanzando energías en el rango de los MeV. Estos electrones se transfieren a un anillo circular, donde son acelerados por medio de

potentes imanes hasta lograr energías de unos pocos GeV y, posteriormente, inyectados en un anillo de almacenamiento, desde donde se hacen llegar a las distintas líneas de la instalación, que aparecen como tangentes a este anillo. Cada línea tiene diferentes sistemas y ópticas para conseguir radiación optimizada para una aplicación en concreto, según su polarización, intensidad y distribución espectral, entre otros parámetros.



**Figura 2.18.** Ilustración de un sincrotrón moderno de tercera generación con sus principales elementos: 1) fuente de electrones, 2) acelerador lineal, 3) anillo circular de aceleración (*boosting ring*), 4) anillo de almacenamiento (*storage ring*), 5) salida a una línea específica y adecuación de la radiación (energía, polarización...) y 6) estación final de medida en la línea. Imagen adaptada de la referencia (64).

En el marco de esta Tesis se han realizado dos estancias cortas en el sincrotrón nacional francés (SOLEIL). En concreto se ha trabajado en la línea *SIRIUS*, dedicada al estudio de películas delgadas y nanoestructuras principalmente, gracias a su rango de energías de 1,4 a 12 keV.<sup>65</sup> Esta línea está equipada con una cuba de Langmuir y permite estudiar difracción y dispersión de rayos X en incidencia rasante, así como fluorescencia de rayos X (**Figura 2.19**). De este modo, es posible comprobar *in situ* posibles cambios de organización en las películas de Langmuir, así como cambios en la cristalinidad de las partículas o procesos cinéticos de intercambio de disolventes en la interfase aire-agua.



**Figura 2.19.** Imagen del montaje experimental en la línea *SIRIUS* (Sincrotrón SOLEIL) para medidas GIXRD/XRF sobre películas de Langmuir (izquierda). Se incluye a la derecha una vista detalle cenital sobre la cuba de Langmuir.

Los experimentos en la línea se llevaron a cabo con un haz de rayos X de energía de 8 keV (longitud de onda de 0,155 nm) y polarización lineal horizontal. El tamaño horizontal del haz fue de 0,5 mm y el vertical 0,1 mm. Asimismo, antes de cada experimento, la cuba de Langmuir –contenida en un recipiente estanco a gases– es purgada con He para minimizar la evaporación del nivel del agua y para disminuir la concentración de oxígeno lo máximo posible, minimizando así la dispersión de la radiación por esta especie. El control del instrumento, así como el registro de datos se hacen a través de un programa escrito en lenguaje Python.

## **4. Fabricación y caracterización de películas Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer sobre soportes**

### **4.1. Películas Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer**

La posibilidad de transferir películas de Langmuir desde la interfase aire-líquido sobre un soporte sólido dispuesto de manera perpendicular a la superficie del líquido fue descrita por primera vez en 1935 por Katherine Blodgett, bajo la supervisión de Langmuir, quien propuso un procedimiento de transferencia secuencial de monocapas<sup>66</sup>. En este punto es importante remarcar que, aunque se conoce comúnmente a todo el método como técnica de Langmuir-Blodgett, o técnica LB, las películas sobre la superficie del agua se denominan películas de Langmuir mientras que el término películas de Langmuir-Blodgett (o películas LB) se reserva para las películas de Langmuir transferidas sobre un sustrato perpendicular a la superficie.

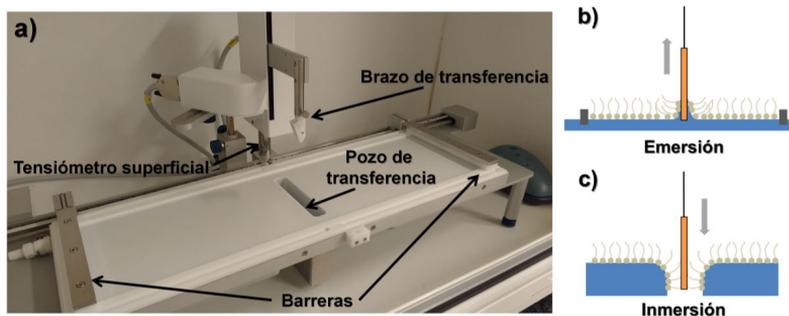
La transferencia de las monocapas desde la superficie del agua sobre un soporte adecuado permite no sólo realizar una caracterización complementaria de la estructura, sino también preparar diferentes estructuras y dispositivos funcionales. En la literatura hay numerosos ejemplos de utilización de la técnica LB, entre los que se pueden señalar recubrimientos hidrófobos<sup>46,67</sup>, catálisis<sup>68-69</sup>, sensores químicos<sup>70-72</sup>, membranas para separación de gases<sup>73-74</sup> y dispositivos electrónicos<sup>75-77</sup>, entre otras aplicaciones. Las principales ventajas de la técnica LB frente a otros métodos de fabricación de películas ultradelgadas incluyen un control preciso sobre el espesor de las capas (determinado por el número de ciclos de transferencia) y una disposición homogénea de las capas, así como la posibilidad de fabricar estructuras multicapa intercalando diferentes materiales, propiedades estas últimas dos determinadas en función de las secuencias de transferencia empleadas.

Antes de la preparación de películas LB, es necesario realizar una caracterización completa de las películas en la interfase aire-agua para encontrar las condiciones óptimas de presión superficial o área por molécula. Esta transferencia se realiza generalmente a una presión superficial en la que la película se encuentra en fase sólido o líquido condensado, en las cuales el empaquetamiento es compacto y hay un alto grado de ordenación. Estas condiciones de transferencia, en todo caso, deben

corresponder a áreas moleculares mayores y presiones superficiales menores<sup>†</sup> que las del colapso de la monocapa, para evitar la formación de agregados y estructuras multicapa desordenadas. De manera general, se trabaja en un rango de presiones que cumplan las condiciones descritas puesto que es necesario optimizar también otros parámetros para cada tipo de sustrato, ya que la naturaleza del soporte puede influir en el proceso de transferencia.

Una vez fabricada la película de Langmuir en la interfase aire-agua a la presión o área por molécula deseada, la transferencia se produce por medio del desplazamiento a través de la interfase aire-agua de un sustrato soportado sobre un brazo mecánico y dispuesto de manera perpendicular a la superficie del agua (**Figura 2.20a**). Este desplazamiento puede ser por inmersión del sustrato o bien por emersión del soporte, inicialmente sumergido, y la velocidad de transferencia suele ser de unos pocos milímetros por minuto, con el fin de evitar romper o modificar el ordenamiento molecular de la película de Langmuir. Asimismo, el software del equipo controla la posición de las barreras en todo momento para mantener el valor de la presión superficial constante durante el proceso.

El uso de una u otra dirección de transferencia depende de la naturaleza del sustrato y de la monocapa, así como del tipo de interacción que se produzca entre ellos. De manera general, la transferencia arriba-abajo es adecuada en aquellos casos en los que las fuerzas de interacción sustrato-moléculas son hidrófobas (**Figura 2.20c**), ya que el menisco de agua sobre el sustrato es convexo, mientras que en la transferencia abajo-arriba el menisco cóncavo favorece las interacciones hidrófilas (**Figura 2.20b**). No obstante, la dirección óptima de transferencia debe ser comprobada experimentalmente, sobre todo cuando se utilizan materiales sin una clara distinción de parte hidrófila/hidrófoba en su estructura, como es el caso de los MOF y MOP.



**Figura 2.20.** a) Fotografía de uno de los equipos usados en la fabricación de películas LB/LS (*KSV-NIMA KN2003*), junto con sus principales elementos. b) Ilustración del menisco cóncavo formado entre el sustrato y la superficie acuosa durante la emersión de un sustrato hidrófilo. c) Ilustración del menisco convexo durante la inmersión de un sustrato hidrófobo. Para mayor claridad, en esta imagen se muestra en detalle sólo la zona en la que ocurre la transferencia, omitiendo el resto de elementos.

<sup>†</sup> En todo caso, las presiones superficiales menores a la presión de colapso deben corresponder también a áreas por molécula a las que la película no ha colapsado, ya que, después del colapso, la presión superficial generalmente disminuye.

Para cuantificar la transferencia de la película LB se define un parámetro conocido como ratio de transferencia ( $\tau$ ), que relaciona el área ocupada por la película en la superficie del agua ( $A_L$ ) y el área de sustrato recubierta ( $A_S$ ):

$$\tau = \frac{A_L}{A_S} \quad (\text{Ec.2.14})$$

El valor del área ocupada por la película en la interfase aire-agua se calcula por medio de la diferencia de los valores del área entre las barreras antes y después de la transferencia, y el área de sustrato recubierta se calcula a partir de las dimensiones del mismo y la extensión total que se introduce o retira a través de la superficie. Un valor de  $\tau$  de 1 indica que la transferencia es totalmente cuantitativa y se mantiene el ordenamiento de la película de Langmuir. Un ratio inferior a 1 indicaría que hay pérdida de material durante la transferencia o bien una reordenación de la película, y un valor mayor que la unidad puede ser representativo de la transferencia de estructuras multicapa y/o agregados, o bien una compactación de la película durante la transferencia. Es importante señalar que el ratio de transferencia se puede ver influido también por la estabilidad de la película, ya que en el caso de una película con una estabilidad limitada, el valor de  $A_L$  determinado incluye no sólo la transferencia de material, sino también la contribución de la reducción de área debida a la inestabilidad.

En algunas ocasiones, la orientación perpendicular del sustrato no favorece el proceso de transferencia LB, conduciendo a reordenamientos en la película, o bien el tipo de sustrato empleado no es apto para ser sumergido en el agua. Ejemplos de este último caso incluirían soportes no rígidos que se comban al ser mojados, así como aquellos que son permeables al agua. En estos casos es posible otro método de transferencia, en el que el sustrato se dispone fuera del agua y de manera paralela a la superficie. Esta técnica, conocida como Langmuir-Schaefer, fue concebida en 1938 por Irving Langmuir y Vincent Schaefer como una modificación de la técnica LB<sup>78</sup>. La transferencia LS se produce aproximando el sustrato lentamente hacia la superficie (Figura 2.21, izquierda) hasta que se produce el contacto (Figura 2.21, en medio), momento en que el sustrato es retirado (Figura 2.21, derecha). Por tanto, en este tipo de transferencia, las moléculas interactúan directamente con el sólido, sin necesidad de sumergirlo en la subfase.

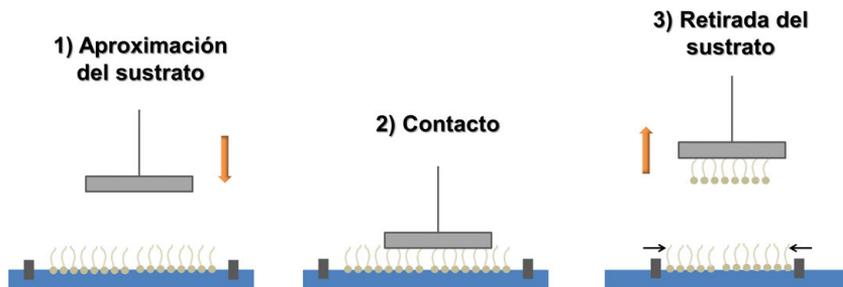


Figura 2.21. Etapas en la transferencia de películas mediante LS: 1) Aproximación lenta del sustrato hacia la superficie del agua, 2) contacto del sustrato con la monocapa y 3) retirada del sustrato.

En este procedimiento, es necesario optimizar las velocidades de contacto y retirada, aunque generalmente se utilizan velocidades muy lentas para la aproximación y más rápidas para la retirada. La sujeción del sustrato en el brazo de transferencia puede ser llevada a cabo mediante un sistema de bajo vacío o bien con algún sencillo montaje casero. Asimismo, entre cada transferencia, se seca la superficie del sustrato, para eliminar el agua que queda remanente en el mismo. Para ello se emplea una corriente de nitrógeno seco durante aproximadamente 30 segundos.

Finalmente, también es posible realizar una transferencia horizontal disponiendo el sustrato en el interior del agua, método que se conoce como Langmuir-Schaefer inverso (o de manera abreviada RLS, del inglés *Reverse Langmuir-Schaefer*). Este tipo de transferencia es una combinación de las técnicas LS (el sustrato se dispone de manera paralela a la superficie) y LB (la transferencia se produce por la retirada del sustrato a través de la superficie acuosa), y funciona bien con sustratos permeables al agua, aunque puede también realizarse con soportes no porosos. En este método es necesario el diseño de un soporte específico para poder disponer el sustrato en el interior de la subfase.

La preparación de películas RLS se llevó a cabo empleando un accesorio de plástico de construcción propia, en el que los sustratos son sujetados por medio de una fina tira de Parafilm. Las transferencias se realizaron a velocidades de 1 mm/min. Para la preparación de películas LB/LS se emplearon dos equipos de la casa comercial KSV-NIMA (actualmente Biolin-Scientific): *KSV-NIMA 2000-System 3* y *KSV-NIMA KN2003*. Las características principales de estos equipos se han descrito previamente en la **Tabla 2.1**. Para la preparación de películas LS se empleó un accesorio de la misma casa comercial (modelo *KSV KN-0006*) dotado de una pequeña ventosa y conectado a una pequeña bomba de succión. De manera general, la aproximación del sustrato hacia la superficie se realizó a una velocidad vertical de 1 mm/min y la retirada tras el contacto a 10 mm/min.

#### **4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

El fundamento de aplicación de esta técnica se ha presentado en la **Sección 2.7** de este capítulo. Su aplicación a películas LB/LS permite comprobar la calidad de los depósitos (p. ej.: presencia de defectos y agregados), el espesor (inspección bajo ángulo o en sección transversal), así como estimar cualitativamente su composición (empleando EDS o BSE). El detector de electrones secundarios ofrece imágenes de la morfología de la superficie más rápidas en comparación con la técnica de microscopía de fuerza atómica (**Sección 4.4** de este capítulo) en el caso de películas formadas por nanopartículas de tamaños mayores a, aproximadamente, 30 nm.

La mayor parte de los estudios de microscopía electrónica de barrido sobre películas transferidas se realizaron en el mismo equipo empleado para el análisis de

muestras *drop-cast* (*FEI Inspect F50*) y bajo idénticas condiciones (10 kV, spot 2,5 y recubrimiento con Pt).

Los estudios realizados en KAUST sobre sensores capacitivos basados en electrodos interdigitados, se llevaron a cabo en un FE-SEM *Zeiss Merlin* operado a 5 kV y con una corriente de 120 pA. La distancia de trabajo se mantuvo a 4,5 mm. Las muestras fueron recubiertas con una capa de Ir de 5 nm de espesor para hacerlas conductoras.

Finalmente, es posible acoplar la microscopía electrónica de barrido con un cañón de iones focalizado, técnica que se conoce como FIB-SEM. El impacto de los iones sobre la superficie de la muestra produce un desgaste, que puede ser aprovechado para obtener pequeñas secciones de la muestra, conocidas como lamelas. Éstas pueden ser extraídas de la muestra con ayuda de una sonda presente en el interior de la cámara de medida, y posteriormente adelgazadas *in situ* con el mismo cañón de iones para adecuar el espesor para su uso, por ejemplo, en microscopía electrónica de transmisión.

### **4.3. Espectroscopias ultravioleta-visible e infrarrojo (FTIR)**

Los fundamentos de estas dos técnicas se han explicado previamente en las **Secciones 2.4** y **2.5** de este capítulo. La espectroscopia FTIR se puede emplear sobre películas LB/LS, por ejemplo, para comprobar la transferencia efectiva de dos compuestos en películas mixtas, si uno de ellos no presenta absorción UV-Vis o bien ésta es débil o se solapa con la del otro compuesto. No obstante, esto también dependerá de la estructura de los dos compuestos y de la intensidad de sus bandas de absorción. Para el análisis de las películas delgadas, se empleó el mismo equipo que para los estudios sobre el material en polvo: *Perkin Elmer Spectrum 100*.

Por otra parte, la espectroscopia UV-Vis resulta de gran utilidad para cuantificar la transferencia de multicapas LB/LS, debido a la dependencia lineal de la absorbancia con la concentración (Ley de Lambert-Beer, **Ec.2.3**). De esta manera, es posible comparar la eficiencia de la transferencia de cada capa, ya que el ratio de transferencia obtenido directamente de los valores de corrección de área de la cuba de Langmuir se ve influido también por la estabilidad de la película durante el proceso de transferencia. Se utilizó el mismo equipo con el que se llevaron a cabo los estudios en disolución: *Varian Cary 50*. También es posible comprobar posibles modificaciones en la estructura de los materiales depositados, así como variaciones debido a su interacción con el sustrato, que se vean reflejados en un cambio en la estructura electrónica. A efectos prácticos, los valores de absorbancia registrados a partir de películas LB se presentarán divididos entre dos para tener en cuenta que la transferencia se produce por las dos caras del sustrato y representar así la absorción de una monocapa.

Finalmente, esta técnica permite también estimar el ángulo de inclinación de las moléculas en la película a partir de la medida de la absorbancia en disolución/suspensión y en la película LB/LS, a partir de un modelo teórico<sup>79-80</sup>.

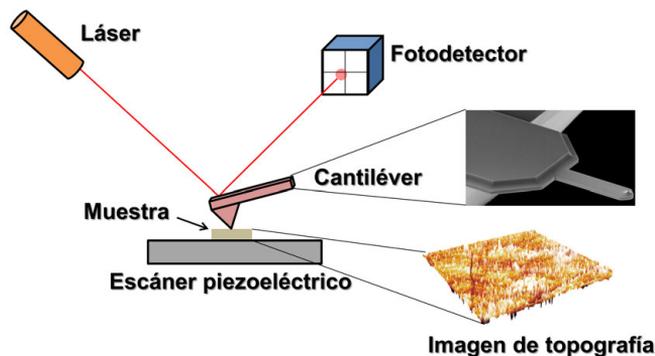
#### 4.4. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM) forma parte del grupo de técnicas conocidas como microscopías de sonda local, que permiten obtener imágenes de una muestra a partir del barrido de su superficie con una sonda física, típicamente conocida como punta. Este grupo de microscopías nació con la invención de la microscopía de efecto túnel en 1981 por Binnig y Rohrer<sup>81</sup>.

El punto fuerte de las microscopías de sonda local es que proporciona un mapa de alturas de la muestra, a diferencia de los microscopios ópticos o electrónicos, en los que se obtiene una proyección bidimensional de la superficie de la muestra. En el caso del AFM, entre otras ventajas, se puede resaltar que la preparación de la muestra es nula o muy breve en muchos casos, y no hay ningún requerimiento en cuanto a conducción eléctrica, como en el caso del SEM y TEM. Asimismo, en comparación con estas dos microscopías, el escaneo puede realizarse en condiciones ambientales, sin necesidad de vacío o calentamiento, y el coste promedio de operación es pequeño.

Las desventajas de esta técnica son la velocidad de escaneo (más lenta que en el caso del SEM, requiriendo varios minutos), el tamaño máximo de la imagen (típicamente no pueden obtenerse imágenes de áreas superiores a  $100 \times 100 \mu\text{m}$ , frente a los varios milímetros cuadrados en el caso del SEM) y la profundidad de campo (unas  $100 \mu\text{m}$  frente a  $\approx 1 \text{ mm}$  en el SEM).

Los principales componentes de un AFM son tres: la plataforma principal, los equipos de control electrónico y el ordenador. En la **Figura 2.22** se ilustran de manera esquemática las partes de la plataforma principal.



**Figura 2.22.** Esquema general de las partes básicas de un equipo AFM. Se incluye un detalle de la punta de cantiléver obtenido por microscopía electrónica de barrido.

La plataforma principal contiene básicamente un escáner sobre el que se coloca la muestra, la sonda que sensa la muestra y un transductor de fuerza que detecta los cambios inducidos en la sonda o punta durante el escaneo (p. ej.: deflexión, flexión lateral, etc.). A su vez, la punta está incorporada sobre un soporte adecuado. Para ello, típicamente están diseñadas de manera que son soportadas sobre un chip, más fácil de colocar en el soporte del equipo. Estos chips suelen tener un tamaño de aproximadamente  $3,5 \times 1,6$  mm y un espesor de 0,5 mm, de manera que puedan ser acoplados en distintos equipos. En uno de los extremos del chip se encuentra la palanca o *cantilever*<sup>‡</sup>, con una forma típicamente alargada y rectangular y unas dimensiones de 50-300  $\mu\text{m}$  de largo, 20-60  $\mu\text{m}$  de ancho y 0,2-1  $\mu\text{m}$  de espesor. Normalmente el material del que están fabricados es Si o  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . En aplicaciones concretas puede haber más de un cantiléver presente en el chip o éste puede tener una forma o dimensiones distintas y estar fabricado con otros materiales. Al final del *cantilever*, en la cara anterior, se encuentra una punta afilada, que es la que interacciona con la muestra, y cuyo radio final (la parte más cercana a la muestra) es de unos pocos nanómetros. En el detalle de la **Figura 2.22** se muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido de una punta de AFM.

Como ya se ha indicado, la punta del AFM sondea la muestra, para lo cual debe desplazarse a lo largo y ancho de la misma (ejes  $X$  e  $Y$ ). Dos configuraciones son posible para este propósito: la punta queda fija y la muestra es desplazada por el escáner, o bien la muestra permanece fija y la punta se mueve en torno a ella. En ambos casos, el movimiento es controlado mediante transductores o escáneres piezoeléctricos, los cuales se desplazan al ser sometidos a una diferencia de potencial. Además, normalmente los equipos constan de un sistema óptico (cámara) para poder posicionar la muestra en el punto deseado, siendo desplazada mediante un escáner mecánico en los ejes  $X$ - $Y$ .

El sistema de transducción de fuerza típicamente se basa en el cambio del reflejo de un láser en el extremo de la cara posterior del cantiléver (recubierto con una capa de material reflectante) sobre un fotodiodo dividido en cuatro cuadrantes (ver **Figura 2.22**). Según la deflexión de la punta, que viene determinada por el tipo de interacción con la muestra, el láser es reflejado en distinta posición y esto es detectado en el fotodiodo. Las fuerzas involucradas están en el rango de entre  $10^{-9}$  y  $10^{-12}$  N y las contribuciones más importantes son fuerzas de van der Waals y de Coulomb. Otras fuerzas con menor contribución incluyen las capilares y las laterales de fricción.

Posteriormente, la señal detectada en el fotodiodo es convertida por el sistema para mostrarla en el ordenador de una manera interpretable (p. ej.: mapa de alturas).

---

<sup>‡</sup> Aunque *cantilever* y punta son dos partes bien diferenciadas en una sonda de AFM, habitualmente se utilizan de manera equivalente ambos términos. En esta Tesis se emplearán de manera indistinta ambos términos para hacer referencia a la palanca que contiene la terminación afilada con la que se sondan las muestras.

Asimismo, la electrónica del equipo se ocupa de mantener constantemente un valor de fuerza determinado (conocido como *setpoint*), para lo cual compara la señal con el *setpoint* y acciona el piezoeléctrico en el eje *Z* para modificar la distancia punta-muestra.

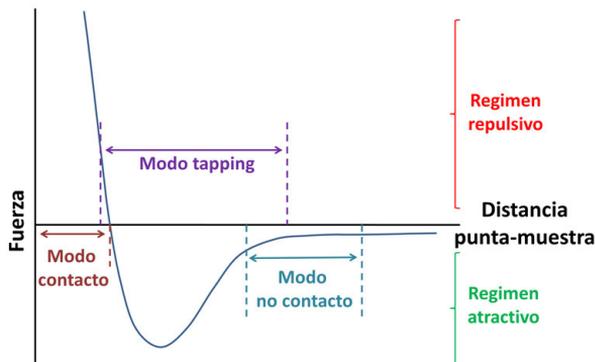
El sondeo de la muestra puede ser realizado de varias formas, que en el argot de la técnica se conocen como modos de operación. Básicamente se pueden distinguir tres: contacto, contacto intermitente (conocido habitualmente como *tapping mode*) y no contacto. La principal diferencia entre estos modos es la distancia punta-muestra, lo cual se traduce en las distintas fuerzas de interacción involucradas. En la **Figura 2.23** se resume el rango de operación en estos tres modos.

En el modo de contacto, la punta está muy cercana a la muestra (distancia inferior a 0,5 nm). Las fuerzas involucradas en este rango son repulsivas y tienen valores en torno a  $10^{-9}$  N. Se mantiene una fuerza o deflexión constante sobre la punta, de manera que la altura de la misma (o del sustrato) se va modificando en función de la fuerza en cada punto. A modo orientativo, la fuerza ejercida sobre la punta puede ser estimada mediante la ley de Hooke<sup>82</sup>, a partir de su deflexión:

$$F = -kz \tag{Ec.2.15}$$

donde *k* es la constante elástica del cantiléver y *z* el desplazamiento vertical o deflexión del cantiléver.

Este modo permite escaneos rápidos y es apropiado para muestras rugosas, pero el contacto con la muestra puede dañarla si ésta no es rígida.



**Figura 2.23.** Curva de fuerza en función de la distancia punta-muestra. Se indican los rangos de operación de los modos de AFM contacto, no contacto y *tapping*.

Por otra parte, en el modo de contacto intermitente o *tapping*, la punta es oscilada a su frecuencia natural de resonancia mediante un actuador y la amplitud de oscilación está en el rango 20-100 nm, siendo la distancia punta-muestra en la posición más cercana durante la oscilación de entre 0,5 y 2 nm. Este movimiento oscilatorio (frecuencias entre 50 y 500 kHz) es responsable de que la punta atraviese los

regímenes de fuerza atractiva y repulsiva alternativamente, pasando a través de la zona de no contacto. En este modo, la punta sondea más suavemente la superficie de la muestra durante el escaneo. Además, el movimiento oscilatorio previene que la punta quede pegada a la muestra, de manera que no daña muestras delicadas, siendo la configuración más apropiada para sistemas biológicos. Asimismo, debido al movimiento vertical de oscilación, elimina en gran parte la contribución de fuerzas laterales. La principal desventaja es que se requieren velocidades de escaneo más lentas respecto al modo de contacto.

Debido a la interacción de la punta con la muestra, se producen cambios en la amplitud de oscilación de la misma, por lo que el sistema de retroalimentación utiliza estos cambios para ajustar la distancia punta-muestra y mantener la amplitud en el valor consigna (es decir, una fuerza constante). Asimismo, también se suele registrar el cambio en la señal de fase (desplazamiento), que depende, entre otros factores, de la naturaleza de la muestra, la cual influye en la interacción punta-muestra.

Finalmente, en el modo de no contacto, la punta está a una distancia de entre 5 y 15 nm de la muestra y también es oscilada a su frecuencia de resonancia. Esta distancia de separación provoca que las fuerzas atractivas sean las dominantes en la interacción punta-muestra, encontrándose en el rango de  $10^{-12}$  N. Esta es una de las principales ventajas, ya que estas débiles fuerzas permiten una mayor vida útil del cantiléver empleado. Las principales desventajas son una menor resolución y que la punta es sensible a la capa de contaminación superficial de la muestra (típicamente agua).

En esta Tesis se ha utilizado un microscopio *NTEGRA Aura* de la casa comercial NT-MDT, localizado en el *Servicio de Caracterización de Superficies y Recubrimientos* del *Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón*. Se ha operado en todos los casos bajo condiciones ambientales y en modo de contacto intermitente usando el cabezal SF005&AU006NTF y el escáner universal. Bajo estas condiciones, la muestra es movida durante el escaneo por el escáner piezoeléctrico, permaneciendo la punta fija.

Se utilizaron dos tipos de punta, en ambos casos de silicio: puntas *HA\_NC(B)* de NT-MDT, con una constante de fuerza de 3,5 N/m y una frecuencia de resonancia de 140 kHz, utilizadas para películas LB/LS de MOF; y puntas *HQ:NSC15/Al BS* de la casa comercial MikroMasch, con una constante de fuerza de 40 N/m y una frecuencia de resonancia de 325 kHz, utilizadas para las películas LB/LS de MOP.

#### **4.5. Difracción de rayos X en incidencia rasante (GIXRD)**

Esta técnica se ha utilizado en esta Tesis para comprobar que la cristalinidad de los MOF estudiados no se ve afectada por el proceso de fabricación de la película

delgada sobre la interfase aire-agua y su posterior transferencia, comparando para ello la forma y posición de los picos de difracción en el material en polvo con los observados en las películas LB/LS. Igualmente, en el caso de uno de los MOF estudiados, se estudió la difracción *in situ* sobre la superficie del agua utilizando radiación de sincrotrón (ver **Sección 3.4** en este capítulo).

Para obtener el difractograma mediante GIXRD sobre un soporte sólido es necesario alinear correctamente la superficie del mismo con respecto a la fuente de emisión y optimizar el ángulo de incidencia para encontrar la profundidad óptima de penetración del haz, de manera que se aumente el recorrido en la película delgada y se reduzca la contribución del sustrato. Para ello, se barre en un intervalo  $2\theta$  a diferentes valores de  $\omega$  y se toma aquel valor que proporcione la mejor señal, en cuanto a intensidad y aspecto del pico de difracción. Una vez determinado el valor de  $\omega$ , se realiza el escaneo en el intervalo  $2\theta$  deseado.

El difractómetro utilizado ha sido un *PANalytical Empyrean* operado a un voltaje de 45 kV y una intensidad de 40 mA, generando radiación Cu K $\alpha$  (longitud de onda promedio 1,5418 Å). Como detector se utilizó un *Pixel 1D medipix3*. Este equipo se encuentra en el *Laboratorio de Microscopías Avanzadas*.

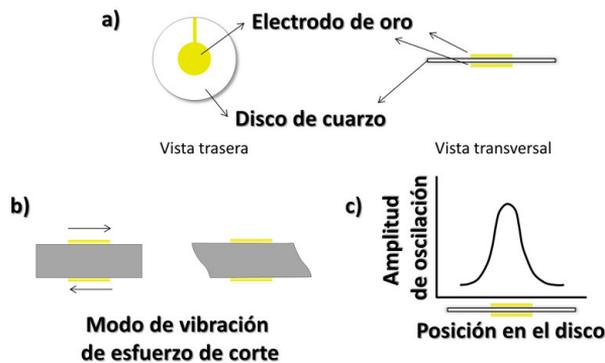
#### **4.6. Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)**

La microbalanza de cristal de cuarzo es una técnica muy sensible basada en el efecto piezoeléctrico inverso, capaz de detectar cambios de masa muy pequeños (del orden de nanogramos). El efecto piezoeléctrico fue descubierto por los hermanos Curie en 1880<sup>83</sup> y se basa en la capacidad que presentan ciertos materiales para generar una carga o campo eléctrico en respuesta a un estrés mecánico aplicado. De este modo, el efecto piezoeléctrico inverso consiste en la deformación de un material cuando se aplica un campo eléctrico. El cuarzo es un ejemplo de material piezoeléctrico. Además de ser abundante en la naturaleza, es fácil de crecer y procesar. Asimismo, la fase  $\alpha$ -cuarzo, que es la utilizada en la fabricación de resonadores, es termodinámicamente estable hasta 573 °C.

En un disco QCM, un cristal de cuarzo se encuentra situado entre dos electrodos de oro, formando una estructura tipo sándwich (**Figura 2.24a**). Estos electrodos se conectan eléctricamente a un circuito y, al aplicar una diferencia de potencial alterna entre los mismos, se produce una oscilación mecánica en el cristal. El voltaje aplicado normalmente se ajusta para hacerlo coincidir con una de las frecuencias resonantes del cristal (generalmente el modo natural o fundamental), ya que en esas condiciones la amplitud de la oscilación es mayor.

Los cristales de cuarzo son cortados en una orientación específica, que determina el tipo de aplicación y modo de oscilación. En el caso de la microbalanza de

crystal de cuarzo, éste se procesa generalmente mediante el corte AT, que proporciona una gran estabilidad a temperatura ambiente (cambio de frecuencia máximo aproximado de 1 Hz por cada incremento de la temperatura en 1 °C) y en el que el modo de resonancia es el conocido como esfuerzo de corte (en inglés, *thickness shear mode*). En este modo, la onda elástica generada por la oscilación se propaga por el cristal en una dirección perpendicular a la superficie del cristal (**Figura 2.24b**) y la amplitud de oscilación es máxima en la posición central del disco (**Figura 2.24c**).



**Figura 2.24.** a) Vista trasera y transversal de un disco QCM. b) Ilustración del modo fundamental de vibración de esfuerzo de corte. c) Amplitud de oscilación en función de la distancia al centro del disco.

En función del grosor del cuarzo, es posible conseguir distinta frecuencia de resonancia ya que es inversamente proporcional al espesor, de acuerdo a la ecuación:

$$f_r = \frac{v}{\lambda} = \frac{v}{2d_{\text{cuarzo}}} \quad (\text{Ec.2.16})$$

donde  $v$  es la velocidad de propagación del sonido,  $\lambda$  es la longitud de onda y  $d_{\text{cuarzo}}$  es el espesor del cristal de cuarzo. La relación entre  $\lambda$  y el espesor del cuarzo viene dada porque el modo fundamental de resonancia para una deformación mecánica tiene lugar cuando el espesor del medio es la mitad de la longitud de onda. Así, por ejemplo, los cristales de cuarzo de 5 MHz tienen unos espesores de aproximadamente 330  $\mu\text{m}$ , mientras que los de 9 MHz bajan a 185  $\mu\text{m}$ .

El fundamento de la detección reside en que la frecuencia resonante cambia cuando una película delgada se deposita sobre la superficie del electrodo del cristal de cuarzo. Sauerbrey descubrió en 1959 que la relación entre el cambio de frecuencia ( $\Delta f$ ) y la variación de masa por unidad de área ( $\Delta m$ ) es lineal<sup>84</sup> a través de una constante de proporcionalidad ( $C_f$ ), asumiendo que una pequeña masa añadida sobre el sensor puede ser tratada como un cambio equivalente de masa en el propio disco de cuarzo. Esta relación puede expresarse mediante la ecuación siguiente (ecuación de Sauerbrey):

$$\Delta f = -C_f \Delta m \quad (\text{Ec.2.17})$$

Sauerbrey descubrió asimismo que la vibración del cristal se limita a la zona donde los dos electrodos se solapan, conocida como área activa del cristal. Es importante remarcar que la ecuación proporciona un valor de masa por unidad de superficie, que luego es posible convertir a masa simplemente multiplicando por el área activa. Nótese que el signo menos indica que el aumento de masa conlleva una disminución en la frecuencia de resonancia.

La constante  $C_f$  que aparece en la ecuación de Sauerbrey (Ec.2.17) es específica para cada cristal y determina su sensibilidad. Este valor normalmente lo proporciona el fabricante en las especificaciones de los discos y depende de la frecuencia de resonancia del modo fundamental de vibración ( $f_o$ ), del área activa ( $A$ ), de la densidad del cuarzo ( $\rho$ ) y del módulo de cizalladura para el cristal ( $\mu_q$ , dependiente del modo de corte empleado en la fabricación), de acuerdo a la ecuación:

$$C_f = \frac{2f_o^2}{\sqrt{\rho\mu_q}} \quad (\text{Ec.2.18})$$

No obstante, la sencilla expresión de Sauerbrey, sólo se cumple bajo cuatro condiciones:

- 1) La masa añadida sobre el disco es pequeña en comparación con la masa del propio disco de cuarzo.
- 2) El material añadido forma una película fina y rígida sobre el sustrato de manera que está anclada firmemente a la superficie del disco.
- 3) Hay una distribución homogénea del material sobre la superficie activa.
- 4) El medio en el que se produce la oscilación es el aire, por lo que no hay efectos de viscosidad a tener en cuenta en la expresión.

En el caso de películas espesas o no rígidas, la ecuación de Sauerbrey infravalora la masa depositada. Asimismo, cabe remarcar que, si la operación se produce en líquido en lugar de en aire, es necesario aplicar otros modelos que tengan en cuenta el efecto de amortiguamiento sobre la oscilación del disco debido a la viscosidad del medio.

Esta técnica, por tanto, es atractiva de cara a cuantificar la masa depositada en transferencias LB/LS. Por una parte, dado que el valor que se obtiene a partir de la ecuación de Sauerbrey es masa por unidad de área, es posible comparar este valor con la inversa del área por masa obtenida por extrapolación a partir de la isoterma  $\pi$ -A del compuesto, y derivar un ratio de transferencia. Esto nos puede dar una indicación de si la película se transfiere de manera completa o se pierde parte del material durante la transferencia. También puede indicar si hay un cambio en la organización de la

película (p. ej.: agregación del material) al ser transferida, ya que en ese caso se obtendrían valores de masa por unidad de área mayores al equivalente obtenido de la isoterma  $\pi$ -A.

Por otra parte, es posible estimar la calidad de los depósitos multicapa ya que idealmente la masa debería aumentar linealmente con el número de capas. De este modo, se puede comprobar la posibilidad de depositar varias capas de un material y, a partir de qué número de capas, la deposición comienza a ser defectuosa.

Los equipos empleados para estos estudios han sido dos:

1) Un sistema de 9 MHz de la casa comercial Inficon, modelo *RQCM*, utilizado principalmente para la determinación de la masa depositada de muestras con una sola capa. En este caso se han utilizado cristales de cuarzo de Inficon (modelo *I49272-1*) y QuartzPro (modelo *QCM9254CrAu128-064-M*) de 1 pulgada de diámetro (2,54 cm) cuya constante de sensibilidad  $C_f$  es  $181 \text{ Hz} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ . El área activa es  $0,3419 \text{ cm}^2$  para los discos de Inficon y  $0,3217 \text{ cm}^2$  para los discos de QuartzPro. En ambos casos los electrodos son de Au sobre una capa adhesiva de Cr. Este sistema se utilizó para determinar la capacidad de adsorción de gases/vapores de los depósitos ultradelgados, ya que los pines de contacto de los electrodos están incorporados en el interior de una celda metálica cerrada y no resultaba práctica la apertura/cierre de la celda para el estudio de los depósitos multicapa. Estos estudios se describirán más en detalle en la **Sección 5.1** de este capítulo.

2) Un sistema de 5 MHz de la casa comercial Stanford Research Systems, modelo *QCM-200*, utilizado principalmente para el análisis de la evolución de la masa con el número de capas depositadas sobre el disco. Se utilizaron discos *O100RX1* de la misma casa comercial y de 1 pulgada de diámetro (2,54 cm) con un área activa de  $0,40 \text{ cm}^2$  y un valor de la constante,  $C_f$ , de  $56,6 \text{ Hz} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ . Los electrodos de estos discos también son de Au sobre Cr. En este equipo, el portamuestras está situado externamente, lo que permite una medida rápida de la frecuencia de resonancia de los cristales, por lo que se empleó para los estudios de deposición multicapa.

#### **4.7. Tensiómetro óptico**

Este equipamiento se utiliza para estudiar el carácter hidrófilo/hidrófobo (mojabilidad) de una superficie antes y después de depositar sobre ella un número conocido de películas LB/LS. Idealmente, la forma de una gota de líquido sobre una superficie depende del balance energético entre las moléculas del líquido. Dado que, en la superficie, las moléculas no tienen entidades vecinas en todas las direcciones, se crea una fuerza neta intermolecular, que intenta disminuir la energía libre superficial. De este modo, se define una magnitud, la tensión superficial, como el trabajo que es necesario realizar para aumentar en una unidad de área la superficie de la interfase.

Thomas Young propuso una sencilla expresión teórica para el cálculo del ángulo de contacto de un líquido<sup>85</sup> (**Ec.2.19**), teniendo en cuenta que coexisten tres fases (vapor, sólido y líquido) con sus respectivas tensiones superficiales entre ellas:

$$\gamma_{l-v} \cos \theta' = \gamma_{s-v} - \gamma_{s-l} \quad (\text{Ec.2.19})$$

donde  $\theta'$  corresponde al ángulo de contacto, y  $\gamma_{l-v}$ ,  $\gamma_{s-v}$  y  $\gamma_{s-l}$  son las tensiones superficiales en las interfases líquido-vapor, sólido-vapor y sólido-líquido, respectivamente. De este modo, las medidas de ángulo de contacto permiten determinar la mojabilidad de una superficie, es decir, su afinidad por un líquido. Cabe señalar que esta expresión sólo es válida para superficies lisas y homogéneas, existiendo otras ecuaciones más complejas que consideran la rugosidad o el área de contacto entre las superficies, como las propuestas por Wenzel en 1936<sup>86</sup> o Cassie y Baxter en 1944<sup>87</sup>.

Geoméricamente, el ángulo de contacto se define como el ángulo interno que forma la línea tangente trazada a lo largo del perfil de la gota desde el punto de contacto con la superficie (ver **Figura 2.25**). Considerando que el líquido es agua, se pueden distinguir dos comportamientos: cuando la superficie muestra afinidad por el agua (superficie hidrófila), la gota moja la superficie y se observan ángulos de contacto inferiores a  $90^\circ$  (**Figura 2.25a**). Por el contrario, cuando la superficie no muestra afinidad por el agua (superficie hidrófoba), la gota reposa sobre ella y se observan ángulos de contacto superiores a  $90^\circ$  (**Figura 2.25c**). La transición entre el régimen hidrófilo e hidrófobo correspondería a un ángulo de contacto de  $90^\circ$  (**Figura 2.25b**).



**Figura 2.25.** Definición geométrica del ángulo de contacto de una gota de agua sobre una superficie. (a) Superficie hidrófila, (b) Régimen de transición, (c) Superficie hidrófoba.

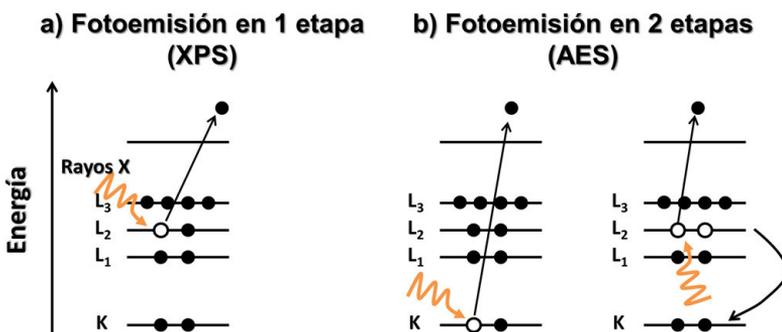
La medida de ángulo de contacto se determinó mediante el método de la gota sésil en un equipo *Theta Lite* de la casa comercial Attension, en el que se deposita una pequeña gota sobre la superficie del sustrato a analizar, con ayuda de una microjeringa incorporada en el equipo, y una cámara registra los valores de ángulo de contacto. Para poder comprobar la homogeneidad del recubrimiento y calcular valores promedio, se determina el ángulo de contacto en varias posiciones de cada muestra.

#### 4.8. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Esta técnica de caracterización superficial se basa en el efecto fotoeléctrico, que consiste en la emisión de un electrón desde un átomo por el impacto de un fotón con la suficiente energía. Ésta debe ser mayor que la energía de enlace del electrón y el

exceso de energía se manifiesta como energía cinética en el fotoelectrón emitido. Esta emisión, por tanto, se produce en un proceso de una etapa (**Figura 2.26a**) y la técnica que los analiza se conoce como XPS. Sin embargo, también es posible otro proceso de emisión en dos etapas: un electrón de un nivel interno es emitido dejando al átomo en un estado excitado. Un electrón más externo llena el hueco generado por el primer fotoelectrón y el exceso de energía emitido en este proceso de relajación provoca la emisión de otro electrón externo (**Figura 2.26b**). Este proceso da lugar a otra técnica similar al XPS, la espectroscopia de efecto Auger (AES), que es más sensible al entorno químico del átomo que el XPS ya que los electrones emitidos por efecto Auger son de capas de valencia, que participan en el enlace, en contraste con los electrones de capas más internas que se analizan en XPS. Algunas de estas transiciones Auger tienen energías dentro del rango registrado en los espectros XPS por lo que en los espectros aparecen ambos tipos de picos.

La espectroscopia XPS permite analizar cualitativa y semi-cuantitativamente la composición química de los primeros nanómetros de espesor de una muestra, por lo que resulta de gran utilidad en el análisis de películas ultradelgadas como son las películas LB/LS.



**Figura 2.26.** a) Proceso XPS de emisión de un fotoelectrón en una etapa. b) Proceso Auger de emisión de acuerdo al modelo de dos etapas.

Los componentes principales de un equipo XPS son una fuente de rayos X, una cámara de acero inoxidable bajo ultra alto vacío, un portamuestras y un sistema de colección y análisis de los electrones emitidos.

De manera general, aplicando la ley de conservación de la energía al proceso de emisión, la energía del fotón incidente ( $h\nu$ ) se invierte en la emisión del electrón desde el átomo con una cierta energía cinética ( $E_K$ ). Asimismo, parte de la energía del fotoelectrón es perdida al incidir en el sistema de detección, magnitud que se conoce como función trabajo ( $\Phi$ ) y cuyo valor es conocido y propio del instrumento. El equipo detecta la energía cinética del electrón emitido, por lo que el balance energético se puede expresar de acuerdo a la siguiente expresión:

$$E_K = h\nu - E_B - \Phi \quad (\text{Ec.2.20})$$

Dado que la energía cinética es detectada y que la función trabajo y la energía de los rayos X incidentes es conocida, se puede calcular la energía de enlace del electrón emitido.

La energía de enlace de un electrón, además de depender del elemento al que pertenece y el nivel energético desde el que es emitido, también se ve influida por el entorno químico en el que se encuentra: presencia de diferentes elementos que rodean al elemento analizado, el estado de oxidación del mismo, así como el tipo y número de enlaces.

El resultado obtenido es un espectro de intensidad en función de la energía de los electrones emitidos. La señal de fotoemisión primaria se observa como picos sobre una señal de fondo, que corresponde a electrones dispersados inelásticamente. El tratamiento de los espectros XPS requiere en primer lugar corregir la posición de los picos, que aparecen desplazados debido a que la superficie de la muestra en ocasiones se carga eléctricamente. Para ello, se referencia la posición de un pico de un elemento presente en la muestra a un valor conocido, aplicando este factor de corrección al resto del espectro. Una de las correcciones más habituales es referenciar el pico C1s del enlace C-C. El tratamiento semicuantitativo requiere, además de corregir la señal de fondo (línea base), escalar las áreas por un factor de sensibilidad específico para cada elemento y que tiene en cuenta la probabilidad de emisión, así como normalizar todas las áreas.

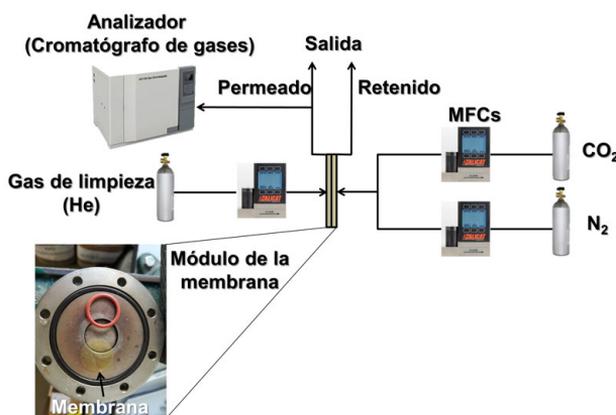
La caracterización mediante XPS permite obtener información sobre la composición química y también hacer estimaciones sobre la calidad y grado de recubrimiento alcanzado mediante la transferencia de películas LB/LS sobre un determinado sustrato, ya que la señal de emisión se atenúa de manera exponencial con la profundidad. Como esta técnica es sensible sólo a los primeros nanómetros superficiales (una fuente de emisión Al K $\alpha$  genera la emisión del 95% de electrones desde profundidades no superiores a 10 nm), la presencia de defectos en una monocapa o en el apilamiento de varias capas puede ser determinada cualitativamente ya que, idealmente, en ausencia de defectos, la señal procedente del sustrato debería atenuarse progresivamente hasta hacerse cercana a cero.

El equipo empleado para los estudios de esta Tesis fue un *Kratos AXIS ultraDLD* perteneciente al *Laboratorio de Microscopías Avanzadas de la Universidad de Zaragoza*. El equipo usa una fuente de rayos X de Al monocromática (línea K $\alpha$  del Al con una energía de 1486,6 eV). Los espectros fueron referenciados al pico C1s del enlace C-C con un valor de 284,6 eV para la corrección de la carga superficial.

#### 4.9. Determinación de la separación y permeación de gases

Estos estudios se realizaron en colaboración con el *Grupo CREG del Instituto de Investigación en Nanociencia de Aragón*. El montaje experimental se representa esquemáticamente en la **Figura 2.27**. Las membranas densas, una vez se han depositado las capas LB/LS sobre ellas (ver preparación de muestras en la **Sección 6** de este capítulo), se despegan de los soportes de vidrio y se cortan a una forma circular con un área de  $2,12 \text{ cm}^2$ . El módulo de permeación de gases consiste en dos piezas de acero inoxidable y la membrana cortada se coloca en una cavidad, fijándola con ayuda de un disco soporte macroporoso (Mott Co., modelo *316LS*, porosidad nominal  $20 \mu\text{m}$ ) y juntas de Viton<sup>®</sup>. El módulo se conecta al sistema de gases y se introduce en el interior de un horno (*UNE 200 Memert*), para controlar la temperatura durante el experimento, que se fija a  $35 \text{ °C}$  (temperatura habitual en estos estudios).

La alimentación consiste en una mezcla de  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  en una proporción 10/90 en volumen, con un flujo total de  $100 \text{ cm}^3$  (STP)/min, simulando así la concentración de  $\text{CO}_2$  en condiciones de post-combustión, típicamente en el rango de 5-15% en volumen<sup>88-89</sup>. Los flujos de  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$  en la alimentación se regulan con ayuda de dos controladores másicos de flujo (*Alicat Scientific MC-100SCCM-D*). Se opera a dos presiones diferentes (1 y 3 bar) para comprobar el efecto de la presión sobre el proceso de separación. En el lado del permeado, se realiza un barrido con He a 1 bar empleando un flujo de  $4,5 \text{ cm}^3$  (STP)/min, con ayuda de un controlador másico de flujo (*Alicat Scientific MC-5SCCMD-D*). Esta corriente se alimenta a un analizador cromatográfico de gases (*Agilent 3000A Micro GC*) equipado con un detector de conductividad térmica.



**Figura 2.27.** Esquema de la planta de permeación de gases a escala de laboratorio empleada en los estudios de separación llevados a cabo en esta Tesis. Se incluye un detalle de una de las partes del módulo de permeación junto con una membrana. Por simplicidad, se ha omitido el horno en el cual se encuentra introducido el módulo.

Para cada medida se espera a que se alcance el estado estacionario (cerca de tres horas) y se determinan la permeación y selectividad a la especie deseada (**Ec.2.21**

y Ec.2.22), que en este caso es CO<sub>2</sub>. La permeación corresponde a la permeabilidad normalizada por el espesor de la membrana (siendo la permeabilidad el flujo de un gas normalizado por la caída de presión del mismo), mientras que la selectividad de una especie gaseosa *i* frente a una especie *j* ( $\alpha_{ij}$ ), se define como la relación entre la permeabilidad del gas *i* dividida por la permeabilidad del gas *j*.

$$\text{Permeación}_i = \frac{\text{Permeabilidad}_i}{l} = \frac{\text{Flujo}_i}{\Delta p_i} \quad (\text{Ec.2.21})$$

$$\alpha_{ij} = \frac{\text{Permeabilidad}_i}{\text{Permeabilidad}_j} \quad (\text{Ec.2.22})$$

donde *l* corresponde al espesor de la membrana y  $\Delta p_i$  a la caída de presión del gas *i* a través de la misma. Habitualmente, la permeación se expresa en unidades de permeación de gas (GPU, del inglés *Gas Permeation Units*), donde 1 GPU corresponde a  $1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{cmHg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , o bien  $3,35 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  en el Sistema Internacional.

#### 4.10. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión, a diferencia de la de barrido electrónico, forma la imagen resultante a partir de un haz de electrones que atraviesa la muestra. Es por ello que es necesario que las muestras sean lo más delgadas posibles (idealmente de un espesor inferior a los 100 nm) y, en ocasiones, la preparación de la muestra pasa por la extracción de una pequeña sección y su adelgazamiento *in situ* mediante la técnica FIB-SEM. El haz transmitido contiene información espacial y es posible obtener el patrón de difracción de la muestra, así como imágenes de contraste de fase o contraste de difracción, entre otras.

En ocasiones, se emplea también una combinación de SEM/TEM conocida como STEM, que consiste en el escaneo de un haz focalizado de electrones sobre la muestra (al igual que el SEM) en lugar de una iluminación de la zona de la muestra como en el TEM convencional. La principal ventaja del modo STEM es la posibilidad de acoplar fácilmente técnicas complementarias de caracterización, como EDS.

En los estudios de esta Tesis se empleó un microscopio *FEI Tecnai F30* ubicado en el *Laboratorio de Microscopías Avanzadas de la Universidad de Zaragoza*. Las medidas fueron realizadas por personal técnico y se trabajó un voltaje de 300 kV en el modo STEM. La determinación de la composición química se llevó a cabo mediante EDS.

## **5. Técnicas para sensado de gases y vapores. Determinación de propiedades de adsorción de películas LB/LS**

### **5.1. Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)**

Los fundamentos de esta técnica se han descrito anteriormente en la **Sección 4.6** de este capítulo. Gracias a la alta sensibilidad de estos dispositivos, es posible su uso como sensores de gases y vapores. Asimismo, gracias a la aproximación de Sauerbrey (**Ec.2.17**), que relaciona mediante una expresión sencilla el cambio en la frecuencia resonante con la masa depositada en el disco, es posible traducir fácilmente la señal en masa, por lo que es una técnica apropiada para determinar las propiedades de adsorción de materiales porosos en forma de películas ultradelgadas. Este método, además de permitir determinar directamente la capacidad de adsorción de las películas LB/LS, ofrece una serie de ventajas frente a los métodos gravimétricos o volumétricos clásicos: se utiliza una cantidad mínima de material (unos pocos microgramos) y el montaje de estos dispositivos es mucho más económico en comparación con el coste de los equipos volumétricos/gravimétricos comerciales.

Estos estudios han sido posibles gracias al diseño de un montaje experimental en el grupo de investigación<sup>43</sup>. Inicialmente, el montaje estaba limitado a la medida de gases y se empleaba principalmente para la determinación de las propiedades de adsorción de CO<sub>2</sub>. Este diseño está descrito por nuestro grupo en la literatura<sup>43</sup> y se compone de una celda cerrada de acero inoxidable de aproximadamente 200 mL de volumen (**Figura 2.28b**), en el interior de la cual hay dos soportes de policloruro de vinilo clorado (CPVC) para la medida de cristales QCM (Inficon, modelo *CHC-15*). Uno de los canales de medida se emplea siempre con un disco sin recubrir para corregir derivas en la frecuencia ocasionadas por pequeñas fluctuaciones de temperatura y cambios de composición, mientras que el otro puerto se usa para medir la muestra. La temperatura es controlada por medio de dos resistencias incorporadas en las paredes laterales de la celda y monitorizada mediante dos sondas de temperatura. La presión en el interior de la celda también es registrada por medio de un transductor de presión.

Los discos se fijan con ayuda de una junta de Viton tipo *O-ring* y una rosca de acero inoxidable (**Figura 2.28b**). Esta rosca tiene incorporada una marca para aplicar siempre la misma tensión a los discos al girarla (esto es, darle el mismo número de vueltas), ya que la frecuencia de resonancia se ve influida por el estrés superficial.

La celda puede ser abierta por la parte superior para introducir los discos en el interior, ya que esta es fijada con ayuda de una junta de goma y 10 tornillos. Asimismo, presenta una pared hueca en la que hay incorporados dos calentadores de tipo resistencia de cartucho, que son capaces de calentar el montaje hasta una temperatura de 80 °C. Este límite viene definido también por la resistencia térmica de

los materiales de los soportes y juntas de sellado. Por otra parte, la operación en el sistema se limita a presión atmosférica, sin ser posible realizar vacío.

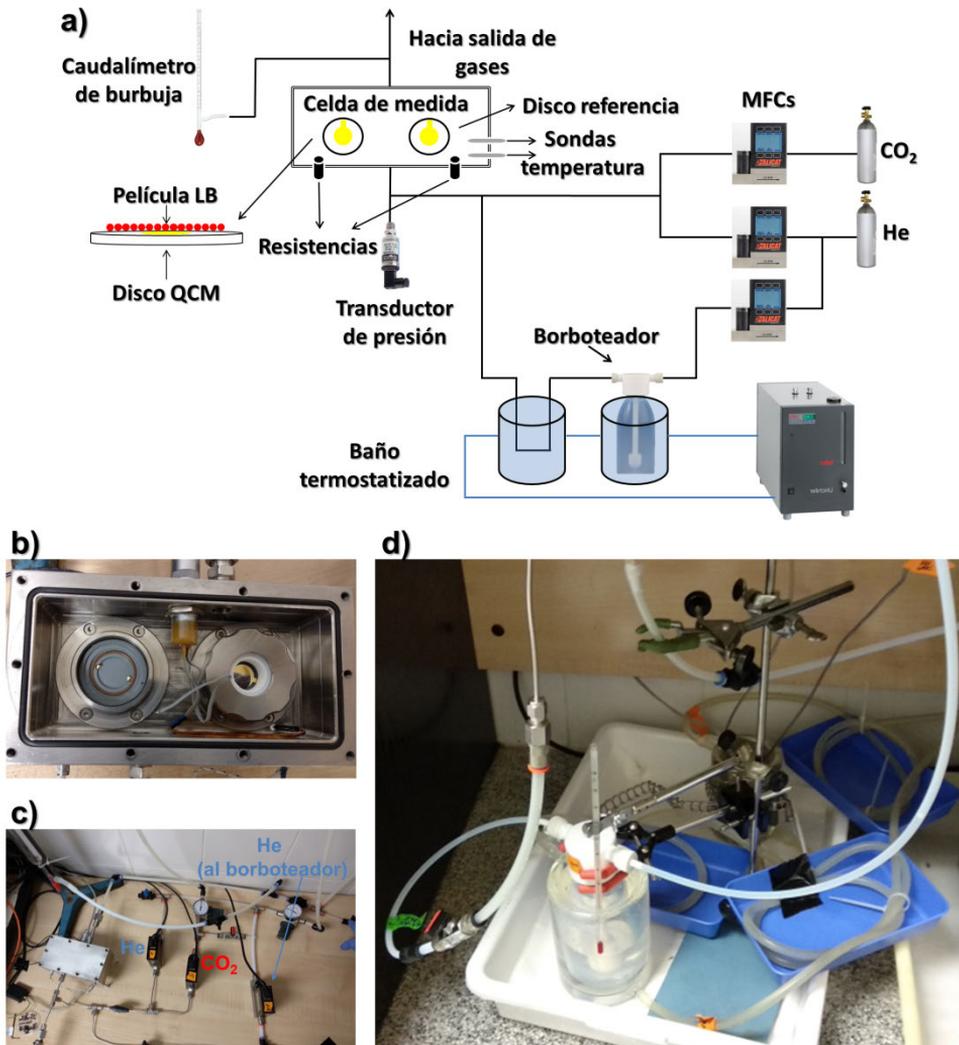
Los soportes se conectan mediante conectores coaxiales SMB a dos lazos de seguimiento de fase (en inglés, *Phase Lock Oscillator*) trabajando en el rango de 5,1 a 10 MHz incorporados en el sistema principal de control de electrónica (Inficon, modelo *RQCM*). Otro sistema de electrónica secundario y diseñado en el *Servicio de Electrónica del Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza*, controla y regula la temperatura de la celda y los flujos de gases, y monitoriza la presión. Este Servicio diseñó también un software basado en *LabView* para el control y registro de estos parámetros. Este programa permite, asimismo, introducir rutinas automáticas de análisis, lo que facilita las medidas y posibilita hacer estudios de ciclabilidad de los materiales (sucesivos ciclos de adsorción-desorción). Las frecuencias de resonancia se registraron mediante el software *Maxtek RQCM*.

La composición del gas en el interior se controla mediante la mezcla de una corriente de gas inerte (He, 99,999% pureza en moles, *Air Liquide Alphagaz 1*) y de adsorbato (en este caso CO<sub>2</sub>, 99,998% pureza en moles, *Air Liquide N48*). El flujo total de las corrientes se mantiene constante ya que la frecuencia de resonancia se ve influida también por esta magnitud, y mediante el control de los flujos individuales es posible modificar la concentración (presión parcial) de analito en la celda. Esto se consigue por medio de dos controladores de flujo (MFC) Alicat Scientific, modelo *100SCCM-D/5M*. Se emplearon tuberías de acero inoxidable de diámetro interno 1/8 de pulgada (3,175 mm) en todos los tramos y racorería situados entre los MFC y la celda. En los experimentos de adsorción de gases, el flujo total se mantiene en 50 mL/min, ya que permite alcanzar rápidamente la concentración estacionaria de adsorbato, y se comprobó que no introducía derivas en la lectura de frecuencia del sistema. La temperatura en la celda se mantuvo a 30 °C en la mayor parte de experimentos.

A efectos comparativos, los resultados obtenidos mediante muestras LB/LS con el sistema QCM se comparan con las medidas de muestras *drop-cast* del mismo material, así como con la adsorción del material en polvo en un equipo volumétrico/gravimétrico convencional. Para la preparación de las muestras *drop-cast*, se prepara una disolución/suspensión del material en un disolvente volátil (diclorometano, cloroformo o metanol según el material empleado) de una concentración aproximada de 0,5 mg/mL y con ayuda de una pipeta Pasteur, se añaden 2-3 gotas en la parte central del disco QCM, gota a gota y dejando que se evapore todo el disolvente antes de adicionar la siguiente gota.

A lo largo de esta Tesis, el montaje fue modificado para añadir una nueva línea que hiciera posible el uso de vapores (disolventes orgánicos y agua). En la **Figura 2.28a** se incluye un esquema de la instalación para facilitar la descripción que se hará a continuación, junto con detalles en foto de las diferentes partes. La

modificación consistió en añadir una derivación en la línea de He y un nuevo controlador de flujo (misma referencia que los otros dos MFC).



**Figura 2.28.** a) Esquema del sistema modificado, mostrando todos los elementos. b) Detalle del interior de la celda. El canal izquierdo se encuentra sin soporte de disco ni rosca, mientras que el derecho tiene dichos elementos presentes, para mostrar los dos pines de contacto del disco. c) Detalle de los MFC y líneas de CO<sub>2</sub> y He. d) Detalle del borboteador y el serpentín de metal (en la parte trasera de la imagen), sumergidos en las camisas refrigeradas conectadas al baño recirculador.

En la **Figura 2.28c** se muestra un detalle de las líneas de gases con los MFC. En primer lugar, se genera una corriente saturada de vapor haciendo pasar helio a través de un borboteador de teflón-PFA (copolímero de tetrafluoroetileno/perfluoroalcoxi-vinil-éter) de 250 mL (Bohlender GmbH, referencia *A118-01*) equipado con una base semiesférica porosa (poros de aproximadamente 3  $\mu\text{m}$ ) que permite una mayor superficie de contacto del gas portador con el líquido (**Figura 2.28d**, parte delantera). Este borboteador está sumergido en un sistema

refrigerado para poder conocer exactamente la presión parcial de vapor saturado generado, que corresponderá a la presión de vapor del líquido a la temperatura del baño. El sistema de refrigeración consiste en un vaso de vidrio 500 mL con camisa termostática conectada a un baño de refrigeración/calentamiento (*Huber Minichiller*). El líquido de refrigeración es agua desionizada. En el interior del vaso se introduce un termómetro convencional con precisión de  $\pm 0,1$  °C, así como una sonda LM35 que se conecta a la electrónica secundaria y registra la temperatura del baño junto con los demás parámetros (flujos, presión y temperatura de la celda). Toda esta modificación del montaje fue verificada comparando la adsorción en nuestro sistema con un material de referencia (adsorción de MeOH en ZIF-8(Zn)). Este procedimiento se presenta en la **Sección 4.3.1 del Capítulo 5**.

La temperatura del borboteador se mantiene al menos ocho grados por debajo de la temperatura del laboratorio para evitar condensación del vapor en las tuberías. Para asegurar que la corriente de vapor está totalmente saturada, antes de introducirse a la celda, se lleva a través de un serpentín de metal sumergido en otro baño termostático a la misma temperatura que el borboteador (**Figura 2.28d**, parte trasera). Todas las conexiones de esta línea hasta la entrada en el borboteador son tuberías de Nylon y uniones de polibutileno tereftalato, mientras que desde la salida del mismo toda la línea está hecha en acero inoxidable para evitar degradación del plástico por los vapores orgánicos.

Finalmente, antes de la entrada a la celda, la corriente saturada se mezcla con una corriente de helio puro para ajustar la fracción molar de volátil en la celda. En los experimentos de adsorción, esta cantidad habitualmente se expresa como “humedad relativa”, a partir de la relación porcentual ( $\% p/p^\circ$ ) de la presión parcial del vapor en la celda de medida ( $p$ ) y la presión de vapor del líquido a la temperatura de la celda ( $p^\circ$ ), aunque también es habitual expresar esta relación en tanto por uno. Para el cálculo de  $p/p^\circ$  en el interior de la celda, se supone que la corriente generada en el borboteador ( $F_{vapor}$ ) está totalmente saturada del vapor, de modo que a la salida del borboteador, el flujo total ( $F_{s,borboteador}$ ) viene dado por la suma de la corriente de volátil arrastrada y del flujo de gas portador alimentado ( $F_{portador}$ )<sup>90-91</sup>:

$$F_{s,borboteador} = F_{portador} + F_{vapor} = F_{portador} + \frac{p_{i,T}}{p_{trabajo}} F_{portador} = (1 + \alpha) F_{portador} \quad (\text{Ec.2.23})$$

En la **Ec.2.23**, el factor  $\alpha$  se puede considerar como un rendimiento de vaporización y se expresa como la relación entre la presión de vapor del disolvente a la temperatura del borboteador ( $p_{i,T}$ ) y la presión de trabajo en el sistema ( $p_{trabajo}$ ), que en este caso es la presión atmosférica.

Esta corriente saturada ( $F_{s,borboteador}$ ) se mezcla con una corriente seca de gas portador ( $F_{dilución}$ ), para ajustar la concentración de vapor a la deseada, de modo que, a la entrada de la celda, el flujo total ( $F_{total}$ ) viene dado por:

$$F_{total} = F_{s, borboteador} + F_{dilución} = (1 + \alpha)F_{portador} + F_{dilución} \quad (\text{Ec.2.24})$$

Para el cálculo de la presión parcial de vapor en la celda ( $p$ ), suponiendo comportamiento ideal del mismo, basta con aplicar la ley de Dalton de las presiones parciales teniendo en cuenta la dilución final del vapor y expresándola como fracción molar. De este modo, la fracción molar del vapor ( $\chi_{vapor}$ ) se puede calcular teniendo en cuenta la fracción que se genera en el borboteador ( $\chi_{borboteador}$ ) y la relación en volumen del flujo del vapor con respecto al caudal total ( $\chi_{celda}$ ):

$$\chi_{vapor} = \chi_{borboteador} \chi_{celda} = \frac{p_{i,T}}{p_{trabajo}} \frac{F_{portador}}{(1 + \alpha)F_{portador} + F_{dilución}} = \frac{\alpha F_{portador}}{F_{total}} \quad (\text{Ec.2.25})$$

$$p = \chi_{vapor} p_{trabajo} = \frac{\alpha F_{portador}}{F_{total}} p_{trabajo} \quad (\text{Ec.2.26})$$

Así, finalmente, la relación  $p/p^\circ$  vendrá dada a partir del cociente de la expresión obtenida en la Ec.2.26 y la presión de vapor a la temperatura de trabajo:

$$\frac{p}{p^\circ} = \frac{\frac{\alpha F_{portador}}{F_{total}} p_{trabajo}}{p^\circ} = \frac{p_{i,T}}{p^\circ} \frac{F_{portador}}{F_{total}} \quad (\text{Ec.2.27})$$

Los vapores estudiados en esta Tesis han sido metanol y agua, dado que el diseño de la celda no permite medir otros compuestos como acetona o cloroformo, ya que dañarían las juntas de Viton o los soportes de los discos. Asimismo, para evitar contaminación, se utilizaron borboteadores distintos para cada disolvente y, al final de cada experimento, se hace pasar un flujo elevado de gas helio puro durante al menos una hora a través de toda la línea de vapor para eliminar cualquier posible resto de disolvente condensado. Cabe señalar que este diseño con una derivación sobre la línea principal de helio, dejando intacta la línea del otro gas analito ( $\text{CO}_2$ ), permite realizar estudios de sensibilidad cruzada vapor-gas y, más concretamente, estudiar la adsorción de  $\text{CO}_2$  a distintas humedades relativas, introduciendo simultáneamente vapor de agua y  $\text{CO}_2$  en la celda. Una vez estabilizada la frecuencia a la humedad relativa deseada, se pueden introducir diferentes presiones parciales de  $\text{CO}_2$ , manteniendo invariante el flujo total y el flujo de la corriente de vapor de agua.

Las condiciones experimentales empleadas fueron una temperatura de medida en la celda de 25 °C, un flujo total (corriente saturada + corriente de He puro) de 100 mL/min para poder alcanzar presiones parciales bajas, y diferentes temperaturas del baño termostatzado para poder trabajar en distintos rangos de  $p/p^\circ$  (4 °C para el rango bajo de presiones relativas y 16 °C para rangos mayores). Para evitar condensación, el flujo de la corriente saturada en ningún caso se hizo mayor de 60 mL/min. Al igual que en el caso de la medida de adsorción de gases, también se comparan los resultados con la adsorción en muestras *drop-cast* y en el material en polvo.

Finalmente, los estudios de sensado se hicieron ajustando los flujos de las corrientes a la concentración deseada de vapor en la celda. En este tipo de análisis, la concentración se suele expresar en partes por millón en volumen del analito (ppm) y la respuesta, como el cambio de frecuencia normalizado con respecto a la frecuencia inicial antes de comenzar el experimento. El cálculo se puede realizar a partir de la **Ec.2.27**, teniendo en cuenta que viene expresada en tanto por uno:

$$ppm = 10^6 \chi_{vapor} = 10^6 \frac{\alpha F_{portador}}{F_{total}} \quad (\text{Ec.2.28})$$

## 5.2. Electrodos interdigitados (IDEs)

Este tipo de sensores son de los más precisos dentro de la familia de los sensores eléctricos<sup>92</sup>. Asimismo, gozan de alta sensibilidad, alta resolución y robustez, larga vida útil y bajo coste, así como una fácil implementación en circuitos o dispositivos y en su miniaturización<sup>93</sup>. El método de detección se basa en un cambio de capacitancia y los elementos básicos en el tratamiento de esta magnitud física son los condensadores.

Un condensador es un componente electrónico que puede almacenar energía en forma de campo eléctrico. El modelo más simplificado es el de dos placas planas paralelas separadas por un dieléctrico, en el cual la diferencia de potencial entre las mismas ( $V$ ) genera una acumulación de carga ( $Q$ ). La capacitancia ( $C$ ) se define como el cociente entre estas dos magnitudes:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (\text{Ec.2.29})$$

Expresando la diferencia de potencial ( $V$ ) como el trabajo puesto en juego al mover una carga unidad positiva ( $Q$ ) de la placa cargada positivamente a la placa cargada negativamente (**Ec.2.30**), que se encuentran separadas una distancia  $d$ , y teniendo en cuenta la expresión para el campo eléctrico ( $E$ ) de cada una de las placas de área  $A$  (**Ec.2.31**), que se puede deducir a partir de la ley de Gauss, es posible expresar la capacitancia como se muestra en la **Ec.2.32**:

$$V = \frac{Fd}{Q} = \frac{E}{d} \quad (\text{Ec.2.30})$$

$$E = \frac{Q}{A\epsilon_o} \quad (\text{Ec.2.31})$$

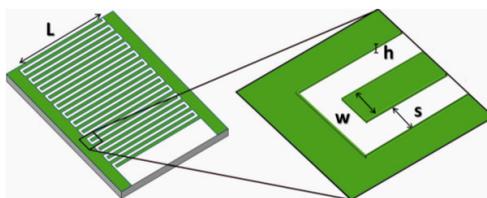
$$C = \frac{\epsilon A}{d} = \frac{\epsilon_o \epsilon_r A}{d} \quad (\text{Ec.2.32})$$

donde  $\epsilon_o$  es la constante dieléctrica del vacío y  $\epsilon_r$  la permitividad dieléctrica relativa del medio.

Las expresiones matemáticas exactas en la práctica son mucho más complejas ya que es necesario considerar todas las líneas de potencial eléctrico en la estructura y computar la suma de las contribuciones individuales a la capacitancia<sup>94</sup>.

Un sensor tipo IDE consiste en dos electrodos alargados y estructurados en forma de peine (esto es, con multitud de pequeños electrodos –conocidos como dedos– a lo largo de la longitud de cada uno de los electrodos principales). Las dos estructuras se entrecruzan de manera que se tiene una sucesión de electrodos, cada uno perteneciente de manera alterna a uno u otro elemento principal. Cada dedo tiene una anchura  $w$ , espesor  $h$  y una longitud  $L$ , y se encuentra separado una distancia  $s$  de los vecinos. De este modo, a efectos cualitativos, como el área transversal de cada placa paralela será igual a la longitud multiplicada por el espesor del electrodo, la capacitancia del dispositivo dependerá del espacio entre los electrodos, su longitud y el espesor del metal, de acuerdo a la Ec.2.32. En la **Figura 2.29** se muestra una ilustración de un IDE con sus dimensiones características.

Sobre estos electrodos se deposita la capa activa, que en este caso debe ser un material con afinidad por la especie que se quiere analizar. El depósito se puede realizar utilizando diferentes técnicas para el crecimiento de películas delgadas como, por ejemplo, *drop-casting*<sup>93,95-96</sup>, *spin-coating*<sup>97-98</sup>, crecimiento solvotermal<sup>99-100</sup> o la técnica LB<sup>101</sup>, cuyo uso se describe en esta Tesis.

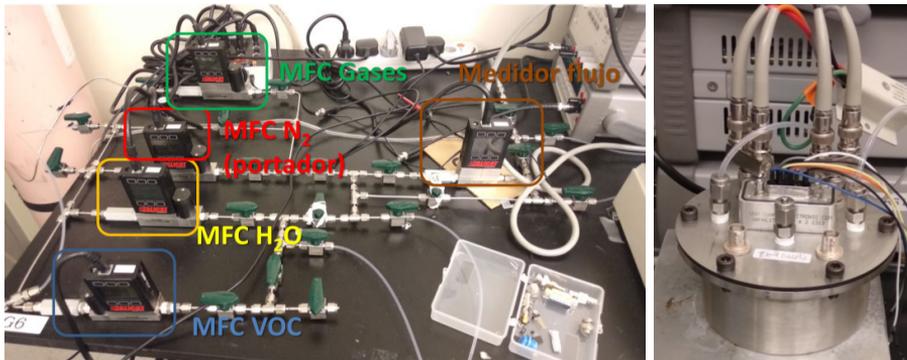


**Figura 2.29.** Representación de la estructura de un sensor tipo IDE con longitud de electrodo  $L$ , anchura  $w$  y espaciado  $s$ . La parte blanca corresponde a un dieléctrico ( $\text{SiO}_2$ ) y la parte verde al metal depositado (con un espesor de capa  $h$ ) sobre el dieléctrico.

Inicialmente, en ausencia de analito, la capacitancia corresponde a la de la capa en presencia de aire. Cuando hay analitos presentes en la cámara de medida, se produce un cambio en la constante dieléctrica del material que forma la película LB (MOF o MOP en esta Tesis), ya que los poros o la superficie de las partículas ya no sólo están llenos de aire sino también de moléculas del analito, de manera que esto se traduce en un cambio en la capacitancia del sensor. En concreto, se produce un aumento ya que las moléculas de analito sustituyen a moléculas de aire, y la constante dieléctrica de éstas es mayor que la del aire. De este modo, la respuesta observada depende no sólo de la concentración de la especie adsorbida sino también de su constante dieléctrica.

Para la medida de la respuesta capacitiva de los IDE, se ha utilizado una instalación de gases diseñada para introducir vapores y gases en el interior de una celda de acero inoxidable sellada y de, aproximadamente, 400 mL de capacidad, en la que se

dispone el sensor<sup>102</sup>. Estos estudios se realizaron en los laboratorios de investigación del *Grupo de Sensores de KAUST*. En la **Figura 2.30** se presentan imágenes de la instalación de gases y la celda de medida.

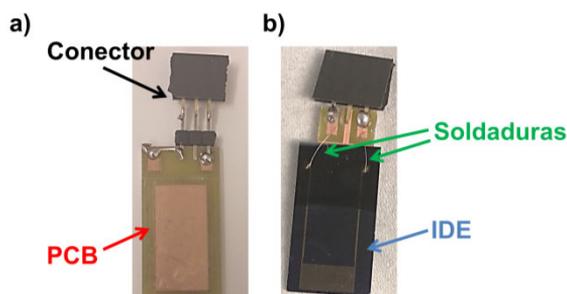


**Figura 2.30.** Instalación de gases del *Grupo de Sensores de KAUST* (izquierda) y celda de medida para los sensores con diferentes conexiones eléctricas (derecha).

Los flujos se controlan por medio de cuatro controladores de flujo *Alicat MC-200SCCM-D* y se monitoriza el flujo total combinado mediante un medidor de flujo *Alicat MS-1SLPM-D*. Tres de los MFC controlan la entrada de un gas distinto de nitrógeno, de vapor de agua o de un vapor orgánico. El cuarto MFC se utiliza para nitrógeno seco, empleado como gas portador (vapores) y como dilución de las corrientes. El sistema de líneas dispone de varias llaves para cerrar alguna de las vías cuando sea necesario (p. ej.: línea de gas cuando se miden vapores y viceversa).

La generación de vapores se logra con un borboteador de vidrio diseñado por el servicio de soplado de vidrio de KAUST (*Central Workshops Core Lab*), en el interior del cual se dispone el disolvente orgánico o agua de calidad *Milli-Q*<sup>®</sup>, y se borbotea nitrógeno. El recipiente se sumerge en un baño termostatzado (*Julabo F12-MA*) en el que el fluido refrigerante es una mezcla comercial etilenglicol:agua 50:50 en volumen (*Julabo Thermal G*). Todas las líneas son de acero inoxidable, a excepción de las conexiones al borboteador que son de teflón-PFA por su flexibilidad y resistencia a los vapores orgánicos. La corriente mezclada se lleva a la celda de medida, en cuyo interior se dispone el IDE. Para ello, es necesario pegar éste a un circuito impreso (PCB) en el que se suelda una pequeña clavija para permitir una conexión/desconexión rápida (**Figura 2.31a**).

El contacto eléctrico del chip IDE a la PCB se consigue mediante soldadura de precisión con un fino hilo de aluminio (*wire bonding*). En la **Figura 2.31b** se muestra el aspecto final del sensor listo para ser conectado al sistema. El cambio en la capacitancia se registra por medio de un multímetro LCR *Keysight E4980A* operado a una frecuencia de 100 kHz. Los cambios medidos estuvieron en el rango de los picofaradios. El registro de los datos, así como el control del baño termostatzado y de los MFC se realiza con ayuda de una interfaz basada en *LabView*.



**Figura 2.31.** a) Detalle del circuito impreso sobre el que se realiza la conexión eléctrica del IDE. b) Aspecto del dispositivo IDE final conectado eléctricamente sobre un circuito impreso y con la clavija dispuesta para la conexión en la celda de medida).

La temperatura de medida empleada fue de 20 °C (ambiente controlado) y se utilizó nitrógeno seco de alta pureza (99,999%) de la compañía AH Gas. Se midió la respuesta capacitiva a los siguientes gases: CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, para lo que se usaron mezclas certificadas diluidas con nitrógeno, de la compañía AH Gas, de 10000 ppm en el caso del CO<sub>2</sub> (1% en moles) y 200 ppm en los otros tres gases. Asimismo, se determinó el comportamiento de los IDE frente a los siguientes vapores orgánicos: tolueno, benceno, acetona, metanol y cloroformo, para lo que se usaron disolventes con un grado de pureza mínimo HPLC de las casas comerciales Sigma Aldrich y Fisher Scientific. Finalmente, los vapores de agua fueron generados utilizando agua de calidad *Milli-Q*<sup>®</sup>.

El flujo total introducido a la celda se mantuvo a 200 mL/min y se regularon los caudales en función de la concentración de analito buscada. La respuesta a vapores orgánicos se determinó en el rango de 100 a 5000 ppm, para lo cual la temperatura del baño termostatzado se ajustó dinámicamente para trabajar con flujos de corriente húmeda saturada inferiores a 20 mL/min. En algunos casos también se estudió la respuesta a mayores concentraciones (MeOH y H<sub>2</sub>O), para lo cual se trabajó por encima de 20 mL/min y a temperaturas cercanas a la ambiental.

## 6. Sustratos empleados

A continuación, se reseñan los sustratos sobre los que se han transferido las películas LB/LS, describiendo brevemente sus características esenciales y dimensiones. De manera general, el protocolo de limpieza de los sustratos antes de las transferencias implica lavado en baño de ultrasonidos con etanol y agua *Milli-Q*<sup>®</sup>, y un secado final con una corriente de nitrógeno. En la **Figura 2.32** se muestra una fotografía de cada uno de los sustratos empleados en esta Tesis.

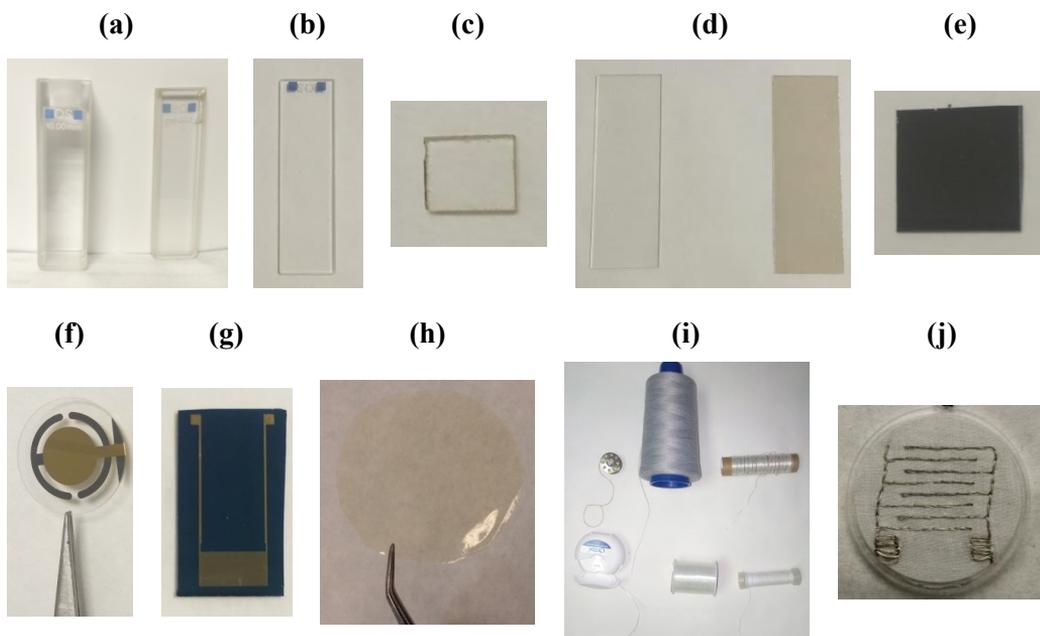


Figura 2.32. Fotografías de los distintos sustratos y soportes empleados en el trabajo de esta Tesis.

### ➤ Cristales y cubetas de cuarzo. Cubetas de vidrio

Para el registro de los espectros UV-Vis de los materiales en disolución/suspensión, se utilizaron cubetas de cuarzo de Hellma Analytics de calidad UV (*Quartz Suprasil®*). Las medidas, generalmente, se realizaron en cubetas de 3500  $\mu\text{L}$  de capacidad, con un paso óptico de 10 mm y dimensiones externas de  $45 \times 12,5 \times 12,5$  mm (referencia *100-QS 100-10-20*) y un tapón redondo de teflón. Algunos compuestos muestran una alta absortividad molar, haciendo necesario el uso de celdas con un paso óptico menor si no se quiere realizar ninguna dilución. En estos casos, se utilizaron cubetas de 350  $\mu\text{L}$  de capacidad, con un paso óptico de 1 mm y dimensiones externas de  $45 \times 12,5 \times 3,5$  mm (referencia *100-QS 100-1-20*) y un tapón rectangular de teflón. Por otra parte, los espectros UV de películas LB/LS se realizaron empleando sustratos de cuarzo de Hellma Analytics de calidad UV, con dimensiones externas  $45 \times 12,5 \times 1,25$  mm (referencia *665.00-QS 665-000-40*).

El registro de los espectros DLS en disolución/suspensión se llevó a cabo en una cubeta de vidrio óptico *PCS1115* de Malvern Panalytical, con dimensiones externas  $45 \times 12,5 \times 12,5$  mm y una capacidad de 3500  $\mu\text{L}$ . La celda se tapa con ayuda de un tapón rectangular de teflón para evitar la evaporación del disolvente en la celda de medida.

En las **Figura 2.32a,b** se muestran fotografías de las cubetas y sustratos de cuarzo utilizados, respectivamente.

➤ **Cristales de CaF<sub>2</sub>**

Los estudios de FTIR se realizaron utilizando ventanas cuadradas pulidas de  $10 \times 10 \times 1$  mm de la casa comercial Crystran (modelo *CAFP10-10-1*, ver **Figura 2.32c**). Estos sustratos son transparentes en el rango de IR hasta  $1000 \text{ cm}^{-1}$ .

➤ **Sustratos de vidrio**

Para estudios de SEM, así como para la preparación de soportes para membranas, se emplearon portaobjetos de vidrio claro de la marca Labbox, modelo *Standard Line SLIU-010-050* de dimensiones  $26 \times 76$  mm y con un espesor de entre 1 y 1,2 mm (**Figura 2.32d, izquierda**). Cada portaobjeto se corta al tamaño deseado utilizando un lápiz con punta de diamante.

➤ **Mica**

Se emplearon láminas del distribuidor Ted Pella (*Grade V1, Ref.56*) de dimensiones  $25 \times 75$  mm y con un espesor de entre 0,15 y 0,177 mm (**Figura 2.32d, derecha**). Éstas se usaron tanto para estudios de AFM como de SEM y medida de ángulo de contacto.

➤ **Sustratos Si(100)**

Las obleas de silicio con dopado tipo p y orientación (100) fueron adquiridas a Siegert Wafer GmbH. Cada oblea tiene un espesor de  $525 \pm 20 \mu\text{m}$  y un diámetro de 4 pulgadas. Estas obleas se cortan mediante sierra en piezas de, aproximadamente,  $2 \times 2$  cm para facilitar la transferencia (**Figura 2.32e**). Estos sustratos se emplearon en medidas de GIXRD y AFM. No se realizó ningún tratamiento previo para eliminar u optimizar la capa nativa de óxido.

➤ **QCM**

Se utilizaron discos de 1 pulgada de diámetro. En todos los casos, los discos son de cuarzo con corte AT optimizados para medida a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y con una película adhesiva de Cr encima de la cual se deposita la capa de oro, de mayor espesor que la primera. Estos datos no fueron proporcionados por los fabricantes que suministraron los discos pero, a modo orientativo, el fabricante AWSensors utiliza 50 nm de Cr y 250 nm de Au.

Para los estudios de adsorción de gas, se utilizaron sustratos con una frecuencia de resonancia de 9 MHz de dos fabricantes distintos, Maxtek y QuartzPro. En el caso de los discos de Maxtek (referencia *149272-1*), el área activa (solapamiento de los dos

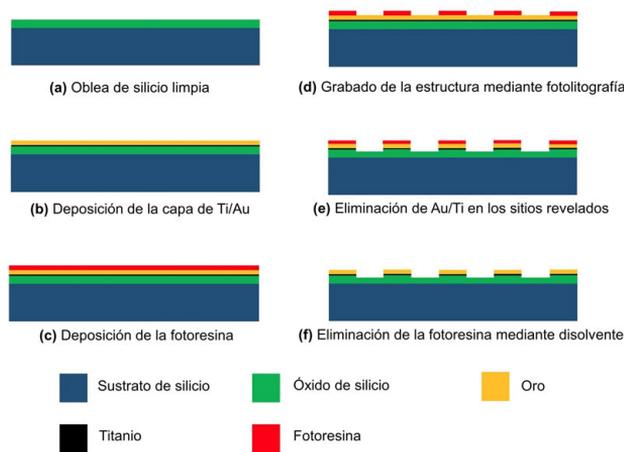
electrodos) era  $0,3419 \text{ mm}^2$  y en los discos de QuartzPro (referencia *QCM9254CrAu128-064-M*) de  $0,3217 \text{ mm}^2$ .

Para la cuantificación de la masa depositada con respecto al número de capas, se emplearon discos con una frecuencia de resonancia de 5 MHz de la casa comercial Stanford Research Systems (referencia *O100RX1*) y un área activa de  $0,40 \text{ cm}^2$ .

En la **Figura 2.32f** se muestra una fotografía de un disco QCM de la casa comercial QuartzPro. La apariencia y tamaño de los discos de Maxtek y Stanford Research System es idéntica.

➤ **IDEs**

Los chips fueron fabricados por investigadores del *Grupo de Sensores* en el *laboratorio de Nanofabricación de KAUST* siguiendo un procedimiento litográfico reportado en la literatura<sup>103-104</sup>, que se resume en la **Figura 2.33**. Se utilizaron obleas de Si(100) con una resistividad de  $100 \text{ } \Omega/\text{cm}$  y una capa de óxido de silicio de  $2 \text{ } \mu\text{m}$  crecida mediante oxidación térmica.

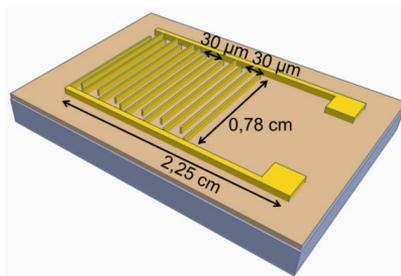


**Figura 2.33.** Resumen del proceso litográfico para la fabricación de los electrodos interdigitados sobre las obleas de Si(100).

Para el crecimiento de los electrodos interdigitados, primero se limpian las obleas en un baño de ultrasonidos con acetona, isopropanol y agua desionizada durante 10 minutos en cada disolvente (**Figura 2.33a**) y posteriormente se secan en una placa calefactora a  $120 \text{ } ^\circ\text{C}$  durante 15 minutos para eliminar la humedad residual. Posteriormente, se deposita una capa de 10 nm de Ti y encima otra capa 200 nm de Au mediante deposición física en fase vapor con la técnica de pulverización catódica por magnetron (en inglés, *DC magnetron sputtering*), empleando una potencia de 400 W y una presión de Ar de 5 mTorr (**Figura 2.33b**). Seguidamente, se deposita una fotoresina positiva con un espesor de  $4 \text{ } \mu\text{m}$  (*AZ ECI 3027*) mediante *spin-coating*,

empleando una velocidad de rotación de 2000 rpm (**Figura 2.33c**). A continuación, se expone el sustrato con la resina a luz ultravioleta, empleando una máscara con la estructura de los IDEs, y se lleva a cabo el revelado químico (**Figura 2.33d**). Una vez revelada la estructura de los IDEs sobre la máscara, se lleva a cabo un bombardeo con iones argón (en inglés, *dry ion beam etching*), que elimina las capas de Au y Ti donde no hay fotoresina depositada, dado que ésta actúa en esta etapa como capa protectora (**Figura 2.33e**). Finalmente, se elimina la resina mediante un lavado con acetona, isopropanol y agua desionizada (**Figura 2.33f**).

La estructura final de los electrodos interdigitados se ilustra en la **Figura 2.34**, así como en la **Figura 2.32g**, donde se muestra una fotografía del dispositivo final. Estos dispositivos se utilizaron para el sensado de vapores utilizando películas LB de MOF como capa activa depositada sobre los mismos. También se llevó a cabo caracterización complementaria de la estructura de las películas LB sobre los dispositivos, empleando SEM, GIXRD y AFM, entre otras técnicas.



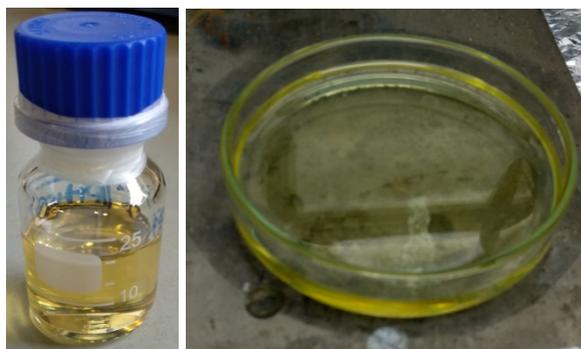
**Figura 2.34.** Estructura final de los chips con electrodos interdigitados, junto con las dimensiones características de los mismos. Longitud total de los 2 electrodos principales: 2,25 cm; longitud de cada electrodo interdigitado: 0,78 cm; espacio entre electrodos: 30  $\mu\text{m}$ ; anchura de cada electrodo interdigitado: 30  $\mu\text{m}$ .

### ➤ PTMSP

Se emplearon soportes ultrapermeables de 80  $\mu\text{m}$  de espesor para realizar estudios de separación de gases empleando películas LB/LS como capa selectiva (**Figura 2.32h**). La preparación de estos soportes se llevó a cabo mediante un método *drop-cast* descrito en la literatura<sup>73-74,105</sup>. Se disuelven 0,30 g de poli(1-trimetilsilil-1-propino) en 15,7 g de tolueno y se dejan en agitación durante aproximadamente 12 horas, empleando agitación por balanceo. La disolución resultante tiene un aspecto viscoso amarillento (**Figura 2.35, izquierda**) y se vierte en una placa Petri de vidrio de 7 cm de diámetro para permitir la evaporación del disolvente (**Figura 2.35, derecha**). Con objeto de ralentizar la misma, para que la membrana no quede agrietada y arrugada, se coloca encima de la placa un embudo de plástico al que se le coloca un pequeño trozo de papel en la caña para reducir aún más la superficie de contacto con el aire. Se deja evaporar durante aproximadamente 72 horas.

Una vez evaporado el disolvente, se despegan las membranas de las placas de vidrio con ayuda de agua destilada, ya que el polímero es hidrófobo. A continuación, se secan entre hojas de papel de filtro, colocando un peso encima para evitar que se arruguen, durante aproximadamente 12 horas. Seguidamente, se sumerge la membrana en metanol durante 24 horas para eliminar el tolueno que haya quedado atrapado en la estructura. Finalmente, se secan durante al menos 24 horas utilizando papel de filtro y un peso encima.

Las membranas secas se cortan a la medida deseada, que depende de la caracterización posterior que se quiera realizar. Para los estudios de separación de gases se emplearon cuadrados de  $2,7 \times 2,7$  cm de lado, mientras que para el resto de estudios se cortan trozos de aproximadamente  $2 \times 2$  cm. Estos recortes se pegan a un soporte de vidrio de las mismas dimensiones, colocando trozos delgados de cinta de carbono por los bordes del sustrato. Una vez fijado el recorte sobre el sustrato de vidrio, el soporte está listo para la deposición de películas ultradelgadas mediante la técnica LS.



**Figura 2.35.** Aspecto de una disolución de PTMSP en tolueno y vertido de la misma sobre una placa de Petri para su evaporación.

➤ **Fibras textiles convencionales. Fibras textiles conductoras**

Se han depositado películas LB/LS sobre hilo de algodón utilizado para costurería, hilo de Nylon y seda dental sin cera. También se han utilizado distintas fibras conductoras comerciales obtenidas de Amazon US: fibras de plata (*Kookye*, referencia *B07PFTXZLG*), hilo del polímero Vectran<sup>®</sup> recubierto con plata (*Liberator<sup>®</sup> 40*, referencia *B01NBKYQTH*) y fibra de poliéster recubierta con plata (*BCP*, referencia *B01FYREPII*). Estos estudios se llevaron a cabo empleando soportes de PMMA fabricados con ayuda de un sistema de corte láser (*VLS 3.5 Desktop Platform*) para poder incorporar las fibras al brazo de transferencia de la cuba de Langmuir.

En la **Figura 2.32i** se muestra una fotografía de todas estas fibras. Asimismo, se estudió la transferencia de películas delgadas sobre distintas piezas de tela de algodón y lino en las que se cosieron fibras conductoras *Liberator<sup>®</sup> 40* en forma de

electrodos interdigitados (**Figura 2.32j**). Para facilitar el proceso de transferencia de las películas LB/LS, se emplearon soportes circulares de PMMA.

Los diferentes tipos de soportes fueron fabricados por investigadores del *Grupo de Sensores de KAUST* y su aspecto final y dimensiones se muestran en contexto en el **Capítulo 10, Sección 2.2** por simplicidad y para mostrar los puntos fuertes y débiles de cada diseño.

## **7. Resumen de equipos y disolventes empleados**

En esta sección se reseñan a modo de resumen y consulta rápida, los disolventes empleados en la preparación de las disoluciones/suspensiones (**Tabla 2.2**) y en los distintos experimentos llevados a cabo durante esta Tesis Doctoral, así como todos los equipos empleados y que han sido presentados a lo largo de este capítulo (**Tabla 2.3**).

**Tabla 2.2.** Resumen de los diferentes disolventes y reactivos empleados durante la Tesis Doctoral.

<b>Disolvente</b>	<b>CAS</b>	<b>Pureza (%)</b>	<b>Casa comercial y referencia</b>
Cloroformo	67-66-3	99,8	Macron Chemicals (Avantor), 6754-25
Diclorometano	75-09-2	99,8	Acros Organics, 364230010
Metanol	67-56-1	99,9	Fisher Chemical, M/4062/15
Etanol	64-17-5	99,9	VWR, 20821.365
Acetona	67-64-1	99,8	Fisher Chemical, A/0606/17
Tetrahidrofurano	109-99-9	99,9	Fisher Chemical, T/0706/PB17
Tolueno	108-88-3	99,9	Sigma-Aldrich, 34866-2.5L-M
Pentano	109-66-0	99	Fisher Chemical, P399-1
Hexano	110-54-3	95	Sigma-Aldrich, 270504-2.5L
Ciclohexano	110-82-7	99,9	Sigma-Aldrich, 650455-1L
Poli(1-trimetilsilil-1-propino)	87842-32-8	95	Gelest, SSP-070
1,1,1,3,3,3-hexametildisilazano	999-97-3	99,9	Sigma-Aldrich, 379212-100ML
Dodecilsulfato de sodio	151-21-3	95	Scharlau, 2026SO04501000
Ácido octadecilfosfónico	4724-47-4	97	Sigma-Aldrich, 715166-1G
Ácido behénico	112-85-6	99	Sigma-Aldrich, 216941-5G

**Tabla 2.3.** Resumen de los equipos empleados en el desarrollo de esta Tesis Doctoral.

Técnica/Propósito	Equipo empleado
<b>Pesada de los materiales</b>	Sartorius CP225D (polvo)
<b>Preparación de disoluciones/suspensiones</b>	Baños de ultrasonidos Selecta Ultrasons 3000683 y Witeg WiseClean WUC-A02H (disolución/suspensión) Sonda de ultrasonicación Hielscher UP400S (disolución/suspensión)
<b>XRD</b>	Siemens D5000 (polvo, <i>Institut Lavoisier de Versailles</i> ) Rigaku D-Max (polvo) PANalytical Empyrean (GIXRD, películas)
<b>Espectroscopia UV-Vis</b>	Varian Cary 50 (disolución/suspensión, películas)
<b>Espectroscopia FTIR</b>	Perkin Elmer Spectrum 100 (polvo, películas)
<b>DLS</b>	Malvern Zetasizer Nano ZS ZEN3600 (disolución/suspensión)
<b>SEM</b>	Zeiss Merlin (polvo, películas; <i>KAUST</i> ) Inspect F50 (polvo, películas)
<b>TEM</b>	FEI Tecnai F30 (películas)
<b>TGA</b>	TA Instruments Q5000-IR (polvo)
<b>AFM</b>	NT-MDT NTEGRA Aura (películas)
<b>TXRF, GISAXS, GIXRD (sincrotrón)</b>	Línea SIRIUS, <i>SOLEIL (París)</i> (películas)
<b>XPS</b>	Kratos AXIS ultraDLD (películas)
<b>Fabricación de películas de Langmuir</b>	NIMA 702BAM KSV-NIMA KN2003 KSV-NIMA 2000-System 3

Técnica/Propósito	Equipo empleado
<b>Adsorción de gases/vapores</b>	BEL Belsorb Mini (polvo, <i>Institut Lavoisier Versailles</i> ) Micromeritics ASAP 2020 (polvo) Micromeritics ASAP 2460 (polvo, <i>Grupo de Nanoquímica Supramolecular y Materiales del ICN2</i> ) Quantachrome Quadrasorb SI (polvo, <i>KAUST</i> ) VTI-SA+ (polvo, <i>KAUST</i> ) VStar (polvo, <i>KAUST</i> ) y VStar 4 (polvo, <i>G2MTech</i> ) Surface Measurement Systems DVS-Vacuum (polvo, <i>Grupo de Nanoquímica Supramolecular y Materiales del ICN2</i> ) Sistema QCM Inficon RQCM con montaje propio (películas)
<b>Potencial superficial</b>	KSV-NIMA SPOT (películas Langmuir)
<b>BAM</b>	KSV-NIMA microBAM (películas Langmuir)
<b>Fabricación de películas LB/LS</b>	KSV-NIMA KN2003 KSV-NIMA 2000-System 3
<b>Tensiómetro óptico</b>	Attension Theta Lite (películas)
<b>QCM</b>	Inficon RQCM (películas) Stanford Research Systems QCM-200 (películas)
<b>Separación de gases</b>	Montaje propio del <i>Grupo CREG</i> (películas)
<b>Sensado de gases/vapores</b>	Sistema QCM Inficon RQCM con montaje propio (películas) Sistema de medida de capacitancia (IDEs) con montaje propio ( <i>Grupo de Sensores, KAUST</i> ) (películas)

## 8. Referencias

- (1) Taurozzi, J. S.; Hackley, V. A.; Wiesner, M. R., Ultrasonic Dispersion of Nanoparticles for Environmental, Health and Safety Assessment – Issues and Recommendations. *Nanotoxicology* **2011**, *5* (4), 711-729.
- (2) Peshkovsky, S. L.; Peshkovsky, A. S., Shock-Wave Model of Acoustic Cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry* **2008**, *15* (4), 618-628.
- (3) Miguel Santos, H.; Lodeiro, C.; Capelo-Martínez, J.-L., The Power of Ultrasound. In *Ultrasound in Chemistry*, 2008; pp 1-16.
- (4) Bragg, W. H.; Bragg, W. L., The Reflection of X-Rays by Crystals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1913**, *88* (605), 428-438.
- (5) Patterson, A. L., The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review* **1939**, *56* (10), 978-982.
- (6) Scherrer, P., Bestimmung Der Inneren Struktur Und Der Größe Von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen. In *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, Zsigmondy, R., Ed. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1912; pp 387-409.
- (7) Bouguer, P., *Essai D'optique, Sur La Gradation De La Lumière*. chez Claude Jombert, ruë S. Jacques, au coin de la ruë des Mathurins, à l'Image Notre-Dame: 1729.
- (8) Lambert, J. H., *Lamberts Photometrie*. W. Engelmann: 1892.
- (9) Beer, Bestimmung Der Absorption Des Rothen Lichts in Farbigen Flüssigkeiten. *Annalen der Physik* **1852**, *162*, 78-88.
- (10) Gauglitz, G.; Moore, D. S., *Handbook of Spectroscopy*. Wiley: 2014.
- (11) Perrin, J., Mouvement Brownien Et Molécules. *J. Phys. Theor. Appl.* **1910**, *9* (1), 5-39.
- (12) Einstein, A., Über Die Von Der Molekularkinetischen Theorie Der Wärme Geforderte Bewegung Von in Ruhenden Flüssigkeiten Suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik* **1905**, *322* (8), 549-560.
- (13) Stetefeld, J.; McKenna, S. A.; Patel, T. R., Dynamic Light Scattering: A Practical Guide and Applications in Biomedical Sciences. *Biophysical Reviews* **2016**, *8* (4), 409-427.
- (14) Mie, G., Contributions on the Optics of Turbid Media, Particularly Colloidal Metal Solutions (Translation). *Annalen der Physik* **1908**, *330*, 377-445.
- (15) Strutt, J., XXXVI. On the Light from the Sky, Its Polarization and Colour. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1871**, *41* (273), 274-279.
- (16) Strutt, J., LVIII. On the Scattering of Light by Small Particles. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1871**, *41* (275), 447-454.
- (17) Sing, K. S. W., Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). In *Pure and Applied Chemistry*, 1985; Vol. 57, p 603.
- (18) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark Alexander, V.; Olivier James, P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing Kenneth, S. W., Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). In *Pure and Applied Chemistry*, 2015; Vol. 87, p 1051.
- (19) von Helmholtz, R., Untersuchungen Über Dämpfe Und Nebel, Besonders Über Solche Von Lösungen. *Annalen der Physik* **1886**, *263*, 508-543.
- (20) Rouquerol, J.; Baron, G. V.; Denoyel, R.; Giesche, H.; Groen, J.; Klobes, P.; Levitz, P.; Neimark, A. V.; Rigby, S.; Skudas, R.; Sing, K.; Thommes, M.; Unger, K., The Characterization of Macroporous Solids: An Overview of the Methodology. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *154*, 2-6.

- (21) Coudert, F.-X.; Boutin, A.; Jeffroy, M.; Mellot-Draznieks, C.; Fuchs, A. H., Thermodynamic Methods and Models to Study Flexible Metal-Organic Frameworks. *Chemphyschem* **2011**, *12* (2), 247-258.
- (22) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60* (2), 309-319.
- (23) Rouquerol, J.; Llewellyn, P.; Rouquerol, F., Is the BET Equation Applicable to Microporous Adsorbents? In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Llewellyn, P. L.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Seaton, N., Eds. Elsevier: 2007; Vol. 160, pp 49-56.
- (24) Langmuir, I., The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society* **1918**, *40* (9), 1361-1403.
- (25) Gurvitsch, L., Physicochemical Attractive Force. *Russian Journal of Physical Chemistry* **1915**, *47*, 805-827.
- (26) Carrott, P. J. M.; Roberts, R. A.; Sing, K. S. W., Adsorption of Neopentane by Nonporous Carbons and Silicas. *Langmuir* **1988**, *4* (3), 740-743.
- (27) Lippens, B. C.; de Boer, J. H., Studies on Pore Systems in Catalysts: V. The t Method. *Journal of Catalysis* **1965**, *4* (3), 319-323.
- (28) Horváth, G.; Kawazoe, K., Method for the Calculation of Effective Pore Size Distribution in Molecular Sieve Carbon. *Journal of Chemical Engineering of Japan* **1983**, *16* (6), 470-475.
- (29) Saito, A.; Foley, H. C., Curvature and Parametric Sensitivity in Models for Adsorption in Micropores. *AIChE Journal* **1991**, *37* (3), 429-436.
- (30) Landers, J.; Gor, G. Y.; Neimark, A. V., Density Functional Theory Methods for Characterization of Porous Materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2013**, *437*, 3-32.
- (31) Airaksinen, S.; Karjalainen, M.; Shevchenko, A.; Westermarck, S.; Leppanen, E.; Rantanen, J.; Yliruusi, J., Role of Water in the Physical Stability of Solid Dosage Formulations. *Journal of Pharmaceutical Sciences* **2005**, *94* (10), 2147-65.
- (32) Allada, R.; Maruthapillai, A.; Palanisamy, K.; Chappa, P., Moisture Sorption-Desorption Characteristics and the Corresponding Thermodynamic Properties of Carvedilol Phosphate. *Journal of Pharmacy & Bioallied Sciences* **2017**, *9* (1), 16-21.
- (33) Bley, O.; Siepmann, J.; Bodmeier, R., Characterization of Moisture-Protective Polymer Coatings Using Differential Scanning Calorimetry and Dynamic Vapor Sorption. *Journal of Pharmaceutical Sciences* **2009**, *98* (2), 651-664.
- (34) Rhim, J.-W.; Lee, J. H., Thermodynamic Analysis of Water Vapor Sorption Isotherms and Mechanical Properties of Selected Paper-Based Food Packaging Materials. *Journal of Food Science* **2009**, *74* (9), E502-E511.
- (35) Hubbard, A. T., *The Handbook of Surface Imaging and Visualization*. Taylor & Francis: 1995.
- (36) McGuire, G. E.; Swanson, M. L.; Parikh, N. R.; Simko, S.; Weiss, P. S.; Ferris, J. H.; Nemanich, R. J.; Chopra, D. R.; Chourasia, A. R., Surface Characterization. *Analytical Chemistry* **1995**, *67* (12), 199-220.
- (37) Kaur, R.; Bhullar, G. K.; Raina, K. K., Alignment of Polymer Dispersed Nanometric Films of Ferroelectric Liquid Crystalline Molecules. *Journal of Molecular Liquids* **2019**, *294*, 111664.
- (38) Collins, J.; Funfschilling, D.; Dennin, M., Langmuir Blodgett Films of Arachidic Acid and a Nematic Liquid Crystal: Characterization and Use in Homeotropic Alignment. *Thin Solid Films* **2006**, *496* (2), 601-605.
- (39) Hafiz, H. R.; Nakanishi, F., Photoresponsive Liquid Crystal Display Driven by New Photochromic Azobenzene-Based Langmuir Blodgett Films. *Nanotechnology* **2003**, *14* (6), 649-654.
- (40) Ducharme, S.; Reece, T. J.; Othon, C. M.; Rannow, R. K., Ferroelectric Polymer Langmuir-Blodgett Films for Nonvolatile Memory Applications. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability* **2005**, *5* (4), 720-735.

- (41) Matsui, J.; Yoshida, S.; Mikayama, T.; Aoki, A.; Miyashita, T., Fabrication of Polymer Langmuir–Blodgett Films Containing Regioregular Poly(3-hexylthiophene) for Application to Field-Effect Transistor. *Langmuir* **2005**, *21* (12), 5343-5348.
- (42) Zhu, H.; Miyashita, T.; Mitsuishi, M., Energy Storage Behaviors in Ferroelectric Capacitors Fabricated with sub-50 nm Poly(vinylidene fluoride) Langmuir–Blodgett Nanofilms. *Polymer Journal* **2019**, *51* (8), 795-801.
- (43) Benito, J.; Sorribas, S.; Lucas, I.; Coronas, J.; Gascon, I., Langmuir–Blodgett Films of the Metal–Organic Framework MIL-101(Cr): Preparation, Characterization, and CO<sub>2</sub> Adsorption Study Using a QCM-Based Setup. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8* (25), 16486-16492.
- (44) Capone, S.; Manera, M. G.; Taurino, A.; Siciliano, P.; Rella, R.; Luby, S.; Benkovicova, M.; Siffalovic, P.; Majkova, E., Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticle Multilayers Deposited by the Langmuir–Blodgett Technique for Gas Sensors Application. *Langmuir* **2014**, *30* (4), 1190-1197.
- (45) Kundu, S., Layer-by-Layer Assembly of Thiol-Capped Au Nanoparticles on a Water Surface and Their Deposition on H-Terminated Si(001) by the Langmuir–Blodgett Method. *Langmuir* **2011**, *27* (7), 3930-3936.
- (46) Benito, J.; Fenero, M.; Sorribas, S.; Zornoza, B.; Msayib, K. J.; McKeown, N. B.; Téllez, C.; Coronas, J.; Gascón, I., Fabrication of Ultrathin Films Containing the Metal Organic Framework Fe-MIL-88B-NH<sub>2</sub> by the Langmuir–Blodgett Technique. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2015**, *470*, 161-170.
- (47) Giancane, G.; Bettini, S.; Valli, L., State of Art in the Preparation, Characterisation and Applications of Langmuir–Blodgett Films of Carbon Nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, *354* (1), 81-90.
- (48) Giancane, G.; Ruland, A.; Sgobba, V.; Manno, D.; Serra, A.; Farinola, G. M.; Omar, O. H.; Guldi, D. M.; Valli, L., Aligning Single-Walled Carbon Nanotubes by Means of Langmuir–Blodgett Film Deposition: Optical, Morphological, and Photo-Electrochemical Studies. *Advanced Functional Materials* **2010**, *20* (15), 2481-2488.
- (49) Zhang, J.; Liao, Z.; Gao, Y.; Zhang, M. In *Embedding Langmuir-Blodgett Carbon Nanotube Array to Enhance Performance of Amorphous InGaZnO Thin Film Transistor*, 2018 IEEE 18th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO), 23-26 July 2018; 2018; pp 1-5.
- (50) Nie, H.-L.; Dou, X.; Tang, Z.; Jang, H. D.; Huang, J., High-Yield Spreading of Water-Miscible Solvents on Water for Langmuir–Blodgett Assembly. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (33), 10683-10688.
- (51) Mackay, D.; Bobra, A.; Shiu, W. Y.; Yalkowsky, S. H., Relationships between Aqueous Solubility and Octanol-Water Partition Coefficients. *Chemosphere* **1980**, *9* (11), 701-711.
- (52) Gauss, C. F., Principia Generalia Theoriae Figurae Fluidorum in Statu Aequilibrii. In *Werke*, Springer: 1877; pp 29-77.
- (53) Wilhelmy, L., Ueber Die Abhängigkeit Der Capillaritäts-Constanten Des Alkohols Von Substanz Und Gestalt Des Benetzten Festen Körpers. *Annalen der Physik* **1863**, *195* (6), 177-217.
- (54) Harkins, W., *The Physical Chemistry of Surface Films*. Reinhold: 1952.
- (55) Olejnik, P.; Gniadek, M.; Palys, B., Layers of Polyaniline Nanotubes Deposited by Langmuir–Blodgett Method. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (18), 10424-10429.
- (56) Rubira, R. J. G.; Aoki, P. H. B.; Constantino, C. J. L.; Alessio, P., Supramolecular Architectures of Iron Phthalocyanine Langmuir–Blodgett Films: The Role Played by the Solution Solvents. *Applied Surface Science* **2017**, *416*, 482-491.
- (57) Oliveira, O. N.; Taylor, D. M.; Morgan, H., Modelling the Surface Potential-Area Dependence of a Stearic Acid Monolayer. *Thin Solid Films* **1992**, *210-211*, 76-78.

- (58) Ahuja, R.; Caruso, P.-L.; Möbius, D.; Paulus, W.; Ringsdorf, H.; Wildburg, G., Formation of Molecular Strands by Hydrogen Bonds at the Gas–Water Interface: Molecular Recognition and Quantitative Hydrolysis of Barbituric Acid Lipids. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1993**, *32* (7), 1033-1036.
- (59) Hoenig, D.; Moebius, D., Direct Visualization of Monolayers at the Air-Water Interface by Brewster Angle Microscopy. *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95* (12), 4590-4592.
- (60) Marra, W. C.; Eisenberger, P.; Cho, A. Y., X-Ray Total-External-Reflection-Bragg Diffraction: A Structural Study of the GaAs-Al Interface. *Journal of Applied Physics* **1979**, *50*, 6927-6933.
- (61) Levine, J. R.; Cohen, J. B.; Chung, Y. W.; Georgopoulos, P., Grazing-Incidence Small-Angle X-Ray Scattering: New Tool for Studying Thin Film Growth. *Journal of Applied Crystallography* **1989**, *22* (6), 528-532.
- (62) Elder, F. R.; Gurewitsch, A. M.; Langmuir, R. V.; Pollock, H. C., Radiation from Electrons in a Synchrotron. *Physical Review* **1947**, *71* (11), 829-830.
- (63) Lawrence, E. O.; Livingston, M. S., The Production of High Speed Light Ions without the Use of High Voltages. *Physical Review* **1932**, *40* (1), 19-35.
- (64) What Is a Synchrotron? <http://archive.synchrotron.org.au/synchrotron-science/what-is-a-synchrotron> (Fecha de acceso: 12/10/2019).
- (65) Ciatto, G.; Chu, M. H.; Fontaine, P.; Aubert, N.; Renevier, H.; Deschanvres, J. L., Sirius: A New Beamline for in Situ X-Ray Diffraction and Spectroscopy Studies of Advanced Materials and Nanostructures at the Soleil Synchrotron. *Thin Solid Films* **2016**, *617*, 48-54.
- (66) Blodgett, K. B., Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface. *Journal of the American Chemical Society* **1935**, *57* (6), 1007-1022.
- (67) Feng, C. L.; Zhang, Y. J.; Jin, J.; Song, Y. L.; Xie, L. Y.; Qu, G. R.; Jiang, L.; Zhu, D. B., Reversible Wettability of Photoresponsive Fluorine-Containing Azobenzene Polymer in Langmuir–Blodgett Films. *Langmuir* **2001**, *17* (15), 4593-4597.
- (68) Gonawala, S.; Baydoun, H.; Wickramasinghe, L.; Verani, C. N., Efficient Water Oxidation with Electromodified Langmuir–Blodgett Films of Procatalytic [Co<sup>III</sup>(N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)] Metallosurfactants on Electrodes. *Chemical Communications* **2016**, *52* (54), 8440-8443.
- (69) Scholl, F. A.; Caseli, L., Langmuir and Langmuir–Blodgett Films of Lipids and Penicillinase: Studies on Adsorption and Enzymatic Activity. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2015**, *126*, 232-236.
- (70) Büyükkabasakal, K.; Acikbas, S. C.; Deniz, A.; Acikbas, Y.; Capan, R.; Erdogan, M., Chemical Sensor Properties and Mathematical Modeling of Graphene Oxide Langmuir-Blodgett Thin Films. *IEEE Sensors Journal* **2019**, *19* (20), 9097-9104.
- (71) Giancane, G.; Valli, L., State of Art in Porphyrin Langmuir–Blodgett Films as Chemical Sensors. *Advances in Colloid and Interface Science* **2012**, *171-172*, 17-35.
- (72) Lee, J.-H.; Kang, W.-S.; Najeeb, C. K.; Choi, B.-S.; Choi, S.-W.; Lee, H. J.; Lee, S. S.; Kim, J.-H., A Hydrogen Gas Sensor Using Single-Walled Carbon Nanotube Langmuir–Blodgett Films Decorated with Palladium Nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2013**, *188*, 169-175.
- (73) Benito, J.; Sánchez-Láinez, J.; Zornoza, B.; Martín, S.; Carta, M.; Malpass-Evans, R.; Téllez, C.; McKeown, N. B.; Coronas, J.; Gascón, I., Ultrathin Composite Polymeric Membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separation with Minimum Thickness and High CO<sub>2</sub> Permeance. *ChemSusChem* **2017**, *10* (20), 4014-4017.
- (74) Benito, J.; Vidal, J.; Sánchez-Láinez, J.; Zornoza, B.; Téllez, C.; Martín, S.; Msayib, K. J.; Comesaña-Gándara, B.; McKeown, N. B.; Coronas, J.; Gascón, I., The Fabrication of Ultrathin Films and Their Gas Separation Performance from Polymers of Intrinsic Microporosity with Two-Dimensional (2D) and Three-Dimensional (3D) Chain Conformations. *Journal of Colloid and Interface Science* **2019**, *536*, 474-482.

- (75) Cao, Y.; Wei, Z.; Liu, S.; Gan, L.; Guo, X.; Xu, W.; Steigerwald, M. L.; Liu, Z.; Zhu, D., High-Performance Langmuir–Blodgett Monolayer Transistors with High Responsivity. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49* (36), 6319-6323.
- (76) Kaur, H.; Yadav, S.; Srivastava, A. K.; Singh, N.; Schneider, J. J.; Sinha, O. P.; Agrawal, V. V.; Srivastava, R., Large Area Fabrication of Semiconducting Phosphorene by Langmuir-Blodgett Assembly. *Scientific Reports* **2016**, *6*, 34095.
- (77) Sizov, A. S.; Anisimov, D. S.; Agina, E. V.; Borshchev, O. V.; Bakirov, A. V.; Shcherbina, M. A.; Grigorian, S.; Bruevich, V. V.; Chvalun, S. N.; Paraschuk, D. Y.; Ponomarenko, S. A., Easily Processable Highly Ordered Langmuir-Blodgett Films of Quaterthiophene Disiloxane Dimer for Monolayer Organic Field-Effect Transistors. *Langmuir* **2014**, *30* (50), 15327-15334.
- (78) Langmuir, I.; Schaefer, V. J., Activities of Urease and Pepsin Monolayers. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60* (6), 1351-1360.
- (79) Pedrosa, J.-M.; Romero, M. T. M.; Camacho, L.; Möbius, D., Organization of an Amphiphilic Azobenzene Derivative in Monolayers at the Air–Water Interface. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106* (10), 2583-2591.
- (80) Hasegawa, T.; Ushiroda, Y.; Kawaguchi, M.; Kitazawa, Y.; Nishiyama, M.; Hiraoka, A.; Nishijo, J., UV Absorption Spectroscopic Analysis of the Molecular Orientation of a Drug Penetrated into a DPPC Membrane. *Langmuir* **1996**, *12* (6), 1566-1571.
- (81) Binnig, G.; Rohrer, H., Scanning Apparatus for Surface Investigation Using Vacuum Tunnel Effect at Cryogenic Temperatures. *Eur. Pat. Appl.*, EP27517 **1981**.
- (82) Hooke, R., *Lectures De Potentia Restitutiva or of Spring Explaining the Power of Springing Bodies*. London, 1678.
- (83) Curie, J.; Curie, P., Développement par Compression de L'électricité Polaire dans les Cristaux Hémihèdres à Faces Inclinées. *Bulletin de Minéralogie* **1880**, 90-93.
- (84) Sauerbrey, G., Verwendung Von Schwingquarzen Zur Wägung Dünner Schichten Und Zur Mikrowägung. *Zeitschrift für Physik* **1959**, *155* (2), 206-222.
- (85) Young, T., III, An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1805**, *95*, 65-87.
- (86) Wenzel, R. N., Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water. *Industrial & Engineering Chemistry* **1936**, *28* (8), 988-994.
- (87) Cassie, A. B. D.; Baxter, S., Wettability of Porous Surfaces. *Transactions of the Faraday Society* **1944**, *40* (0), 546-551.
- (88) Songolzadeh, M.; Soleimani, M.; Takht Ravanchi, M.; Songolzadeh, R., Carbon Dioxide Separation from Flue Gases: A Technological Review Emphasizing Reduction in Greenhouse Gas Emissions. *The Scientific World Journal* **2014**, *2014*, 34.
- (89) Favre, E., Membrane Processes and Postcombustion Carbon Dioxide Capture: Challenges and Prospects. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *171* (3), 782-793.
- (90) Hersee, S. D.; Ballingall, J. M., The Operation of Metalorganic Bubbler at Reduced Pressure. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **1990**, *8* (2), 800-804.
- (91) Kim, Y. S.; Ha, S.-C.; Yang, H.; Kim, Y. T., Gas Sensor Measurement System Capable of Sampling Volatile Organic Compounds (VOCs) in Wide Concentration Range. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2007**, *122* (1), 211-218.
- (92) Du, W. Y., *Resistive, Capacitive, Inductive, and Magnetic Sensor Technologies*. CRC Press: 2014.
- (93) Chappanda, K. N.; Tchalala, M. R.; Shekhah, O.; Surya, S. G.; Eddaoudi, M.; Salama, K. N., A Comparative Study of Interdigitated Electrode and Quartz Crystal Microbalance Transduction Techniques for Metal–Organic Framework-Based Acetone Sensors. *Sensors* **2018**, *18* (11), 3898.

- (94) Igreja, R.; Dias, C. J., Analytical Evaluation of the Interdigital Electrodes Capacitance for a Multi-Layered Structure. *Sensors and Actuators A: Physical* **2004**, *112* (2), 291-301.
- (95) Teradal, N. L.; Marx, S.; Morag, A.; Jelinek, R., Porous Graphene Oxide Chemi-Capacitor Vapor Sensor Array. *Journal of Materials Chemistry C* **2017**, *5* (5), 1128-1135.
- (96) Li, N.; Chen, X.; Chen, X.; Ding, X.; Zhao, X., Ultrahigh Humidity Sensitivity of Graphene Oxide Combined with Ag Nanoparticles. *RSC Advances* **2017**, *7* (73), 45988-45996.
- (97) Chocarro-Ruiz, B.; Pérez-Carvajal, J.; Avci, C.; Calvo-Lozano, O.; Alonso, M. I.; MasPOCH, D.; Lechuga, L. M., A CO<sub>2</sub> Optical Sensor Based on Self-Assembled Metal–Organic Framework Nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6* (27), 13171-13177.
- (98) Tchalala, M. R.; Belmabkhout, Y.; Adil, K.; Chappanda, K. N.; Cadiou, A.; Bhatt, P. M.; Salama, K. N.; Eddaoudi, M., Concurrent Sensing of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O from Air Using Ultramicroporous Fluorinated Metal–Organic Frameworks: Effect of Transduction Mechanism on the Sensing Performance. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11* (1), 1706-1712.
- (99) Yuan, H.; Tao, J.; Li, N.; Karmakar, A.; Tang, C.; Cai, H.; Pennycook, S. J.; Singh, N.; Zhao, D., On-Chip Tailorability of Capacitive Gas Sensors Integrated with Metal–Organic Framework Films. *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58* (40), 14089-14094.
- (100) Chernikova, V.; Yassine, O.; Shekhah, O.; Eddaoudi, M.; Salama, Khaled N., Highly Sensitive and Selective SO<sub>2</sub> MOF Sensor: The Integration of MFM-300 MOF as a Sensitive Layer on a Capacitive Interdigitated Electrode. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6* (14), 5550-5554.
- (101) Zhang, R.; Zhang, D.; Yao, Y.; Zhang, Q.; Xu, Y.; Wu, Y.; Yu, H.; Lu, G., Metal–Organic Framework Crystal-Assembled Optical Sensors for Chemical Vapors: Effects of Crystal Sizes and Missing-Linker Defects on Sensing Performances. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11* (23), 21010-21017.
- (102) Sapsanis, C.; Omran, H.; Chernikova, V.; Shekhah, O.; Belmabkhout, Y.; Buttner, U.; Eddaoudi, M.; Salama, K. N., Insights on Capacitive Interdigitated Electrodes Coated with MOF Thin Films: Humidity and VOCs Sensing as a Case Study. *Sensors* **2015**, *15* (8), 18153-18166.
- (103) Chappanda, K. N.; Chaix, A.; Surya, S. G.; Moosa, B. A.; Khashab, N. M.; Salama, K. N., Trianglamine Hydrochloride Crystals for a Highly Sensitive and Selective Humidity Sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2019**, *294*, 40-47.
- (104) Omran, H.; Salama, K. N. In *Design and Fabrication of Capacitive Interdigitated Electrodes for Smart Gas Sensors*, 2015 IEEE 3rd International Conference on Smart Instrumentation, Measurement and Applications (ICSIMA), 24-25 Nov. 2015; 2015; pp 1-4.
- (105) Benito, J. Fabricación de Películas Ultradelgadas de Redes Metal-Orgánicas y Polímeros para Procesos de Separación. Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza, 2017.





# **Bloque I**

Películas delgadas de  
redes metal-orgánicas  
(MOF)



### **Índice Capítulo 3. Introducción al Bloque I**

<b>1. Metal-Organic Frameworks (MOF): historia, síntesis y aplicaciones.....</b>	<b>109</b>
<b>2. Películas delgadas de MOF .....</b>	<b>121</b>
<b>2.1. Métodos bajo vacío.....</b>	<b>122</b>
<b>2.2. Métodos en fase líquida o disolución.....</b>	<b>122</b>
<b>2.3. Técnica LB .....</b>	<b>124</b>
<b>3. Referencias.....</b>	<b>128</b>



## 1. Metal-Organic Frameworks (MOF): historia, síntesis y aplicaciones

Los materiales porosos están ampliamente presentes de manera directa o indirecta en nuestra vida diaria. Estos materiales poseen poros en su estructura y, típicamente, la relación del volumen total de poros con respecto al volumen total del material, parámetro conocido como porosidad, se encuentra entre 0,2 y 0,95. A la hora de comparar estos materiales, además de la fracción de porosidad se emplean otros parámetros como, por ejemplo, el volumen específico de poros (volumen total de poros normalizado por la masa de sólido), área específica (área superficial total dividida por la masa de material) así como la distribución de tamaños de poro y sus dimensiones (microporos, mesoporos y macroporos).

De manera tradicional, la naturaleza de los materiales porosos ha sido orgánica o inorgánica, siendo el carbón activo y las zeolitas dos de los ejemplos más destacados. Los primeros destacan por sus altas áreas superficiales y elevadas capacidades de adsorción, mientras que las segundas, además de estas dos propiedades, presentan un alto grado de ordenamiento. Sin embargo, como principales limitaciones, los carbones activos suelen ser amorfos mientras que las zeolitas, en algunos casos, pueden presentar una estabilidad limitada, generalmente reflejada por el colapso de los poros en el proceso de eliminación del agente director o plantilla (típicamente compuestos orgánicos como, por ejemplo, surfactantes que son eliminados por calcinación).

Con el espíritu de mejorar las propiedades de estos materiales clásicos, surgieron los materiales metal-orgánicos o polímeros porosos de coordinación (MOF y PCP, del inglés *Metal-Organic Framework* y *Porous Coordination Polymer*), que podrían considerarse como versiones metal-orgánicas de las zeolitas con un alto grado de ordenamiento. A lo largo de esta Tesis se empleará preferentemente el término MOF para este tipo de compuestos.

Las primeras menciones al término *coordination polymer* en la literatura se remontan a los años 60<sup>1</sup>, y las primeras investigaciones con polímeros de coordinación porosos están representadas por el estudio de diferentes complejos de Werner (complejos inorgánicos clásicos)<sup>\*3</sup>, compuestos de azul de prusia<sup>†, 5-6</sup> y clatratos de

---

\*La contribución al estudio de la química de coordinación por Werner ha sido clave para el desarrollo de varias áreas de la química inorgánica moderna. En 1969 se descubrió que los cristales de ciertos compuestos con la fórmula general  $\text{MX}_2\text{A}_4$ , donde M es un catión metálico divalente con entorno de coordinación octaédrico y X y A son ligandos neutros y aniónicos, respectivamente; eran capaces de adsorber gases debido a los huecos generados por el ineficiente empaquetamiento de los complejos<sup>2</sup>.

† Esta familia de compuestos tiene como fórmula general  $\text{N}_a\text{M}_b[\text{Fe}(\text{CN})_6]_c \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , donde N corresponde a un metal alcalino, M a un metal de transición;  $a$ ,  $b$ ,  $c$  son números estequiométricos y  $n$  el número de moléculas de agua de hidratación. El nombre deriva de su color azulado oscuro característico y su origen se remonta a 1706 por el fabricante de pinturas suizo Diesbach, siendo el primer pigmento sintético moderno<sup>4</sup>.

Hofmann<sup>‡</sup>,<sup>10-11</sup>, estructuras que eran capaces de adsorber de manera reversible pequeñas moléculas. Sin embargo, fue en la década de los 90 con los estudios de Hoskins y Robson<sup>12-13</sup>, la descripción y estudio del MOF 2D de Cd(II)  $\{\text{Cd}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{NO}_3)_2\}$ <sup>14</sup> por M. Fujita *et al.* y de los MOF-2<sup>15</sup> y MOF-5<sup>16-17</sup> por Yaghi y colaboradores, lo que supuso el verdadero inicio a la nueva revolución de los MOF. Mientras que el MOF-2 es el primer ejemplo de MOF con porosidad permanente, el MOF-5 fue el primer MOF robusto y altamente poroso, con una porosidad del 61% y un área superficial de aproximadamente 2300 m<sup>2</sup>/g, valores sustancialmente más altos que los encontrados para zeolitas y carbones activos en aquella época<sup>17</sup>.

Una clasificación ampliamente aceptada por la sociedad científica para estos materiales porosos, los distingue en diferentes generaciones de acuerdo a su estructura y comportamiento<sup>18</sup>. Los compuestos de **primera generación** son aquellas estructuras microporosas en las que la eliminación de las moléculas ocluidas en los poros (disolvente, generalmente) conduce a un colapso irreversible. Esta limitación fue superada con los compuestos de **segunda generación**, los cuales muestran porosidad permanente una vez eliminadas las moléculas de disolvente de los poros. Asimismo, algunas de estas redes son capaces de responder ante estímulos externos (p. ej.: luz, presión), produciendo fenómenos de expansión y contracción, generalmente conocidos como *breathing effect*, lo cual modifica el sistema de poros, conociéndose estos materiales como **tercera generación**.

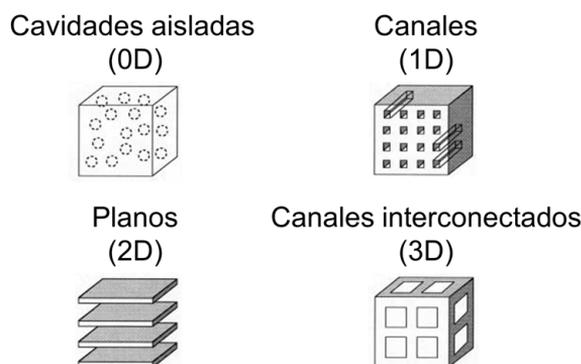
Por otra parte, desde hace unos años, se ha establecido también la **cuarta generación**<sup>19</sup>, que engloba aquellos compuestos que pueden sufrir transformaciones reversibles de fase (p. ej.: transición a estado tipo cristal líquido), manteniendo la porosidad en aquellas fases ordenadas. Por otra parte, el sistema poroso en la red de estos materiales también se clasifica atendiendo al entorno de los poros y su dimensionalidad (**Figura 3.1**). De este modo, es posible encontrar cavidades puntuales (0D), canales aislados (1D), cavidades aisladas y delimitadas entre diferentes planos o capas (2D) y sistemas complejos de poros interconectados (3D).

El término MOF fue acuñado por primera vez por Yaghi en 1995<sup>20</sup> y se puede definir como el polímero de coordinación resultante del ensamblado de unidades inorgánicas mediante ligandos orgánicos politópicos (típicamente moléculas aromáticas rígidas), en el que la red final resultante presenta porosidad interna permanente o potencial (ocupada por moléculas de disolvente, u otros, que pueden ser eliminadas o reemplazadas). Desde entonces, se han publicado numerosos estudios relacionados con estos materiales. A modo de ejemplo, en la **Figura 3.2** se ilustra la

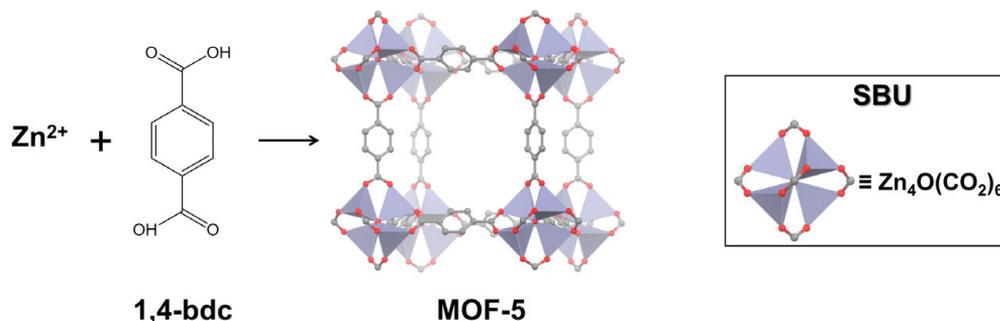
---

<sup>‡</sup> Estos compuestos preparados por K. Hofmann a comienzos del siglo XX<sup>7-8</sup> responden a la fórmula general  $\text{M}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{M}'(\text{CN})_4 \cdot n\text{G}$ , donde M y M' son metales divalentes con índices de coordinación 6 y 4, respectivamente, y G corresponde a moléculas huésped aromáticas (*n* indica el número de moléculas por unidad fórmula). El nombre fue acuñado por H. Powell en 1948<sup>9</sup>, quien también resolvió la estructura cristalina en 1952, revelando que los compuestos preparados por Hofmann estaban formados por cadenas 2D extendidas en el espacio (hasta entonces se creía que eran sólidos moleculares).

construcción del compuesto MOF-5, un MOF ampliamente caracterizado en la literatura, a partir de la combinación de centros  $Zn^{2+}$  con ligandos ácido benceno-1,4-dicarboxílico.

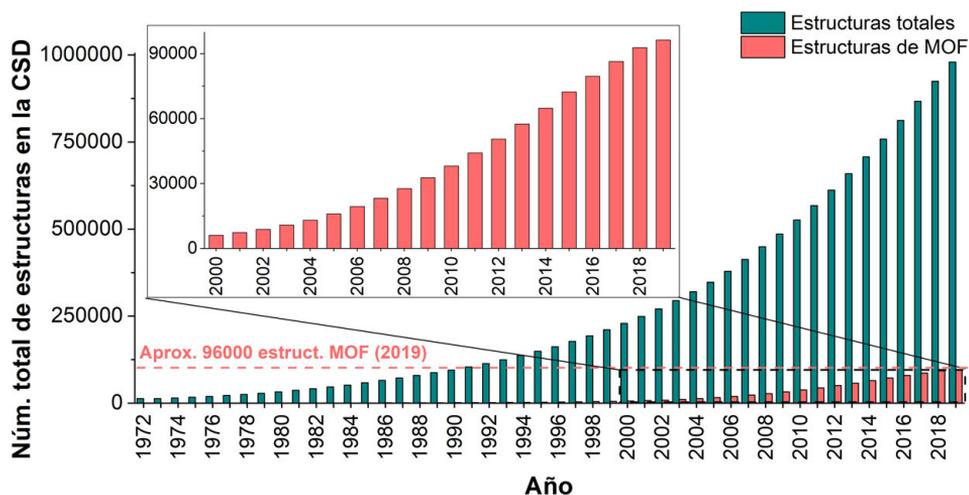


**Figura 3.1.** Clasificación de los sistemas porosos en función de su dimensionalidad. Reproducido de Kitagawa *et al.*<sup>19</sup>



**Figura 3.2.** Representación esquemática de la construcción de la red de MOF-5 a partir de iones  $Zn^{2+}$  (unidad inorgánica) y ligandos ácido benceno-1,4-dicarboxílico (unidad orgánica), donde la SBU está formada por clústeres  $Zn_4O(CO_2)_6$ . Código de colores: Zn (poliedros azules), O (rojo) y C (gris). Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad.

El creciente interés en la síntesis y estudio de MOF se ve reflejado en el continuo incremento de publicaciones sobre este tipo de materiales, así como en las estructuras cristalinas registradas en la *Cambridge Structural Database* (CSD, **Figura 3.3**), principal repositorio de estructuras mantenido por el *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC), en la cual se ha llegado a implementar una categoría que recoge las estructuras de MOF<sup>21</sup>. A finales de 2019, se pueden encontrar unas 96000 estructuras de MOF depositadas. Este verdadero *boom*, originado por su alto ordenamiento y porosidad, así como su elevada versatilidad química, que encuentra su origen en la naturaleza orgánica de los ligandos, ha dado lugar a una gran variedad de nombres para los compuestos.



**Figura 3.3.** Evolución del número de estructuras totales y estructuras de MOF depositadas en la *Cambridge Structural Database* (CSD) desde 1972. En el detalle se muestran las estructuras de MOF depositadas en el período entre los años 2000 a 2019. Los datos se han obtenido a partir de la versión 5.40 de la CSD y el subgrupo de MOF incorporado en ella.

Generalmente, se emplea un acrónimo que hace referencia al laboratorio que ha sintetizado la nueva estructura por primera vez y, entre los más destacados, se pueden distinguir los compuestos MIL (*Matériaux de l'Institut Lavoisier*), UiO (*University of Oslo*), HKUST (*Hong Kong University of Science and Technology*), DUT (*Dresden University of Technology*) y NU (*Northwestern University*). Por otra parte, en otras ocasiones el acrónimo hace referencia al tipo de estructura del material, como en el caso de los ZIF (*Zeolitic Imidazolate Framework*), que son topológicamente isomorfos a las zeolitas. Algunos de los MOF más conocidos son HKUST-1, MOF-5, MIL-53, MIL-101, UiO-66, ZIF-8 y NU-1000. Asimismo, generalmente se suele indicar después del nombre del compuesto el metal de la red, ya que muchos de ellos pueden ser sintetizados con distintos metales (p. ej.: el compuesto MIL-53 puede ser preparado, entre otros, con Al, Fe, Cr y Ga<sup>22</sup>).

El éxito de los MOF, aparte de haber supuesto el nacimiento de numerosas familias de compuestos, ha dado también lugar al uso de una gran variedad de terminología por la comunidad científica, lo cual obligó a la IUPAC a publicar una recomendación en el año 2013 relativa a la definición de los MOF y descripción topológica de sus redes para así aunar criterios<sup>23</sup>. Este esfuerzo se ha mantenido durante estos últimos años mediante la puesta en marcha en 2014 de un proyecto específico en la IUPAC (Ref. 2014-001-2-200). Cabe destacar que, si bien gran parte de los MOF son cristalinos, la IUPAC establece que la cristalinidad no es necesaria para considerar un compuesto como MOF. Por otra parte, la estabilidad química, especialmente al agua, sigue siendo una de las principales limitaciones de cara a la aplicación industrial de los MOF, ya que no todos son lo suficientemente robustos. Entre los más estables, se pueden destacar algunos de los MOF más estudiados

como, por ejemplo, UiO-66(Zr) y MIL-101(Cr)<sup>24</sup>. A este respecto, la aproximación SBU y la química reticular, que se presentarán a continuación, juegan un papel importante de cara a salvar estas limitaciones en el diseño de nuevos compuestos.

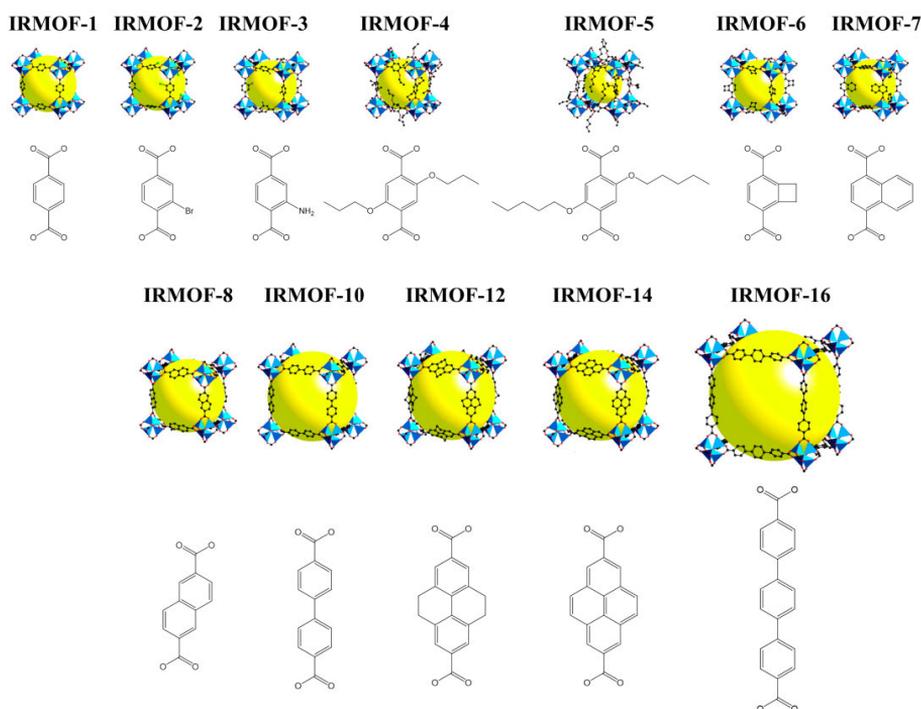
La naturaleza modular es uno de los principales atractivos de los MOF, ya que permite diseñar el entorno molecular con un control preciso del tamaño y geometría de los poros y canales, así como modificar su carácter polar/apolar o hidrófilo/hidrófobo, entre otros aspectos. Prueba de esta gran versatilidad es que en la actualidad se ha explorado el uso de metales de prácticamente todos los grupos de la tabla periódica<sup>25</sup>, donde diferentes estados de oxidación y números de coordinación permiten construir diferentes geometrías. Por otra parte, si se considera que se estiman más de 100 millones de compuestos orgánicos sintetizados por el momento<sup>26</sup>, aunque no todos ellos son ligandos potenciales para formar MOF, el número de estructuras posibles es prácticamente infinito. Entre los grupos coordinativos más comúnmente empleados se pueden señalar las funciones carboxilo, los ligandos basados en unidades imidazol y piridina o los fosfonatos.

Este diseño a la carta de los compuestos se conoce como **química o síntesis reticular**<sup>27-28</sup> y se diferencia de la síntesis tradicional de materiales en la posibilidad de tener un control preciso sobre la geometría de la red, bien por el empleo de condiciones de síntesis perfectamente definidas, o bien por el uso de bloques que mantienen su integridad estructural durante el proceso. Por otra parte, también se distingue de la química supramolecular por la fortaleza de los enlaces metal-ligando en los MOF. Finalmente, cabe señalar que la síntesis reticular facilita la creación de nuevas redes en base al conocimiento previo<sup>29</sup>, si bien esto no garantiza que la red pueda ser preparada o construida con la misma estructura y, por tanto, la síntesis de nuevos MOF se basa en un ensayo de prueba y error. Esta aproximación ha generado un enorme interés en el diseño *in silico* de MOF y predicción de sus propiedades<sup>30-31</sup>.

Las redes de MOF se estudian y describen de acuerdo a la **aproximación de la unidad secundaria de construcción o SBU** (del inglés, *Secondary Building Unit*), que considera que el MOF se extiende en el espacio por el enlace de estas unidades a través de los ligandos orgánicos (véase el ejemplo mostrado anteriormente en la **Figura 3.2**). Esta metodología fue propuesta inicialmente para zeolitas por Meier y Olson<sup>32</sup> y extendida posteriormente por Férey para otros compuestos porosos<sup>33-34</sup>. El uso de ligandos orgánicos rígidos y un conocimiento previo de la química de coordinación del metal empleado y de la geometría de los ligandos, la cual debe mantenerse durante el proceso de síntesis, permite predecir *a priori* la estructura de la red. Esta aproximación, asimismo, posibilita el diseño de series de familias con distintos tamaños de poro, conocidas como **compuestos isoreticulares**. Este concepto, introducido en 2002 por O. Yaghi y M. O’Keeffe<sup>35</sup> y basado en las ideas de Wells<sup>36</sup> y Robson<sup>37</sup>, permite generar grupos de MOF que usualmente difieren únicamente en la longitud del ligando orgánico (este parámetro no suele afectar al tipo de SBU). Aumentando progresivamente esta longitud (expansión reticular), es posible conseguir modificar el

tamaño de poro, el cual puede aumentar por un incremento en el espacio libre o bien puede disminuir debido a la generación de redes interpenetradas, ya que termodinámicamente es más estable la estructura con un menor volumen vacío de poros y el sistema evoluciona en esa dirección durante la síntesis, si no se emplea ninguna estrategia para evitarlo. Entre los espaciadores más comúnmente empleados se pueden señalar los ligandos fenilo y grupos etinilo, entre otros.

También es posible fabricar familias de compuestos isoreticulares en los que se modifica el grupo de anclaje o se incluyen diferentes funciones libres unidas al ligando orgánico, lo cual permite generar MOF con idéntica topología pero distinto carácter hidrófilo/hidrófobo o polar/apolar. El primer ejemplo lo constituye la familia de MOF isoreticulares basados en el MOF-5 (**Figura 3.4**), donde los compuestos IRMOF-1 (o MOF-5) a IRMOF-7 poseen ligandos con diferentes funcionalidad química, mientras que el grupo IRMOF-8 a IRMOF-16 difiere en la longitud del ligando orgánico y número de anillos. Asimismo, en esta serie se forman 4 estructuras interpenetradas ( $n = 9, 11, 13, 15$ ) correspondientes, respectivamente, a los IRMOF  $n = 10, 12, 14$  y 16.



**Figura 3.4.** Estructuras de la serie IRMOF- $n$  ( $n = 1-7, 8, 10, 12, 14, 16$ ) obtenidas a partir de medidas de rayos X sobre monocristal, junto con los ligandos orgánicos correspondientes. Código de colores: Zn (poliedros azules), O (rojo), C (negro), -Br (verde), -NH<sub>2</sub> (azul). Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad. Las grandes esferas centrales amarillas dan una estimación del volumen de poro y corresponden a las esferas de van der Waals más grandes que pueden ser incluidas sin contacto con los átomos de la red. Se han omitido las estructuras interpenetradas IRMOF  $n = 9, 11, 13, 15$ . Imagen adaptada de Yaghi *et al.*<sup>35</sup>

La aproximación SBU considera una representación simple de la red, basándose únicamente la conectividad, sin tomar en cuenta la información química. La nomenclatura utilizada para describir la topología de la red consiste en el uso de un código de tres letras, generalmente escritas en minúscula y negrita, contenido en la base de datos de estructuras de química reticular (RCSR, del inglés *Reticular Chemistry Structure Resource*), una iniciativa mantenida por O. Friedrichs y M. O’Keeffe para facilitar el diseño y descripción de estructuras cristalinas. De este modo, por ejemplo, todos los compuestos de la serie IRMOF mostrada en la **Figura 3.4** tienen una topología de red **pcu** (estas siglas corresponden a red cúbica primitiva –*primitive cubic unit cell*, en inglés–).

### Síntesis

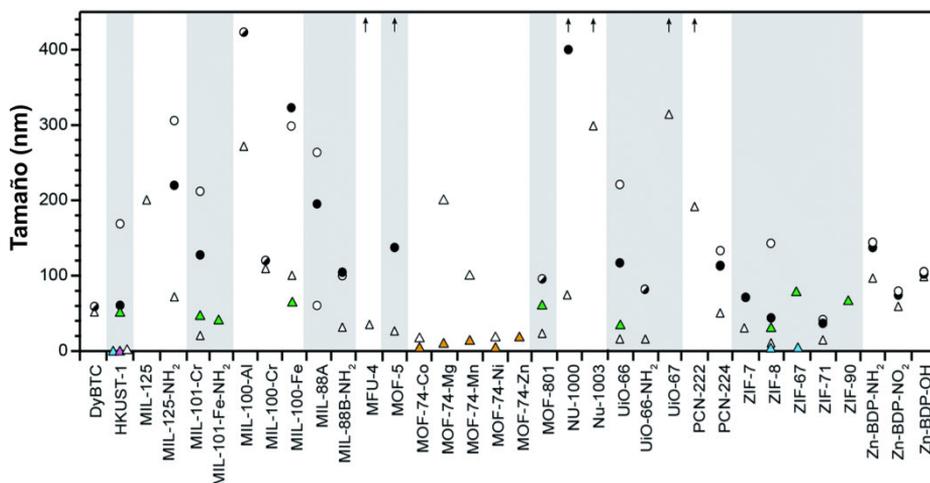
La síntesis de los MOF típicamente involucra la reacción de una sal, que actúa como fuente del metal, con el ligando orgánico mediante **síntesis hidrosolvotermal**, en la cual la reacción tiene lugar en un recipiente sellado (autoclave) a una temperatura por encima del punto de ebullición normal del disolvente y una presión por encima de la atmosférica (presión autógena). Estas condiciones permiten obtener, generalmente, una alta cristalinidad y rendimientos más altos en comparación con la síntesis convencional a presión atmosférica, principalmente por el aumento de la solubilidad de los reactivos. La reacción transcurre bajo condiciones de control cinético y es necesario un preciso ajuste del pH, temperatura y tiempo de reacción, ya que tienen influencia sobre la cristalinidad y morfología de los cristales. Las condiciones típicas de trabajo involucran temperaturas de entre 80 y 260 °C y tiempos de reacción desde unas pocas horas a varios días<sup>38</sup>, siendo estos largos períodos uno de los principales inconvenientes de cara al escalado de las síntesis.

También es posible el empleo de otros métodos como, por ejemplo, la **síntesis asistida por microondas** (se emplea energía de microondas que se genera directamente en la mezcla de reacción en lugar de transmitirse por conducción, reduciendo los tiempos de síntesis y acelerando la nucleación, produciéndose cristales de menor dimensión y con una distribución de tamaños más homogénea, siendo el primer ejemplo el MOF MIL-100(Cr)<sup>39</sup>), **síntesis electroquímica** (la reacción tiene lugar por disolución de un ánodo metálico y reducción electroquímica del ligando por el cátodo, siendo BASF pionera con el MOF HKUST-1<sup>40</sup> –también conocido como Cu-BTC– que fue el primer MOF sintetizado mediante este procedimiento), **síntesis mecanoquímica** (molido mecánico de los precursores en estado sólido o con una pequeña cantidad de disolvente, donde la presión y estrés mecánico generados promueven la reacción de las unidades metálicas con los ligandos orgánicos, p. ej.: Cu(INA)<sub>2</sub><sup>41,§</sup> –primer ejemplo siguiendo este protocolo– y HKUST-1<sup>42</sup>) y **síntesis**

§ INA: Isonicotinato o ion piridin-4-carboxilato

**sonoquímica** (la transmisión directa de potentes ondas de ultrasonidos en el seno de la disolución/suspensión genera altas temperaturas y presiones locales –cavitación– que promueven la reacción, siendo el MOF  $Zn_3(BTC)_2 \cdot 12H_2O$ <sup>43</sup> el primero reportado empleando este procedimiento). Asimismo, algunos MOF también pueden ser preparados mediante **síntesis en disolución/suspensión a presión atmosférica** (p. ej.: ZIF-8(Zn)<sup>44</sup>, MOF-5<sup>45</sup>, HKUST-1<sup>46</sup>, UiO-66<sup>47</sup>).

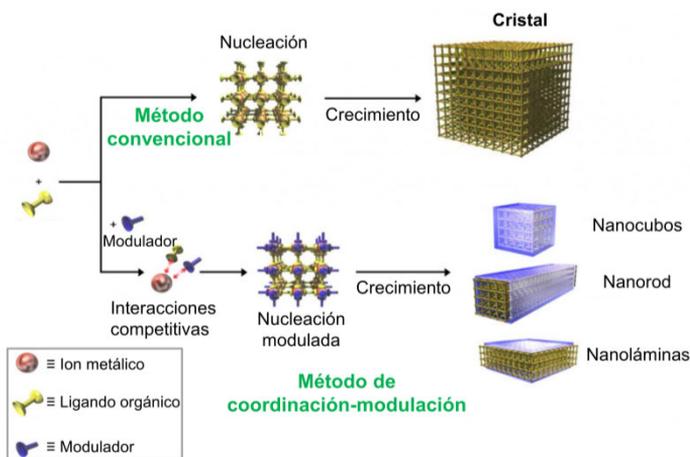
Cabe destacar que, si bien es posible controlar el tamaño y morfología de los cristales con un control preciso de las condiciones de reacción, esto supone un verdadero reto en la práctica. Por ello, la **síntesis de nanopartículas o partículas submicrométricas** de MOF típicamente involucran el uso de síntesis solvotermales asistidas por mediadores o polímeros/surfactantes<sup>48</sup>. Asimismo, la mayoría de estos estudios se han hecho sobre unos pocos MOF. A modo de ejemplo, en la reciente revisión publicada por Brozek *et al.* sobre la síntesis de (nano)partículas de MOF con tamaño controlado, se recogen únicamente 34 compuestos para los cuales se han reportado sus tamaños de manera precisa<sup>49</sup>. Esta publicación muestra, asimismo, que la mayoría de nanoMOF se encuentran en el rango cercano a los 100 nm, con unos pocos ejemplos por debajo de los 20 nm (**Figura 3.5**).



**Figura 3.5.** Recopilación de los MOF reportados hasta la fecha como partículas nano- y submicrométricas y para las cuales se han determinado de manera precisa sus tamaños. Los distintos símbolos corresponden a valores promedio (círculos) o valores mínimos (triángulos), donde los diferentes colores hacen referencia a diversos métodos de preparación distintos (aquí omitidos por simplicidad). Gráfica adaptada de Brozek *et al.*<sup>49</sup>.

La estrategia de empleo de mediadores o moduladores químicos en la síntesis de MOF fue introducida por Kitagawa y colaboradores<sup>50</sup>. Estas especies hacen posible controlar la velocidad de crecimiento cristalino y nucleación, así como el modo de coordinación de los ligandos orgánicos con los centros metálicos. Ello es posible ya que son especies competitivas con una función química similar a los ligandos pero que carecen de capacidad de conexión, permitiendo de este modo un control sobre el

tamaño y forma de las partículas (**Figura 3.6**)<sup>51</sup>. Entre los compuestos más ampliamente utilizados se incluyen algunos ácidos monocarboxílicos como, por ejemplo, los ácidos fórmico, benzoico y acético. Por otra parte, el uso de polímeros o surfactantes, conocidos más generalmente como *capping agents*, que se adhieren a la superficie de las partículas, en síntesis también permite controlar la relación de aspecto y tamaño, así como estabilizarlas previniendo la aglomeración. Entre algunos ejemplos, pueden señalarse los surfactantes CTAB (bromuro de hexadeciltrimetilamonio) y SDS (dodecilsulfato sódico), y los polímeros PVP (polivinilpirrolidona o povidona) y PEG (polietilenglicol). Cabe destacar que, en algunos casos, estas especies pueden unirse preferentemente a determinados planos/caras de los cristales, permitiendo así obtener distintas formas geométricas. En todo caso, en ambas estrategias se realiza un lavado tras la síntesis de las partículas para eliminar los mediadores o *capping agents* de la superficie.



**Figura 3.6.** Ilustración del método de coordinación-modulación y comparación con el crecimiento convencional de cristales. Imagen adaptada de Kitagawa *et al.*<sup>50</sup>

Los poros de las partículas/cristales de MOF, tras la síntesis, contienen en su interior especies de la reacción y moléculas de disolvente, que es necesario eliminar previamente a su uso. Este proceso, conocido como activación, habitualmente se realiza mediante sucesivas etapas de lavado, intercambio de disolvente y calentamiento bajo vacío. Para ello, en primer lugar, se suele lavar el material con el disolvente de la síntesis, con el objetivo de eliminar especies sin reaccionar o productos de descomposición retenidos en los poros de la red. Posteriormente, se lleva a cabo un intercambio de disolvente, empleando generalmente uno con una menor tensión superficial al utilizado en la síntesis. Ello ayuda a que la red sufra un menor estrés durante la posterior etapa de evacuación bajo vacío.

Otro aspecto importante es la funcionalización de los MOF que, como ya se ha indicado anteriormente, es una de las grandes ventajas que ofrece este tipo de materiales gracias a su alta versatilidad. La introducción de distintos grupos

funcionales o generación de sitios activos en la red es de gran importancia en la aplicación de MOFs como catalizadores y para captura y separación de gases, entre otros. Diferentes estrategias son posibles y a continuación se describen brevemente alguna de ellas.

Por una parte, la aproximación más inmediata y empleada es el uso de ligandos orgánicos que incorporen grupos funcionales libres en su estructura (**prefuncionalización**). Éstos pueden emplearse directamente (p. ej.: UiO-66-COOH(Zr)<sup>52</sup>, donde se emplea el ligando benceno-1,2,4-tricarboxilato y un grupo carboxilo queda libre en la red por cada unidad orgánica) o también pueden ser modificados posteriormente a la síntesis, empleándolos como puntos de anclaje o para convertirlos en un nuevo grupo funcional con una reacción química (**funcionalización postsintética**). Por otra parte, la **generación de sitios metálicos coordinativamente insaturados** es posible en algunos casos gracias a la eliminación de alguna molécula de disolvente coordinada al metal del MOF, lo cual da lugar a un centro que puede actuar como ácido de Lewis<sup>38</sup>. También es posible la **encapsulación** de diferentes especies en los poros como, por ejemplo, complejos metálicos o nanopartículas, que puedan actuar como centro activo catalítico. Esta incorporación puede realizarse mediante impregnación en fase líquida o sólida. En todos estos casos, las reacciones típicamente tienen lugar entre la fase sólida (MOF) y una disolución con los reactivos necesarios y, generalmente, se requieren largos tiempos de reacción y altas temperaturas, que no todos los MOF pueden soportar. Asimismo, la difusión de los reactivos a los sitios de reacción es el paso limitante, ya que los poros pueden estar parcialmente bloqueados en el entorno de aquellos centros en los que ya se ha producido la reacción.

Finalmente, una aproximación cada vez más en uso es la preparación de redes con metales<sup>53</sup> o ligandos mixtos<sup>54</sup>, que permite la presencia de distintos centros metálicos y/o diferentes funciones en el MOF.

## Aplicaciones

La enorme versatilidad que permiten los MOF en su construcción es responsable de las numerosas aplicaciones que encuentran en campos tan diversos como, por ejemplo, adsorción de gases<sup>55-56</sup>, catálisis heterogénea<sup>57-58</sup>, sensores químicos<sup>26, 59</sup>, aplicaciones energéticas y ambientales<sup>60-61</sup>, así como liberación controlada de fármacos<sup>62-64</sup>, entre muchas otras. A continuación se destacarán las propiedades de los MOF que marcan su rendimiento en algunas de estas aplicaciones, junto con unos pocos ejemplos representativos.

Las altas áreas superficiales de los MOF son especialmente útiles para el almacenamiento y captura de gases. Sin embargo, en función del gas a almacenar y las

condiciones de operación, hay otras propiedades determinantes. Por ejemplo, en la captura de hidrógeno tiene una especial influencia el volumen de microporos, ya que las moléculas condensan a baja presión en ellos, de acuerdo a una isoterma de adsorción tipo I. Asimismo, de cara al empleo de MOF y otros materiales porosos en almacenamiento de hidrógeno, es importante tener en cuenta tanto la capacidad de adsorción gravimétrica como volumétrica, ya que el espacio para las celdas de almacenamiento suele ser limitado (p. ej.: pilas de combustible de hidrógeno en coches). Finalmente, a modo de ejemplo, el Departamento de Energía de EE.UU. (DoE, del inglés *Department of Energy*) establece unas metas para el almacenamiento de hidrógeno: adsorción gravimétrica de al menos 5,5% y volumétrica de 40 g/L en el rango de -40 a 60 °C y hasta una presión máxima de 100 bar. De entre los diferentes MOF que cumplen estos requisitos, NU-100<sup>65</sup> y NU-1501<sup>66</sup> son los que mejores rendimientos poseen, con áreas BET de 6143 y 7310 m<sup>2</sup>/g y capacidades de adsorción gravimétricas de 16,4% y 14,0%, respectivamente.

Por otra parte, para la captura de CO<sub>2</sub> a bajas presiones, entran en juego otros factores además de las capacidades de adsorción como, por ejemplo, la selectividad en presencia de otros gases como N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, la estabilidad del MOF bajo las condiciones de operación, la afinidad a CO<sub>2</sub> a presiones reales de operación (p. ej.: 0,10 - 0,15 bar en condiciones de post-combustión), así como la cinética de adsorción/desorción –con gran importancia para la reutilización del material–. De entre los materiales con mayor adsorción gravimétrica a bajas presiones (0,1 bar), pueden destacarse el Mg-MOF-74<sup>67</sup> y mmen-Mg<sub>2</sub>(dobpdc)<sup>\*\*</sup>, con un 22,0% y 13,8%, respectivamente.

En relación a aplicaciones biomédicas y de liberación controlada, son propiedades de gran interés tanto la posibilidad de preparar materiales sensibles a estímulos externos, mediante la funcionalización de la red y el empleo de determinados centros metálicos, como la de ajustar precisamente el tamaño de poro para encapsular las especies de interés. A modo de ejemplo, algunos MOF de la familia MIL, como MIL-100 y MIL-101, poseen mesoporos y elevadas áreas superficiales, así como un alto grado de ordenamiento, y han sido estudiados para la liberación controlada de flurbiprofeno, un antiinflamatorio de la familia de los AINE (no esteroide)<sup>69</sup>. Asimismo, Horcajada y colaboradores también han explorado el uso de diferentes MOF de la familia MIL incorporando centros Fe(III) para la liberación de agentes quimioterapéuticos y compuestos retrovirales<sup>63</sup>. También han confirmado la biodegradabilidad y bioseguridad del empleo de NPs de esta familias, demostrando que son degradados a sus constituyentes y excretados del organismo como Fe y ligandos orgánicos<sup>64</sup>.

El preciso control del entorno de los centros metálicos y del sistema de poros también puede ser aprovechado en catálisis, de manera que pueden utilizarse los MOF como microreactores aislados que ponen en contacto próximo las especies implicadas

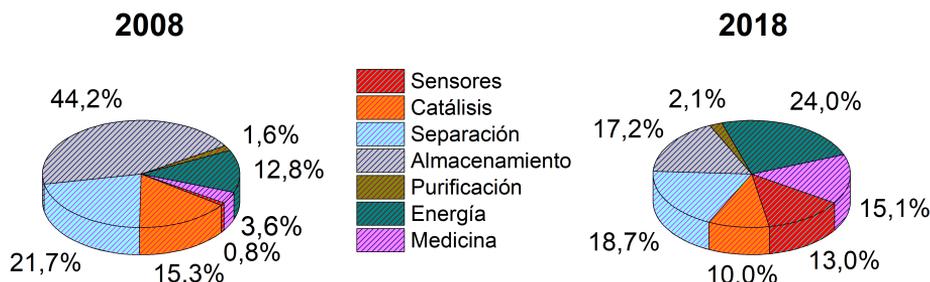
---

\*\* mmen: *N,N'*-dimetiletilenediamina; dobpdc: 4-(4-carboxi-3-hidroxifenil)-2-hidroxibenzoato

(p. ej.: encapsulación del catalizador y confinamiento de los reactivos en las proximidades) y también pueden emplearse como centros activos. Hay numerosos artículos de revisión disponibles acerca de la aplicación de MOF en catálisis, como los de Gascón *et al.*<sup>70-71</sup>, Fahra *et al.*<sup>57</sup> y Su *et al.*<sup>72</sup> Finalmente, el empleo de MOF como sensores químicos, otro campo que recibe una gran atención, se presentará en la **Sección 2 del Capítulo 9**.

Para ilustrar esta gran diversidad, así como el amplio interés en el estudio de estos materiales, en la **Figura 3.7** se representan los porcentajes relativos de publicaciones de MOF en diferentes ámbitos de interés. Es posible observar un enorme incremento en el estudio de nuevas aplicaciones en medicina y sensores, así como en dispositivos y celdas solares, lo cual marca la tendencia de las nuevas áreas de estudio que reinan actualmente la investigación de la aplicación de los MOF. Muchas de estas y otras aplicaciones requieren que el MOF se encuentre en forma de depósito delgado, lo que hace necesario el empleo de diferentes técnicas para la preparación de películas de MOF sobre los dispositivos. Este tipo de estructuras se presentan más detalladamente en la **Sección 2** de este capítulo.

En relación a los usos comerciales, aunque todavía no hay desarrollado un gran mercado, hay más de 100 patentes registradas relacionadas con nuevos MOF, aplicaciones y métodos de síntesis<sup>38</sup>, y es posible encontrar diferentes MOF ya comerciales. Ejemplos destacados incluyen, entre otros, el producto ION-X<sup>73</sup> (Numat Technologies, compañía *spin-out* de O. Farha en la Universidad de Northwestern, EE.UU.) que se emplea para el almacenamiento a presión sub-atmosférica de gases tóxicos como AsH<sub>3</sub> y PH<sub>3</sub>, de manera que una hipotética fuga en la bombona produciría la entrada de aire hacia el interior y no el escape de gas; así como algunos productos de MOFgen<sup>31</sup> (*spin-off* de la Universidad de St. Andrews, Reino Unido) que contienen recubrimientos de MOF en sondas médicas y batas hospitalarias con funciones antimicrobianas. Por otra parte, algunas compañías también comercializan MOF ya sintetizados en polvo como, por ejemplo, BASF bajo la marca Basolite<sup>®</sup>.

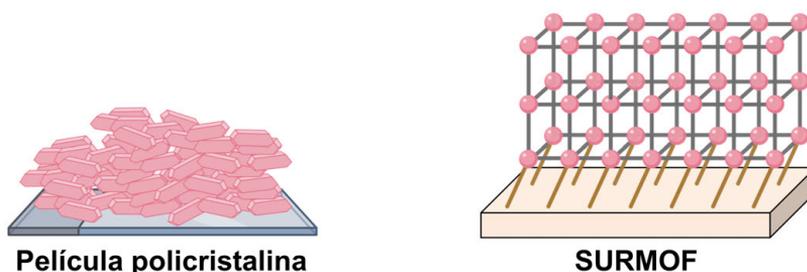


**Figura 3.7.** Distribución de los trabajos de MOF publicados en los años 2008 y 2018 con diferentes aplicaciones dentro de las categorías de sensores, catálisis, separación, almacenamiento, purificación, energía y medicina. Reproducido a partir de los datos de S. Carrasco<sup>74</sup> obtenidos de la *Web of Science* a partir de una muestra de 249 trabajos sobre 413 en 2008 y 3138 sobre 4081 en 2018.

## 2. Películas delgadas de MOF

Algunas aplicaciones requieren la incorporación de los MOF en forma de película delgada para, por ejemplo, mantener las propiedades ópticas o flexibilidad del sustrato/dispositivo. En otras ocasiones, un pequeño espesor es deseado desde el punto de vista de la permeación y difusión, como en el caso de las membranas para separación y sensores químicos, donde el ordenamiento de la película también juega un papel crítico. Por ello, desde el primer artículo de revisión publicado en 2009 por Zacher *et al.*<sup>75</sup>, el campo de las películas delgadas de MOF ha crecido muy rápidamente y han surgido numerosas publicaciones.

Atendiendo a la estructura de las películas, es posible distinguir dos grandes categorías: películas policristalinas y SURMOF (del inglés, *Surface-Oriented Metal Organic Frameworks*). Ambos tipos se ilustran de manera esquemática en la **Figura 3.8**. En las **películas policristalinas**, el recubrimiento está formado directamente por las partículas o cristales de MOF, que pueden estar depositados de una manera más o menos ordenada o ser crecidos directamente sobre un sustrato. Su espesor está relacionado con el tamaño de las partículas/cristales de MOF y típicamente está en el rango de unas pocas micras, por lo que las propiedades que suelen mostrar son similares a las del material en polvo. En el caso de los **SURMOF**, la película está anclada químicamente a la superficie y la construcción se produce secuencialmente (idealmente capa a capa), lo cual permite la fabricación de películas orientadas con muy baja rugosidad y con el espesor de unas pocas celdas unidad, en los que incluso se pueden exponer de manera selectiva diferentes tipos de canales hacia al exterior (lo cual es especialmente interesante en procesos de separación basados en tamaño molecular). Esta estructura tan característica hace que, generalmente, presenten propiedades que pueden diferir respecto a las del MOF en polvo (*bulk*) o las películas policristalinas.



**Figura 3.8.** Representación esquemática de una película policristalina de MOF y de un MOF orientado sobre una superficie (SURMOF). En este último, se representan las unidades inorgánicas como esferas y los ligandos orgánicos como barras.

La aproximación más comúnmente empleada consiste en escoger el o los MOF más apropiados de acuerdo a sus propiedades (p. ej.: tamaño y distribución de poros, funcionalización) y elegir el método de deposición más adecuado a la naturaleza del

material y MOF, así como de la aplicación final del depósito delgado. De esta manera, los numerosos métodos de deposición disponibles se pueden clasificar *grosso modo* en dos grandes grupos: técnicas de deposición en disolución y técnicas a vacío<sup>26</sup>. A continuación, se recoge una breve descripción de los principales métodos empleados dentro de estas dos categorías para la deposición de películas de MOF.

### **2.1. Métodos bajo vacío**

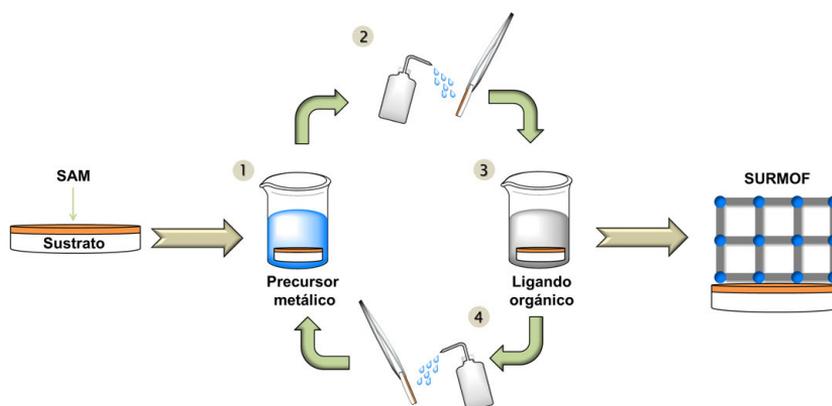
Estas técnicas son necesarias en algunos procesos de fabricación de dispositivos microelectrónicos, en los que los métodos en fase líquida no son adecuados debido a la posibilidad de contaminación de la disolución. En esta categoría se pueden enmarcar, entre otras técnicas, la **deposición química en fase vapor (CVD**, del inglés *Chemical Vapor Deposition*) y la **deposición por capas atómica (ALD**, del inglés *Atomic Layer Deposition*). En ambos casos, se produce la adsorción superficial de los gases con los reactivos, seguida de la reacción química en la superficie. La principal diferencia entre los dos procedimientos recae en cómo se lleva a cabo la introducción de los precursores: mientras que en la **CVD** primeramente se introduce el óxido metálico y luego el ligando, en la **ALD** la alimentación es secuencial ya que, en primer lugar, se satura la superficie con el precursor metálico y, después, se purgan el exceso del mismo y el ambiente de la cámara para introducir, a continuación, la fuente de ligando orgánico y volver a llevar a cabo el purgado. Este proceso se repite cíclicamente según el espesor deseado, depositándose de manera ideal una capa por cada etapa completa. En ambos casos, la calidad del depósito depende de la correcta elección de los gases precursores. Las principales limitaciones son el coste del equipamiento necesario, así como la no disponibilidad en alguna ocasión de precursores adecuados.

Entre otros ejemplos, los MOF ZIF-8(Zn) y UiO-66(Zr) han sido preparados mediante CVD<sup>76</sup> y ALD<sup>77</sup>.

### **2.2. Métodos en fase líquida o disolución**

Entre las técnicas dentro de este grupo, la más destacada es la **epitaxia en fase líquida o LPE** (del inglés, *Liquid Phase Epitaxy*), también conocida en ocasiones como *Layer-by-Layer*. Establecida por Wöll y colaboradores en 2007<sup>78</sup>, es una de las técnicas más empleadas para la fabricación de SURMOF. Este crecimiento es secuencial y se lleva a cabo mediante la inmersión alterna en dos disoluciones diferentes: una contiene el metal o clúster metálico, mientras que la otra está formada por el ligando orgánico. Después de cada inmersión, el sustrato se lava convenientemente para eliminar el exceso de reactivo adsorbido. Asimismo, es

necesaria una funcionalización previa del sustrato, que sirve como anclaje y punto de comienzo para el crecimiento del MOF. En la **Figura 3.9** se muestra una representación de este proceso etapa a etapa.



**Figura 3.9.** Representación esquemática del proceso de ensamblado paso a paso de un SURMOF mediante LPE: un sustrato adecuadamente modificado con una monocapa ensamblada (SAM) en la superficie, se sumerge alternativamente en una disolución que contiene el metal (1) y el ligando orgánico (3), con pasos previos de aclarado entre cada inmersión (2 y 4). El espesor resultante viene determinado por el número de ciclos realizados.

Esta técnica permite un preciso control sobre el espesor de la película, determinado por el número de ciclos llevados a cabo, así como el crecimiento de estructuras orientadas, por lo que ha generado un gran interés. Prueba de ello es el desarrollo de métodos de preparación con una mayor capacidad de escalado (p. ej.: *spray-coating*<sup>79</sup>), así como la automatización del proceso de fabricación mediante el uso de robots que llevan a cabo el proceso secuencial de inmersión en las disoluciones y lavado<sup>80</sup>. Sin embargo, este método se limita al uso de metales con coordinación tipo *paddle-wheel* y también es necesario modificar químicamente la superficie a recubrir, lo cual no siempre es posible.

Por otra parte, en general, es posible la **síntesis directa en condiciones hidrotermales** de la película sobre el sustrato. Para ello, se introduce el sustrato en el interior de una disolución, que puede ser bien la disolución de partida o bien una disolución madre en la que ya hay cristales de MOF formados. Este sustrato, habitualmente, debe estar previamente funcionalizado, lo cual puede lograrse mediante una película autoensamblada con un grupo funcional terminal apropiado o llevando a cabo el sembrado de nanopartículas de MOF u otras especies en la superficie. Posteriormente, la mezcla con el sustrato ya sumergido se somete a condiciones hidrotermales. Generalmente, se obtienen recubrimientos con espesores de unas pocas micras y con una alta cristalinidad<sup>81-82</sup>. Como principales limitaciones, se pueden señalar la necesidad de una adecuada funcionalización previa de la superficie para el correcto anclaje del MOF, así como una estabilidad limitada marcada por la naturaleza

del sustrato y la de su funcionalización, que deben ser capaces de soportar las condiciones de síntesis.

También pueden ser empleados procedimientos de **síntesis electroquímica**. Éstos se han descrito anteriormente en este capítulo para la síntesis de cristales de MOF y Ameloot *et al.*<sup>83</sup> mostraron que, modificando las condiciones de síntesis y en ausencia de agitación, es posible llevar a cabo también el crecimiento de la película sobre el sustrato. En función de la configuración del sistema y sobre qué electrodo se lleva a cabo la deposición, se puede distinguir entre deposición anódica o catódica, así como el método electroforético, en el que las partículas preformadas de MOF se depositan sobre uno de los electrodos por efecto de un campo eléctrico<sup>26</sup>.

Los **métodos coloidales de síntesis** se basan en el ensamblaje directo de las partículas preformadas de MOF y se lleva a cabo, principalmente, mediante *dip-coating*, *drop-casting* o *spin-coating*. El paso limitante es la preparación de una suspensión estable de partículas, que tiene una influencia directa en la calidad de cada capa depositada. Asimismo, es necesario encontrar las condiciones óptimas de preparación como, por ejemplo, concentración, volumen y velocidad de rotación en el caso del *spin-coating*; concentración, velocidad y sentido de deposición en el caso de *dip-coating*; o concentración y volumen para los depósitos preparados por *drop-casting*, por citar algunos ejemplos.

Finalmente, hay diferentes métodos de ensamblado que tienen lugar en la interfase entre dos medios. Entre ellos, la síntesis en la **interfase líquido-líquido** tiene lugar en la frontera entre dos disolventes inmiscibles en contacto y permite la síntesis de películas delgadas autosoportadas<sup>84</sup>; mientras que la síntesis en la **interfase aire-líquido** involucra principalmente el uso de la técnica LB, aunque es posible simular las condiciones de ensamblado de manera local sin necesidad de formar previamente la película<sup>85-86</sup>. A continuación, se presenta en mayor detalle el ensamblado mediante el método de Langmuir-Blodgett, técnica empleada en esta Tesis para la fabricación de las películas delgadas de MOF.

### 2.3. Técnica LB

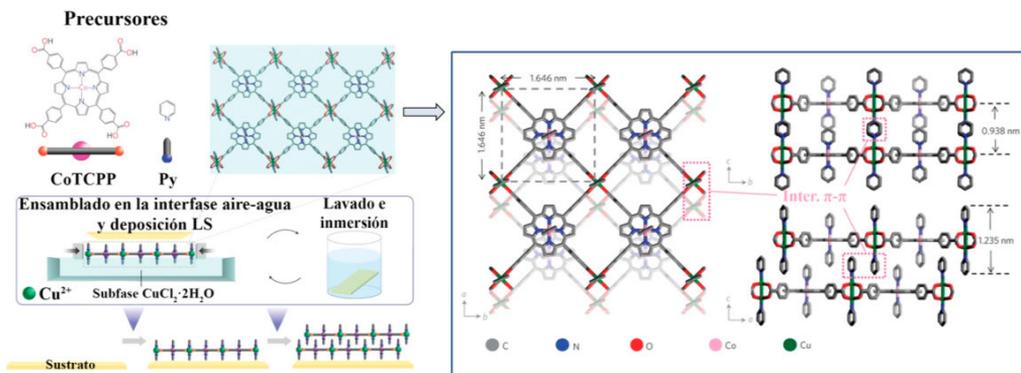
El empleo del método LB para la preparación de películas de MOF ha sido poco explorado en comparación con otras técnicas anteriormente mencionadas. Gran parte de la investigación se ha dirigido a la preparación de redes 2D basadas en porfirinas coordinadas a través de ligandos metálicos introducidos en la subfase acuosa. En los últimos años es de destacar el trabajo pionero llevado a cabo por Makiura *et al.*<sup>87-88</sup>, que caracterizaron mediante GIXRD los depósitos y la formación *in situ* de la película de Langmuir, permitiendo tener una evidencia experimental del

ordenamiento de la red en el plano y fuera del plano ya que, hasta entonces, no había datos estructurales sobre este tipo de redes.

En dichos estudios, se realizó el ensamblado de cada capa de MOF directamente en la interfase aire-agua, dispersando simultáneamente una porfirina de Co, CoTCPP, y piridina (Py), disueltas en una mezcla de  $\text{CHCl}_3$  y MeOH. Asimismo, la subfase empleada es una disolución acuosa de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . La compresión de la película conduce a la formación de una red continua en la superficie, en la que los iones  $\text{Cu}^{2+}$  actúan como enlaces o nodos entre las diferentes unidades de porfirina y en ellos las moléculas de Py se coordinan de manera axial. La transferencia secuencial de estas monocapas permite construir un andamiaje 3D en el que los ligandos piridina ayudan a la cohesión del ensamblado gracias a interacciones tipo  $\pi$ - $\pi$ . Este MOF fue denominado NAFS-1 (el acrónimo NAFS proviene de *Nanofilm of Metal-Organic Frameworks on Surfaces*) y le siguieron otros compuestos análogos como, por ejemplo, NAFS-2<sup>89</sup>, NAFS-13<sup>90</sup> y NAFS-21<sup>91</sup>. En la **Figura 3.10** se resume de manera esquemática este proceso de ensamblado secuencial basado en deposición LS, así como la estructura obtenida a partir de medidas de GIXRD con radiación de Sincrotrón.

Los trabajos enfocados a la preparación de películas empleando partículas o cristales de MOF ya sintetizados son escasos. Furukawa y colaboradores estudiaron, poco después del trabajo pionero de Makiura, la fabricación de películas LB de cristales micrométricos de tres MOF diferentes de  $\text{Cu}$ <sup>92</sup>. Estas películas, sin embargo, a pesar de presentar una buena calidad en términos de grado de recubrimiento y espesor, no son deseables en aplicaciones en las que se requiera mantener las propiedades ópticas del sustrato así como en aquellas en las que la difusión a través de la película deba ser rápida (p. ej.: sensores químicos, catálisis y captura y separación de gases). Asimismo, estos depósitos tan espesos resultan quebradizos, por lo que no son la mejor opción en el caso de requerir la preparación de dispositivos flexibles como, por ejemplo, sensores textiles.

Por otra parte, la reproducibilidad de la técnica LB se ve seriamente afectada debido a la inestabilidad de las suspensiones de partida, producida por la sedimentación de las partículas por su gran tamaño o por su pobre compatibilidad con el disolvente. Para intentar superar la primera limitación, el uso de partículas submicrométricas de MOF fue introducido más tarde, en 2013, por Huo *et al.*<sup>85</sup>, empleando un ensamblaje similar a la técnica LB pero sin realizar la compresión de la superficie, dispersando las partículas sobre la superficie acuosa en un recipiente de fondo bajo, y empleando un surfactante para ayudar a la consolidación de los dominios de partículas de UiO-66(Zr). Las películas obtenidas presentaban un buen recubrimiento pero sin un ordenamiento homogéneo en 2D debido a la aglomeración de las capas. Finalmente, la limitación relativa a la baja afinidad con el disolvente puede ser salvada empleando mezclas con otros disolventes con mayor solubilidad para el compuesto, así como con la funcionalización de la superficie de las partículas.



**Figura 3.10.** Ensamblado del MOF NAFS-1 empleando la transferencia secuencial de películas mediante deposición LS y estructura del MOF derivada a partir de medidas de GIXRD mediante radiación de sincrotrón. Figura adaptada de Makiura *et al.*<sup>87</sup>

En el grupo de investigación PLATÓN, la fabricación de películas de Langmuir de nanopartículas de MOF se inició con el estudio de dos MOF basados en centros Zn(II), ZIF-8(Zn)<sup>93</sup> y Zn-BDC<sup>94</sup>, y la versión con Cu de este último, CuBDC<sup>95</sup>, en sendos trabajos fin de titulación, aunque la hidrofobicidad de estos compuestos producía una gran agregación del material. A estos estudios, le siguió la participación del grupo en el proyecto europeo M<sup>4</sup>CO<sub>2</sub>, destinado a la fabricación de membranas mixtas conteniendo MOF para su uso en captura de CO<sub>2</sub> en procesos de pre- y post-combustión. Una breve introducción a la tecnología de membranas y los principales retos que involucró este proyecto se incluyen en el **Capítulo 6, Sección 3**. Posteriormente, se caracterizó la fabricación de películas mixtas MOF + polímero basadas en Fe-MIL88B-NH<sub>2</sub><sup>96</sup>, que estimuló la línea de investigación con el estudio posterior de nuevos MOF: nanoZIF-11(Zn)<sup>97</sup>, MIL-101(Cr)<sup>98-99</sup>, MIL-96(Al)<sup>100-102</sup> y UiO-66-COOH(Zr)<sup>103</sup>, estos dos últimos MOF caracterizados como parte de esta Tesis y presentados en este mismo Bloque; así como de otro tipo de polímeros de coordinación porosos como, por ejemplo, polímeros de microporosidad intrínseca<sup>††</sup>: PIM-EA-TB(H<sub>2</sub>)<sup>104</sup> y PIM-TMN-Trip<sup>105</sup>.

Esta línea se extendió recientemente también a cajas porosas moleculares como, por ejemplo, los *Metal-Organic Polyhedra*<sup>106-107</sup> (MOP), dedicándose a la investigación de estos últimos el **Bloque II** de esta Tesis. Todos estos estudios han demostrado que la morfología y naturaleza del MOF tienen un impacto crítico en la estabilidad de las suspensiones y la calidad de las películas, siendo *a priori* las partículas esféricas u ovaladas de MOF de naturaleza hidrófila las más apropiadas. En la actualidad, se está caracterizando también la posible influencia de la naturaleza del

<sup>††</sup> Los polímeros de microporosidad intrínseca o PIM (del inglés, *Polymers of Intrinsic Microporosity*) son un tipo de polímeros orgánicos porosos formados por largas cadenas rígidas. La torsión de éstas no permite que lleguen a empaquetarse eficientemente en estado sólido, dando lugar a materiales con un alto volumen libre y generando una red interconectada de poros de tamaño menor a 2 nm. Esta porosidad es, por tanto, inherente o intrínseca al empaquetamiento del material.

metal y, por el momento, los metales que mejor resultado han mostrado han sido los trivalentes (Al y Cr) frente a los divalentes (Zn) o tetravalentes (Zr).

Las principales ventajas que aporta esta técnica son el preciso control sobre el espesor de la película, determinado por el número de ciclos de transferencia, la posibilidad de crear recubrimientos con diferente ordenamiento de cada capa (p. ej.: creación de estructuras no centrosimétricas con aplicaciones en óptica no lineal<sup>108</sup>), así como depósitos con sucesión de capas de distintos materiales. Además, no es necesaria una funcionalización previa de la superficie del sustrato dado que la deposición tiene lugar por fisiorción. El ordenamiento y empaquetamiento de las películas fabricadas se puede asemejar al de los SURMOF, ya que es posible fabricar ensamblados mono- y multicapa con un elevado grado de ordenamiento y un espesor muy bajo. Ello permite potenciar algunas propiedades del MOF con respecto al material en *bulk* o los depósitos policristalinos como, por ejemplo, una mayor difusión y menor rugosidad superficial. Asimismo, el pequeño espesor permite mantener en muchos casos intactas las propiedades ópticas del sustrato. Por otra parte, el alto grado de ordenamiento, pequeño espesor y baja rugosidad de recubrimientos LB continuos abren la puerta a la caracterización de procesos de adsorción-desorción<sup>109-110</sup>.

A lo largo de los **Capítulos 4, 5 y 10** se presentará la aplicación de películas LB de dos MOF diferentes, MIL-96(Al) y UiO-66-COOH(Zr), ambos materiales porosos de segunda generación, para recubrimientos hidrófobos, estudio de procesos de adsorción de gases y vapores y aplicación como sensores de VOC (del inglés, *Volatile Organic Compounds*), esta última tanto en soportes de estado sólido como en dispositivos textiles flexibles. Por coherencia, el **Capítulo 10** se incluye dentro de un Bloque independiente dedicado a sensores químicos.

Todos estos estudios han dado lugar a la publicación de cuatro artículos en revistas de alto impacto, uno de ellos para el MOF de Zr<sup>103</sup> y tres para el MOF de Al<sup>100-102</sup>. Asimismo, hay dos publicaciones más en preparación para el MOF MIL-96(Al). Finalmente, se ha colaborado también en estudios de ensamblado de MOFs basados en porfirinas con aplicación en *qubits* moleculares<sup>111-112</sup>, que se describen brevemente en el **Capítulo 11**, y que han resultado en la preparación de dos publicaciones disponibles en revistas de alto impacto<sup>111-112</sup>.

### 3. Referencias

- (1) Bailar Jr, J., Coordination Polymers. *Interscience: New York* **1964**, *1*, 1-25.
- (2) Allison, S.; Barrer, R., Sorption in the B-Phases of Transition Metal (II) Tetra-(4-Methylpyridine) Thiocyanates and Related Compounds. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1969**, 1717-1723.
- (3) Allison, S. A.; Barrer, R. M., Sorption in the  $\beta$ -Phases of Transition Metal(II) Tetra-(4-methylpyridine) Thiocyanates and Related Compounds. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1969**, (0), 1717-1723.
- (4) Bartoll, J. In *The Early Use of Prussian Blue in Paintings*, Proceedings of the 9th International Conference on NDT of Art, sn: 2008; p 36.
- (5) Buser, H. J.; Schwarzenbach, D.; Petter, W.; Ludi, A., The Crystal Structure of Prussian Blue:  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ . *Inorganic Chemistry* **1977**, *16* (11), 2704-2710.
- (6) Wilde, R. E.; Ghosh, S. N.; Marshall, B. J., Prussian Blues. *Inorganic Chemistry* **1970**, *9* (11), 2512-2516.
- (7) Hofmann, K. A.; Arnoldi, H., Auffällige Unterschiede Homologer Cyclischer Moleküle Im Verhalten Gegen Nickelcyanürammoniak. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1906**, *39* (1), 339-344.
- (8) Hofmann, K. A.; Küspert, F., Verbindungen Von Kohlenwasserstoffen Mit Metallsalzen. *Zeitschrift für anorganische Chemie* **1897**, *15* (1), 204-207.
- (9) Powell, H. M., 15. The Structure of Molecular Compounds. Part IV. Clathrate Compounds. *Journal of the Chemical Society* **1948**, (0), 61-73.
- (10) Dunbar, K. R.; Heintz, R. A., Chemistry of Transition Metal Cyanide Compounds: Modern Perspectives. *Progress in Inorganic Chemistry* **1997**, *45*, 283-392.
- (11) Iwamoto, T., The Hofmann-Type and Related Inclusion Compounds. *Inclusion compounds* **1984**, *1*, 29-57.
- (12) Hoskins, B. F.; Robson, R., Design and Construction of a New Class of Scaffolding-Like Materials Comprising Infinite Polymeric Frameworks of 3D-Linked Molecular Rods. A Reappraisal of the Zinc Cyanide and Cadmium Cyanide Structures and the Synthesis and Structure of the Diamond-Related Frameworks  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$  and  $\text{Cu}^{\text{I}}[4,4',4'',4'''$ -tetracyanotetraphenylmethane] $\text{BF}_4 \cdot \text{XC}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ . *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112* (4), 1546-1554.
- (13) Hoskins, B. F.; Robson, R., Infinite Polymeric Frameworks Consisting of Three Dimensionally Linked Rod-Like Segments. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111* (15), 5962-5964.
- (14) Fujita, M.; Kwon, Y. J.; Washizu, S.; Ogura, K., Preparation, Clathration Ability, and Catalysis of a Two-Dimensional Square Network Material Composed of Cadmium(II) and 4,4'-Bipyridine. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116* (3), 1151-1152.
- (15) Li, H.; Eddaoudi, M.; Groy, T. L.; Yaghi, O. M., Establishing Microporosity in Open Metal-Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for  $\text{Zn}(\text{BDC})$  ( $\text{BDC} = 1,4$ -Benzenedicarboxylate). *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120* (33), 8571-8572.
- (16) Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework. *Nature* **1999**, *402* (6759), 276-279.
- (17) Eddaoudi, M.; Li, H.; Yaghi, O. M., Highly Porous and Stable Metal-Organic Frameworks: Structure Design and Sorption Properties. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122* (7), 1391-1397.

- (18) Susumu, K.; Mitsuru, K., Functional Micropore Chemistry of Crystalline Metal Complex-Assembled Compounds. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1998**, *71* (8), 1739-1753.
- (19) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S.-I., Functional Porous Coordination Polymers. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43* (18), 2334-2375.
- (20) Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H., Selective Binding and Removal of Guests in a Microporous Metal–Organic Framework. *Nature* **1995**, *378* (6558), 703-706.
- (21) Moghadam, P. Z.; Li, A.; Wiggin, S. B.; Tao, A.; Maloney, A. G. P.; Wood, P. A.; Ward, S. C.; Fairen-Jimenez, D., Development of a Cambridge Structural Database Subset: A Collection of Metal–Organic Frameworks for Past, Present, and Future. *Chemistry of Materials* **2017**, *29* (7), 2618-2625.
- (22) Millange, F.; Walton, R. I., MIL-53 and Its Isorecticular Analogues: A Review of the Chemistry and Structure of a Prototypical Flexible Metal–Organic Framework. *Israel Journal of Chemistry* **2018**, *58* (9-10), 1019-1035.
- (23) Stuart, R. B.; Neil, R. C.; Xiao-Ming, C.; Javier, G.-M.; Susumu, K.; Lars, Ö.; Michael, O. K.; Myunghyun Paik, S.; Jan, R., Terminology of Metal–Organic Frameworks and Coordination Polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry* **2013**, *85* (8), 1715-1724.
- (24) Leus, K.; Bogaerts, T.; De Decker, J.; Depauw, H.; Hendrickx, K.; Vrielinck, H.; Van Speybroeck, V.; Van Der Voort, P., Systematic Study of the Chemical and Hydrothermal Stability of Selected “Stable” Metal Organic Frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, *226*, 110-116.
- (25) Yaghi, O. M.; Kalmutzki, M. J.; Diercks, C. S., *Introduction to Reticular Chemistry: Metal–Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks*. Wiley: 2019.
- (26) Liu, J.; Wöll, C., Surface-Supported Metal–Organic Framework Thin Films: Fabrication Methods, Applications, and Challenges. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46* (19), 5730-5770.
- (27) Yaghi, O. M.; O’Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J., Reticular Synthesis and the Design of New Materials. *Nature* **2003**, *423* (6941), 705-714.
- (28) Yaghi, O. M.; Li, H.; Davis, C.; Richardson, D.; Groy, T. L., Synthetic Strategies, Structure Patterns, and Emerging Properties in the Chemistry of Modular Porous Solids. *Accounts of Chemical Research* **1998**, *31* (8), 474-484.
- (29) Yaghi, O. M., Reticular Chemistry: Molecular Precision in Infinite 2D and 3D. *Molecular Frontiers Journal* **2019**, *03* (01), 66-83.
- (30) Coudert, F.-X.; Fuchs, A. H., Computational Characterization and Prediction of Metal–Organic Framework Properties. *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *307*, 211-236.
- (31) Caro, J., Quo Vadis, MOF? *Chemie Ingenieur Technik* **2018**, *90* (11), 1759-1768.
- (32) Meier, W.; Olson, D., Atlas of Zeolite Structure Types, 2nd Edition. *IZA, Zurich* **1987**.
- (33) Férey, G., Oxyfluorinated Microporous Compounds ULM-n: Chemical Parameters, Structures and a Proposed Mechanism for Their Molecular Tectonics. *Journal of Fluorine Chemistry* **1995**, *72* (2), 187-193.
- (34) Férey, G., Building Units Design and Scale Chemistry. *Journal of Solid State Chemistry* **2000**, *152* (1), 37-48.
- (35) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; Keffe, M.; Yaghi, O. M., Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *Science* **2002**, *295* (5554), 469.
- (36) Wells, A. F., *Three Dimensional Nets and Polyhedra*. Wiley: 1977.
- (37) Robson, R., A Net-Based Approach to Coordination Polymers. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2000**, (21), 3735-3744.

- (38) Van Der Voort, P.; Leus, K.; De Canck, E., *Introduction to Porous Materials*. Wiley: 2019.
- (39) Jung, S. H.; Lee, J.; Chang, J., Microwave Synthesis of a Nanoporous Hybrid Material, Chromium Trimesate. *Bulletin Korean Chemical Society* **2005**, *26* (6), 880.
- (40) Mueller, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Puetter, H.; Schierle-Arndt, K.; Pastré, J., Metal–Organic Frameworks—Prospective Industrial Applications. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16* (7), 626-636.
- (41) Pichon, A.; Lazuen-Garay, A.; James, S. L., Solvent-Free Synthesis of a Microporous Metal–Organic Framework. *CrystEngComm* **2006**, *8* (3), 211-214.
- (42) Klimakow, M.; Klobes, P.; Thünemann, A. F.; Rademann, K.; Emmerling, F., Mechanochemical Synthesis of Metal–Organic Frameworks: A Fast and Facile Approach toward Quantitative Yields and High Specific Surface Areas. *Chemistry of Materials* **2010**, *22* (18), 5216-5221.
- (43) Qiu, L.-G.; Li, Z.-Q.; Wu, Y.; Wang, W.; Xu, T.; Jiang, X., Facile Synthesis of Nanocrystals of a Microporous Metal–Organic Framework by an Ultrasonic Method and Selective Sensing of Organoamines. *Chemical Communications* **2008**, (31), 3642-3644.
- (44) Pan, Y.; Liu, Y.; Zeng, G.; Zhao, L.; Lai, Z., Rapid Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) Nanocrystals in an Aqueous System. *Chemical Communications* **2011**, *47* (7), 2071-2073.
- (45) Tranchemontagne, D. J.; Hunt, J. R.; Yaghi, O. M., Room Temperature Synthesis of Metal–Organic Frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron* **2008**, *64* (36), 8553-8557.
- (46) Huo, J.; Brightwell, M.; El Hankari, S.; Garai, A.; Bradshaw, D., A Versatile, Industrially Relevant, Aqueous Room Temperature Synthesis of HKUST-1 with High Space-Time Yield. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1* (48), 15220-15223.
- (47) DeStefano, M. R.; Islamoglu, T.; Garibay, S. J.; Hupp, J. T.; Farha, O. K., Room-Temperature Synthesis of UiO-66 and Thermal Modulation of Densities of Defect Sites. *Chemistry of Materials* **2017**, *29* (3), 1357-1361.
- (48) Cai, X.; Xie, Z.; Li, D.; Kassymova, M.; Zang, S.-Q.; Jiang, H.-L., Nano-Sized Metal–Organic Frameworks: Synthesis and Applications. *Coordination Chemistry Reviews* **2020**, *417*, 213366.
- (49) Marshall, C. R.; Staudhammer, S. A.; Brozek, C. K., Size Control over Metal–Organic Framework Porous Nanocrystals. *Chemical Science* **2019**, *10* (41), 9396-9408.
- (50) Tsuruoka, T.; Furukawa, S.; Takashima, Y.; Yoshida, K.; Isoda, S.; Kitagawa, S., Nanoporous Nanorods Fabricated by Coordination Modulation and Oriented Attachment Growth. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48* (26), 4739-4743.
- (51) Stock, N.; Biswas, S., Synthesis of Metal–Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chemical Reviews* **2012**, *112* (2), 933-969.
- (52) Ragon, F.; Campo, B.; Yang, Q.; Martineau, C.; Wiersum, A. D.; Lago, A.; Guillerm, V.; Hemsley, C.; Eubank, J. F.; Vishnuvarthan, M.; Taulelle, F.; Horcajada, P.; Vimont, A.; Llewellyn, P. L.; Daturi, M.; Devautour-Vinot, S.; Maurin, G.; Serre, C.; Devic, T.; Clet, G., Acid-Functionalized UiO-66(Zr) MOFs and Their Evolution after Intra-Framework Cross-Linking: Structural Features and Sorption Properties. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3* (7), 3294-3309.
- (53) Masoomi, M. Y.; Morsali, A.; Dhakshinamoorthy, A.; Garcia, H., Mixed-Metal MOFs: Unique Opportunities in Metal–Organic Framework (MOF) Functionality and Design. *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58* (43), 15188-15205.
- (54) Burrows, A. D., Mixed-Component Metal–Organic Frameworks (MC-MOFs): Enhancing Functionality through Solid Solution Formation and Surface Modifications. *CrystEngComm* **2011**, *13* (11), 3623-3642.

- (55) Li, Y.; Yang, R. T., Gas Adsorption and Storage in Metal–Organic Framework MOF-177. *Langmuir* **2007**, *23* (26), 12937-12944.
- (56) Hu, Z.; Wang, Y.; Shah, B. B.; Zhao, D., CO<sub>2</sub> Capture in Metal–Organic Framework Adsorbents: An Engineering Perspective. *Advanced Sustainable Systems* **2019**, *3* (1), 1800080.
- (57) Lee, J.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T., Metal–Organic Framework Materials as Catalysts. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38* (5), 1450-1459.
- (58) Bavykina, A.; Kolobov, N.; Khan, I. S.; Bau, J. A.; Ramirez, A.; Gascon, J., Metal–Organic Frameworks in Heterogeneous Catalysis: Recent Progress, New Trends, and Future Perspectives. *Chemical Reviews* **2020**.
- (59) Kumar, P.; Deep, A.; Kim, K.-H., Metal Organic Frameworks for Sensing Applications. *TRAC Trends in Analytical Chemistry* **2015**, *73*, 39-53.
- (60) Zhang, X.; Chen, A.; Zhong, M.; Zhang, Z.; Zhang, X.; Zhou, Z.; Bu, X.-H., Metal–Organic Frameworks (MOFs) and MOF-Derived Materials for Energy Storage and Conversion. *Electrochemical Energy Reviews* **2019**, *2* (1), 29-104.
- (61) Chen, T.-Y.; Huang, Y.-J.; Li, C.-T.; Kung, C.-W.; Vittal, R.; Ho, K.-C., Metal-Organic Framework/Sulfonated Polythiophene on Carbon Cloth as a Flexible Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Energy* **2017**, *32*, 19-27.
- (62) Gao, L.; Chen, Q.; Gong, T.; Liu, J.; Li, C., Recent Advancement of Imidazolate Framework (ZIF-8) Based Nanoformulations for Synergistic Tumor Therapy. *Nanoscale* **2019**, *11* (44), 21030-21045.
- (63) Horcajada, P.; Chalati, T.; Serre, C.; Gillet, B.; Sebrie, C.; Baati, T.; Eubank, J. F.; Heurtaux, D.; Clayette, P.; Kreuz, C.; Chang, J.-S.; Hwang, Y. K.; Marsaud, V.; Bories, P.-N.; Cynober, L.; Gil, S.; Férey, G.; Couvreur, P.; Gref, R., Porous Metal–Organic-Framework Nanoscale Carriers as a Potential Platform for Drug Delivery and Imaging. *Nature Materials* **2010**, *9* (2), 172-178.
- (64) Baati, T.; Njim, L.; Neffati, F.; Kerkeni, A.; Bouttemi, M.; Gref, R.; Najjar, M. F.; Zakhama, A.; Couvreur, P.; Serre, C.; Horcajada, P., In Depth Analysis of the in Vivo Toxicity of Nanoparticles of Porous Iron(III) Metal–Organic Frameworks. *Chemical Science* **2013**, *4* (4), 1597-1607.
- (65) Farha, O. K.; Özgür Yazaydın, A.; Eryazici, I.; Malliakas, C. D.; Hauser, B. G.; Kanatzidis, M. G.; Nguyen, S. T.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T., De Novo Synthesis of a Metal–Organic Framework Material Featuring Ultrahigh Surface Area and Gas Storage Capacities. *Nature Chemistry* **2010**, *2* (11), 944-948.
- (66) Chen, Z.; Li, P.; Anderson, R.; Wang, X.; Zhang, X.; Robison, L.; Redfern, L. R.; Moribe, S.; Islamoglu, T.; Gómez-Gualdrón, D. A.; Yildirim, T.; Stoddart, J. F.; Farha, O. K., Balancing Volumetric and Gravimetric Uptake in Highly Porous Materials for Clean Energy. *Science* **2020**, *368* (6488), 297.
- (67) Bao, Z.; Yu, L.; Ren, Q.; Lu, X.; Deng, S., Adsorption of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on a Magnesium-Based Metal Organic Framework. *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, *353* (2), 549-556.
- (68) McDonald, T. M.; Lee, W. R.; Mason, J. A.; Wiers, B. M.; Hong, C. S.; Long, J. R., Capture of Carbon Dioxide from Air and Flue Gas in the Alkylamine-Appended Metal–Organic Framework Mmen-Mg<sub>2</sub>(dobpdc). *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (16), 7056-7065.
- (69) Al Haydar, M.; Abid, H. R.; Sunderland, B.; Wang, S., Metal Organic Frameworks as a Drug Delivery System for Flurbiprofen. *Drug Design, Development and Therapy* **2017**, *11*, 2685-2695.
- (70) Gascon, J.; Corma, A.; Kapteijn, F.; Llabrés i Xamena, F. X., Metal Organic Framework Catalysis: Quo Vadis? *ACS Catalysis* **2014**, *4* (2), 361-378.
- (71) Rogge, S. M. J.; Bavykina, A.; Hajek, J.; Garcia, H.; Olivos-Suarez, A. I.; Sepúlveda-Escribano, A.; Vimont, A.; Clet, G.; Bazin, P.; Kapteijn, F.; Daturi, M.; Ramos-Fernandez, E. V.; Llabrés i Xamena, F. X.; Van Speybroeck, V.; Gascon, J., Metal–Organic and Covalent Organic Frameworks as Single-Site Catalysts. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46* (11), 3134-3184.

- (72) Liu, J.; Chen, L.; Cui, H.; Zhang, J.; Zhang, L.; Su, C.-Y., Applications of Metal–Organic Frameworks in Heterogeneous Supramolecular Catalysis. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (16), 6011-6061.
- (73) Faust, T., MOFs Move to Market. *Nature Chemistry* **2016**, *8* (11), 990-991.
- (74) Carrasco, S., Chapter 23 - State-of-the-Art and Future Perspectives of MOFs in Medicine. In *Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications*, Mozafari, M., Ed. Woodhead Publishing: 2020; pp 525-551.
- (75) Zacher, D.; Shekhah, O.; Wöll, C.; Fischer, R. A., Thin Films of Metal–Organic Frameworks. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38* (5), 1418-1429.
- (76) Stassen, I.; Styles, M.; Greci, G.; Gorp, H. V.; Vanderlinden, W.; Feyter, S. D.; Falcaro, P.; Vos, D. D.; Vereecken, P.; Ameloot, R., Chemical Vapour Deposition of Zeolitic Imidazolate Framework Thin films. *Nat Mater* **2016**, *15* (3), 304-10.
- (77) Lausund, K. B.; Nilsen, O., All-Gas-Phase Synthesis of UiO-66 through Modulated Atomic Layer Deposition. *Nature communications* **2016**, *7*, 13578-13578.
- (78) Shekhah, O.; Wang, H.; Kowarik, S.; Schreiber, F.; Paulus, M.; Tolan, M.; Sternemann, C.; Evers, F.; Zacher, D.; Fischer, R. A.; Wöll, C., Step-by-Step Route for the Synthesis of Metal–Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (49), 15118-15119.
- (79) Arslan, H. K.; Shekhah, O.; Wohlgemuth, J.; Franzreb, M.; Fischer, R. A.; Wöll, C., High-Throughput Fabrication of Uniform and Homogenous MOF Coatings. *Advanced Functional Materials* **2011**, *21* (22), 4228-4231.
- (80) Shekhah, O., Layer-by-Layer Method for the Synthesis and Growth of Surface Mounted Metal-Organic Frameworks (SURMOFs). *Materials* **2010**, *3* (2), 1302-1315.
- (81) Shekhah, O.; Liu, J.; Fischer, R.; Wöll, C., Mof Thin Films: Existing and Future Applications. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (2), 1081-1106.
- (82) Bétard, A.; Fischer, R. A., Metal–Organic Framework Thin Films: From Fundamentals to Applications. *Chemical Reviews* **2012**, *112* (2), 1055-1083.
- (83) Ameloot, R.; Stappers, L.; Fransae, J.; Alaerts, L.; Sels, B. F.; De Vos, D. E., Patterned Growth of Metal-Organic Framework Coatings by Electrochemical Synthesis. *Chemistry of Materials* **2009**, *21* (13), 2580-2582.
- (84) Ameloot, R.; Vermoortele, F.; Vanhove, W.; Roeyfaers, M. B. J.; Sels, B. F.; De Vos, D. E., Interfacial Synthesis of Hollow Metal–Organic Framework Capsules Demonstrating Selective Permeability. *Nature Chemistry* **2011**, *3* (5), 382-387.
- (85) Lu, G.; Cui, C.; Zhang, W.; Liu, Y.; Huo, F., Synthesis and Self-Assembly of Monodispersed Metal-Organic Framework Microcrystals. *Chemistry – An Asian Journal* **2013**, *8* (1), 69-72.
- (86) Wang, Y.; Zhao, M.; Ping, J.; Chen, B.; Cao, X.; Huang, Y.; Tan, C.; Ma, Q.; Wu, S.; Yu, Y.; Lu, Q.; Chen, J.; Zhao, W.; Ying, Y.; Zhang, H., Bioinspired Design of Ultrathin 2D Bimetallic Metal–Organic-Framework Nanosheets Used as Biomimetic Enzymes. *Advanced Materials* **2016**, *28* (21), 4149-4155.
- (87) Makiura, R.; Motoyama, S.; Umemura, Y.; Yamanaka, H.; Sakata, O.; Kitagawa, H., Surface Nano-Architecture of a Metal–Organic Framework. *Nature Materials* **2010**, *9* (7), 565-571.
- (88) Makiura, R.; Tsuchiyama, K.; Sakata, O., Self-Assembly of Highly Crystalline Two-Dimensional MOF Sheets on Liquid Surfaces. *CrystEngComm* **2011**, *13* (18), 5538-5541.
- (89) Motoyama, S.; Makiura, R.; Sakata, O.; Kitagawa, H., Highly Crystalline Nanofilm by Layering of Porphyrin Metal–Organic Framework Sheets. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (15), 5640-5643.
- (90) Makiura, R.; Konovalov, O., Interfacial Growth of Large-Area Single-Layer Metal-Organic Framework Nanosheets. *Scientific Reports* **2013**, *3* (1), 2506.

- (91) Makiura, R.; Konovalov, O., Bottom-up Assembly of Ultrathin Sub-Micron Size Metal–Organic Framework Sheets. *Dalton Transactions* **2013**, 42 (45), 15931-15936.
- (92) Tsotsalas, M.; Umemura, A.; Kim, F.; Sakata, Y.; Reboul, J.; Kitagawa, S.; Furukawa, S., Crystal Morphology-Directed Framework Orientation in Porous Coordination Polymer Films and Freestanding Membranes Via Langmuir–Blodgett. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22 (20), 10159-10165.
- (93) Benito, J. Study of the Assembly of Langmuir–Blodgett Films of Metal–Organic Frameworks. Trabajo Fin de Máster en Materiales Nanoestructurados para Aplicaciones Nanotecnológicas, Universidad de Zaragoza, 2013.
- (94) Andrés, M. A. Fabricación De Películas Ultradelgadas Mixtas Formadas Por Un Material Poroso Híbrido Organometálico (MOF) Y Un Polímero. Trabajo Fin de Grado en Química, 2014.
- (95) Fenero, M., Fabricación De Películas De Langmuir Y Langmuir–Blodgett De Materiales Nanoestructurados. *Postgrado de Iniciación a la Investigación en Áreas Científicas, Universidad de Zaragoza* **2014**.
- (96) Benito, J.; Fenero, M.; Sorribas, S.; Zornoza, B.; Msayib, K. J.; McKeown, N. B.; Téllez, C.; Coronas, J.; Gascón, I., Fabrication of Ultrathin Films Containing the Metal Organic Framework Fe-MIL-88B-NH<sub>2</sub> by the Langmuir–Blodgett Technique. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2015**, 470, 161-170.
- (97) Andrés, M. A. Metal–Organic Frameworks (MOFs) LB Films Fabrication, Characterization and Applications. Trabajo Fin de Máster en Materiales Nanoestructurados para Aplicaciones Nanotecnológicas, Universidad de Zaragoza, 2015.
- (98) Benito, J.; Sorribas, S.; Lucas, I.; Coronas, J.; Gascon, I., Langmuir–Blodgett Films of the Metal–Organic Framework MIL-101(Cr): Preparation, Characterization, and CO<sub>2</sub> Adsorption Study Using a QCM-Based Setup. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, 8 (25), 16486-16492.
- (99) Navarro, M.; Benito, J.; Paseto, L.; Gascón, I.; Coronas, J.; Téllez, C., Thin-Film Nanocomposite Membrane with the Minimum Amount of MOF by the Langmuir–Schaefer Technique for Nanofiltration. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, 10 (1), 1278-1287.
- (100) Andrés, M. A.; Benzaqui, M.; Serre, C.; Steunou, N.; Gascón, I., Fabrication of Ultrathin MIL-96(Al) Films and Study of CO<sub>2</sub> Adsorption/Desorption Processes Using Quartz Crystal Microbalance. *Journal of Colloid and Interface Science* **2018**, 519, 88-96.
- (101) Andrés, M. A.; Vijjapu, M. T.; Surya, S. G.; Shekhah, O.; Salama, K. N.; Serre, C.; Eddaoudi, M.; Roubeau, O.; Gascón, I., Methanol and Humidity Capacitive Sensors Based on Thin Films of MOF Nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**.
- (102) Rauf, S.; Vijjapu, M. T.; Andrés, M. A.; Gascón, I.; Roubeau, O.; Eddaoudi, M.; Salama, K. N., Highly Selective Metal–Organic Framework Textile Humidity Sensor. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, 12 (26), 29999-30006.
- (103) Andrés, M. A.; Sicard, C.; Serre, C.; Roubeau, O.; Gascón, I., Ultrathin Hydrophobic Films Based on the Metal Organic Framework UiO-66-COOH(Zr). *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2019**, 10, 654-665.
- (104) Benito, J.; Sánchez-Láinez, J.; Zornoza, B.; Martín, S.; Carta, M.; Malpass-Evans, R.; Téllez, C.; McKeown, N. B.; Coronas, J.; Gascón, I., Ultrathin Composite Polymeric Membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separation with Minimum Thickness and High CO<sub>2</sub> Permeance. *ChemSusChem* **2017**, 10 (20), 4014-4017.
- (105) Benito, J.; Vidal, J.; Sánchez-Láinez, J.; Zornoza, B.; Téllez, C.; Martín, S.; Msayib, K. J.; Comesaña-Gándara, B.; McKeown, N. B.; Coronas, J.; Gascón, I., The Fabrication of Ultrathin Films and Their Gas Separation Performance from Polymers of Intrinsic Microporosity with Two-Dimensional (2D) and Three-Dimensional (3D) Chain Conformations. *Journal of Colloid and Interface Science* **2019**, 536, 474-482.

- (106) Andrés, M. A.; Carné-Sánchez, A.; Sánchez-Lainez, J.; Roubeau, O.; Coronas, J.; Maspoch, D.; Gascón, I., Ultrathin Films of Porous Metal–Organic Polyhedra for Gas Separation. *Chemistry – A European Journal* **2020**, *26* (1), 143-147.
- (107) Tejedor, I. Fabrication and Applications of Mop Ultrathin Films Obtained by the Langmuir-Blodgett (LB) Method. Trabajo Fin de Máster en Materiales Nanoestructurados para Aplicaciones Nanotecnológicas, Universidad de Zaragoza, 2019.
- (108) Daniel, M. F.; Dolphin, J. C.; Grant, A. J.; Kerr, K. E. N.; Smith, G. W., A Trough for the Fabrication of Non-Centrosymmetric Langmuir-Blodgett Films. *Thin Solid Films* **1985**, *133* (1), 235-242.
- (109) Heinke, L.; Gu, Z.; Wöll, C., The Surface Barrier Phenomenon at the Loading of Metal-Organic Frameworks. *Nature Communications* **2014**, *5* (1), 4562.
- (110) Zybalyo, O.; Shekhah, O.; Wang, H.; Tafipolsky, M.; Schmid, R.; Johannsmann, D.; Wöll, C., A Novel Method to Measure Diffusion Coefficients in Porous Metal–Organic Frameworks. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12* (28), 8093-8098.
- (111) Urtizberea, A.; Natividad, E.; Alonso, P. J.; Pérez-Martínez, L.; Andrés, M. A.; Gascón, I.; Gimeno, I.; Luis, F.; Roubeau, O., Vanadyl Spin Qubit 2D Arrays and Their Integration on Superconducting Resonators. *Materials Horizons* **2020**, *7* (3), 885-897.
- (112) Urtizberea, A.; Natividad, E.; Alonso, P. J.; Andrés, M. A.; Gascón, I.; Goldmann, M.; Roubeau, O., A Porphyrin Spin Qubit and Its 2D Framework Nanosheets. *Advanced Functional Materials* **2018**, *28* (31), 1801695.

# Capítulo 4

UiO-66-COOH(Zr)



## **Índice Capítulo 4. UiO-66-COOH(Zr)**

<b>1. Introducción .....</b>	<b>139</b>
<b>2. Síntesis, estructura y caracterización de las partículas .....</b>	<b>140</b>
<b>3. Fabricación y caracterización de películas de Langmuir, Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer.....</b>	<b>144</b>
<b>3.1. Películas de Langmuir .....</b>	<b>144</b>
<b>3.1.1. Optimización de las suspensiones: cloroformo, mezclas de disolventes y surfactantes.....</b>	<b>144</b>
<b>3.1.2. Sistema UiO-66-COOH(Zr) + ODP .....</b>	<b>146</b>
<b>3.2. Películas de Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer.....</b>	<b>150</b>
<b>3.2.1. Optimización de las películas LB. Caracterización mediante SEM .....</b>	<b>150</b>
<b>3.2.2. Caracterización de las películas LB: FTIR, XRD y adsorción CO<sub>2</sub> .....</b>	<b>153</b>
<b>3.3. Hidrofobicidad de los recubrimientos LB.....</b>	<b>157</b>
<b>4. Resumen y conclusiones .....</b>	<b>163</b>
<b>5. Referencias.....</b>	<b>164</b>



## 1. Introducción

Este capítulo muestra el trabajo realizado con el MOF UiO-66-COOH(Zr), desde la preparación de las suspensiones hasta la fabricación de las películas de Langmuir-Blodgett y su aplicación.

Este MOF, provisto en el marco del proyecto europeo M<sup>4</sup>CO<sub>2</sub> (ver **Capítulo 6, Sección 3** para más información), fue escogido principalmente por dos razones. En primer lugar, los estudios realizados en el grupo de investigación PLATÓN con MOF durante los últimos años han mostrado que aquellos con naturaleza hidrófila, generalmente, permiten fabricar películas LB de buena calidad (p. ej.: MIL-101(Cr)<sup>1</sup>), en contraposición a MOF de naturaleza hidrófoba como el ZIF-8(Zn)<sup>2</sup>. El MOF UiO-66-COOH(Zr) cumplía este requisito dada la presencia de grupos carboxilo libres en la estructura. Asimismo, la existencia previa en la literatura de un estudio describiendo la fabricación de películas delgadas del MOF parental UiO-66(Zr) ensambladas bajo condiciones similares al método LB<sup>3</sup>, mostraba el interés de explorar el procesado de este MOF mediante la técnica LB. En el estudio publicado por Cui *et al.*, las partículas submicrónicas de UiO-66(Zr) eran funcionalizadas en la superficie con el polímero PVP y mezcladas con pequeñas cantidades del surfactante SDS, permitiendo el autoensamblado de las partículas en películas con aplicación como sensores fotónicos.

Por otra parte, el interés de la aplicación de este material para procesos de adsorción y/o separación de CO<sub>2</sub> se ve también satisfecho por el hecho de que la presencia de grupos funcionales polares puede incrementar la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, como ya fue demostrado hace unos años en la literatura para éste<sup>4-5</sup> y otros MOF<sup>6-7</sup>. De manera general, la introducción de grupos funcionales en las redes metalorgánicas permite controlar no sólo el tamaño y forma de los poros, sino también modular el carácter hidrófilo/hidrófobo y ácido/básico, así como modificar la polaridad de los sitios de adsorción<sup>8</sup>. Finalmente, a todo lo anterior se añade que la síntesis del mismo es respetuosa con el medio ambiente, ya que se lleva a cabo en medio acuoso<sup>9</sup>.

La estructura que se seguirá en este capítulo comprenderá primero una breve descripción de la síntesis del material y su estructura, así como la caracterización del material en polvo. Seguidamente, se presentará el proceso completo de fabricación de películas de Langmuir, desde la optimización de las suspensiones de partida hasta la formación y caracterización de las películas en la interfase aire-agua. Después, se describirá la optimización y caracterización de estas películas transferidas sobre diferentes soportes sólidos. Finalmente, en la última sección del capítulo se propone la utilización de películas LB de este MOF como recubrimientos hidrófobos.

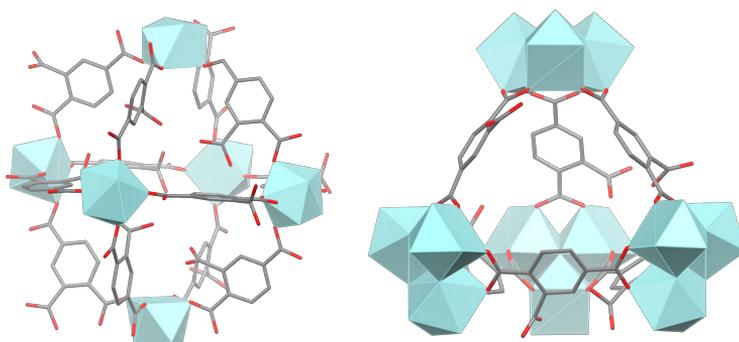
El trabajo descrito en este capítulo ha sido plasmado en forma de artículo científico en la revista *Beilstein Journal of Nanotechnology* (**Anexo IIb**).

## 2. Síntesis, estructura y caracterización de las partículas

Este MOF se sintetiza directamente utilizando el ligando benceno-1,2,4-tricarboxilato (1,2,4-btc) en lugar del ligando benceno-1,4-dicarboxilato (*m*-bdc), empleado en la síntesis de la forma original de UiO-66(Zr). Esta modificación es posible gracias a que los clústeres de  $Zr_6$  ( $Zr_6O_4(OH)_4$ ), que actúan como unidad secundaria (SBU, del inglés *Secondary Building Unit*) en la formación del MOF durante la síntesis, son muy estables y robustos. Esto permite preparar nuevas estructuras con ligandos modificados mientras se mantiene en muchos casos la alta resistencia térmica y química del compuesto sin funcionalizar<sup>10</sup>.

La red parental UiO-66(Zr) presenta una estructura cúbica en la que el bloque fundamental está formado por los clústeres  $Zr_6$  conectados a 12 ligandos *m*-bdc diferentes, agrupados en cajas octaédricas y tetraédricas interconectadas, que presentan unos diámetros libres de 11 y 8 Å, respectivamente. Estas uniones se realizan a través de los grupos carboxilo en las posiciones 1 y 4 del ligando<sup>5</sup>. En esta estructura, cada caja octaédrica central se encuentra conectada con ocho cajas tetraédricas a través de ventanas trigonales de aproximadamente 6 Å de diámetro<sup>10</sup>.

En la red de UiO-66-COOH(Zr), los ligandos *m*-bdc están sustituidos por ligandos 1,2,4-btc, de manera que la fórmula general se puede representar como  $[Zr_6O_4(OH)_4(1,2,4-btc)_6]$ . Asimismo, la conexión entre unidades también se produce a través de los grupos carboxilo en posición 1 y 4, de manera análoga a la estructura parental UiO-66(Zr), de modo que los ligandos en posición 2 quedan libres en la estructura. En la **Figura 4.1** se muestra un detalle de las unidades tetraédricas y octaédricas, obtenido a partir de una estructura simulada con el software Materials Studio por colaboradores del *Institut Charles Gerhardt Montpellier* (ICGM).

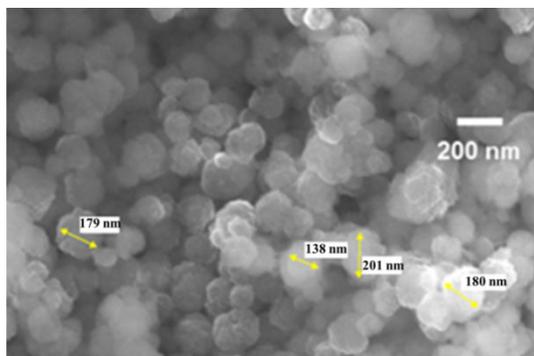


**Figura 4.1.** Detalle de las cajas octaédricas (izquierda) y tetraédricas (derecha) en el compuesto UiO-66-COOH(Zr) representadas a partir de una estructura simulada con Materials Studio. Código de colores: Zr (poliedros azules), O (rojo), C (gris). Por simplicidad, se han omitido los hidrógenos de las estructuras y representado los poliedros de coordinación de los iones Zr(IV) y el resto de enlaces como barras (*stick model*). La representación de las unidades octaédricas se ha realizado dejando únicamente visible 1 átomo de Zr por vértice para mayor claridad.

El volumen estimado para las cajas octaédricas y tetraédricas es de, aproximadamente,  $659$  y  $227 \text{ \AA}^3$ , calculado en base al octaedro definido por los átomos de Zr a modo de vértice o la pirámide definida por los centroides de las unidades  $\text{Zr}_3$ , en el caso de los huecos tetraédricos. Asimismo, es de esperar que las ventanas trigonales puedan verse afectadas por la presencia del grupo carboxilo libre en los ligandos 1,2,4-btc, disminuyendo la apertura disponible. Por otra parte, el número de grupos  $-\text{COOH}$  libres en los huecos tetraédricos es 6, mientras que en los poros octaédricos hay 12 grupos, siendo posible por tanto un mayor número de interacciones potenciales ligando-adsorbato en este último caso.

La síntesis fue realizada por la Dra. Clemence Sicard del *Institut Lavoisier de Versailles* (ILV) siguiendo un protocolo ligeramente modificado respecto al reportado originalmente por Ragon *et al.*<sup>9</sup>. En un matraz de fondo redondo de 50 mL se disuelven 2,2 g de ácido benceno-1,2,4-tricarboxílico (Alfa Aesar, 98%) en agua desionizada mediante agitación a temperatura ambiente. Una vez disuelto, se añaden 1,2 g de cloruro de zirconio(IV) (Alfa Aesar, >99,5%). Esta mezcla se deja calentando a reflujo (aproximadamente  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) durante 24 horas. Tras este paso, se obtiene una dispersión blanca que se filtra y lava a temperatura ambiente con agua desionizada. Posteriormente, se redispersa en unos 80 mL de agua desionizada y se deja bajo reflujo durante 16 h. Finalmente, se vuelve a filtrar y lavar el sólido con agua desionizada y una parte se deja secar al aire, redispersando el resto en tetrahidrofurano.

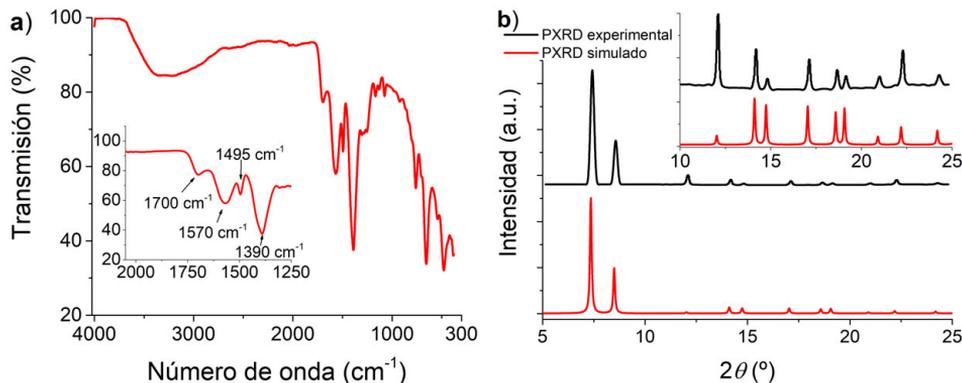
El material en polvo obtenido fue caracterizado mediante varias técnicas. Se obtuvieron partículas submicrométricas esféricas cuyo tamaño promedio obtenido en suspensión en agua mediante DLS fue de  $200 \pm 80 \text{ nm}$ . Esta determinación fue llevada a cabo por investigadores del *Institut Lavoisier de Versailles*. El tamaño aproximado obtenido mediante DLS fue corroborado también mediante microscopía electrónica de barrido, como se muestra en la **Figura 4.2**.



**Figura 4.2.** Imagen SEM de las partículas submicrométricas de UiO-66-COOH(Zr).

El espectro de infrarrojo muestra la presencia del grupo ácido carboxílico libre en la estructura, como una banda a aproximadamente  $1700 \text{ cm}^{-1}$ . Además, las bandas observadas a  $1569$  y  $1392 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a grupos  $-\text{COO}-$  unidos a Zr en la

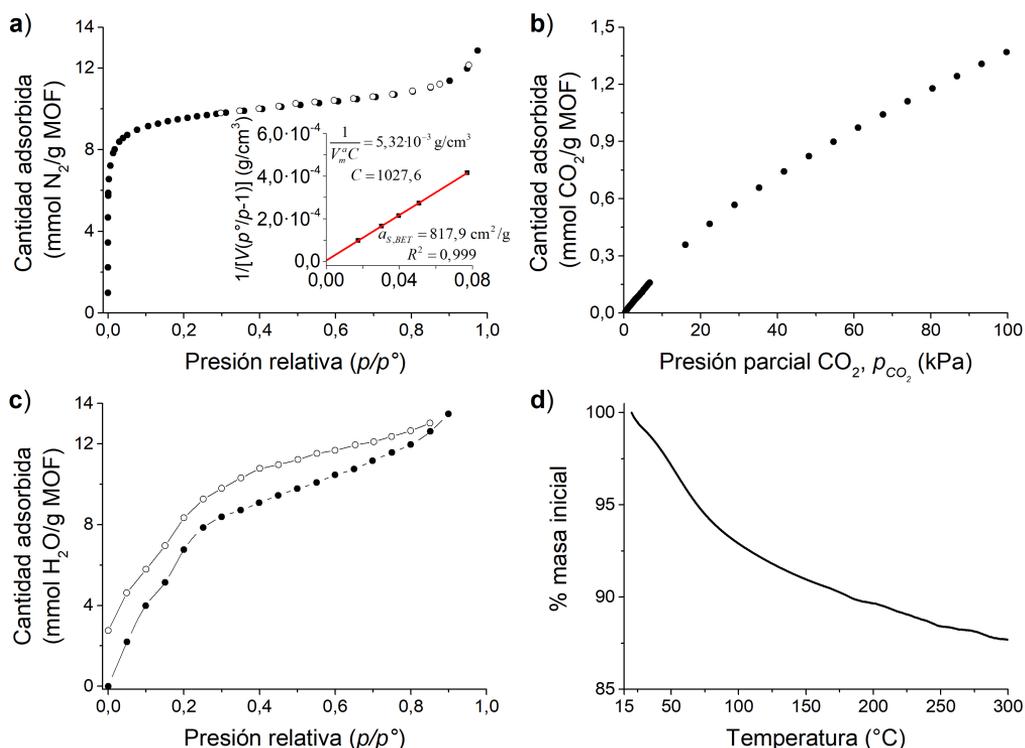
estructura del MOF<sup>11</sup> (**Figura 4.3a**). Asimismo, las medidas de difracción de rayos X en polvo confirman la cristalinidad del MOF (**Figura 4.3b**) y el difractograma está en buen acuerdo con el calculado a partir de la estructura simulada del MOF. El difractograma del material en polvo fue registrado en un equipo *Siemens D5000* por investigadores del *Institut Lavoisier de Versailles*.



**Figura 4.3.** (a) Espectro ATR-FTIR del MOF UiO-66-COOH(Zr) en polvo. *Inset*: zoom en la región de los grupos  $\text{-COO-}$  unidos a metal y  $\text{-COOH}$  libre. (b) Difractograma experimental de rayos X en polvo del MOF (—) y difractograma calculado a partir de la estructura simulada de UiO-66-COOH(Zr) (—).

Por otra parte, se llevó a cabo también adsorción de nitrógeno a 77 K para calcular el área BET de las partículas del MOF, así como adsorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  a temperatura ambiente para conocer la capacidad de adsorción del material en polvo (**Figura 4.4a,b,c**). En el caso de la adsorción de  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$  el material fue activado previamente bajo vacío primario a 50 °C durante aproximadamente 16 horas y fueron determinadas, respectivamente, en un equipo *BEL BELSORP Mini* por investigadores del *Institut Lavoisier de Versailles* y un *Micromeritics ASAP 2020* por personal técnico del *Instituto de Nanociencia de Aragón*. La adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  fue registrada en un equipo VTI-SA+ activando térmicamente el MOF durante 8 horas a 50 °C y a presión atmosférica debido a la configuración del equipo gravimétrico empleado.

El área específica del material estimada a partir de la adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K mediante el método BET es de aproximadamente  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  y el MOF muestra una isoterma tipo I, correspondiente a materiales microporosos. Este área BET es ligeramente superior a la reportada para el material en *bulk* (cerca de  $700 \text{ m}^2/\text{g}$ )<sup>9</sup>, probablemente debido al menor tamaño de las partículas submicrónicas. Por otra parte, el área superficial obtenida es menor que la del compuesto parental (aproximadamente  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  para cristales micrométricos<sup>10</sup>) debido a la presencia de los voluminosos grupos  $\text{-COOH}$  libres. Las capacidades de adsorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  a temperatura ambiente son de, aproximadamente, 1,4 y 13,5 mmol/g, respectivamente. Para  $\text{CO}_2$  se observa un incremento más o menos progresivo de la adsorción hasta presión atmosférica, mientras que para vapor de agua hay una mayor adsorción hasta una presión relativa de 0,25, valor por encima del cual la pendiente disminuye.



**Figura 4.4.** (a) Isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K, (b)  $CO_2$  a 298 K y (c)  $H_2O$  a 298 K. Los símbolos rellenos corresponden a la rama de adsorción y los símbolos abiertos al sentido de desorción. La curva (c) se representa con línea entre los símbolos para mostrar el escalón a  $p/p^\circ \approx 0,15$ . (d) Curva de análisis termogravimétrico (TGA). Modo dinámico de alta resolución (*Dynamic Hi-Res*) bajo flujo de  $N_2$  de 50 mL/min, rampa máxima 2 °C/min.

De acuerdo a los resultados de adsorción de agua publicados para la estructura parental de UiO-66(Zr)<sup>12-13</sup>, cabría esperar que la isoterma del MOF funcionalizado presente también una forma de tipo S. El carácter hidrofóbico del MOF UiO-66(Zr) se ve reflejado en la posición de la parte más vertical de la isoterma, que aparece en el rango  $p/p^\circ$  entre 0,2 y 0,4<sup>14</sup>. En dicho estudio, Jeremias *et al.* muestran que la introducción de funcionalizaciones hidrofílicas como, por ejemplo, grupos  $-NH_2$ , conduce a un desplazamiento del tramo de mayor pendiente hacia menores presiones relativas. En el caso del UiO-66-COOH(Zr), este efecto es aún más marcado ya que no se observa la etapa horizontal inicial, comenzando la isoterma con el tramo vertical, asociado al llenado de los poros. Los grupos carboxilo libres, al igual que los grupos amino, favorecen la adsorción gracias a interacciones por puente de hidrógeno con las moléculas de agua<sup>14</sup>. Asimismo, en esta primera parte de la curva de adsorción se observa un escalón que se puede asociar al llenado de los dos tipos de cavidades presentes en la estructura<sup>12</sup> (ver representación de los huecos en la **Figura 4.1**). El tramo más horizontal, por encima de presiones relativas de 0,25, se asocia al llenado de los canales en la estructura y a la condensación capilar, así como a condensación interpartícula a valores de  $p/p^\circ$  cercanos a la unidad<sup>13</sup>.

Finalmente, la curva de análisis termogravimétrico muestra una disminución continua de masa hasta 300 °C (**Figura 4.4d**), que supone un 12% de pérdida respecto a la masa inicial, que puede ser atribuida a la pérdida de moléculas de disolvente (agua y cloroformo) y también a la formación de anhídridos en la estructura a partir de los grupos carboxilo libres. Únicamente se registró la curva hasta 300 °C debido a limitaciones en el equipo y que el interés de esta caracterización residía en observar cómo de fácilmente se elimina el agua retenida, más que observar la degradación del material, la cual se produce aproximadamente a 400 °C como ha sido reportado previamente por Ragon *et al.*<sup>9</sup>

### **3. Fabricación y caracterización de películas de Langmuir, Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer**

#### **3.1. Películas de Langmuir**

##### **3.1.1. Optimización de las suspensiones: cloroformo, mezclas de disolventes y surfactantes**

Como ya se ha indicado en el **Capítulo 2, Sección 3.1**, para la fabricación de películas de MOF en la interfase aire-agua, en primer lugar, hay que preparar suspensiones lo más apropiadas posibles. Para ello, hay que llevar a cabo un proceso de optimización que busca encontrar la concentración idónea de las partículas en la suspensión y el disolvente apropiado. Se pretende, en primer lugar, evitar la pérdida de material en la subfase acuosa y, en segundo lugar, minimizar la presencia de agregados, que afectan al proceso de formación de las películas y a su calidad, así como a la estabilidad de las suspensiones coloidales.

De este modo, se prepararon inicialmente\* suspensiones diluidas en cloroformo en el rango de concentraciones 0,01 a 0,05 mg/mL. Éstas mostraban una baja estabilidad y conducían a una pobre reproducibilidad en las isotermas presión superficial-área ( $\pi$ -A). Dado que el rango de concentraciones ya era bajo y una mayor disminución implicaría dispersar grandes volúmenes, lo cual no es lo más idóneo en esta técnica, se ensayaron mezclas de otros disolventes con cloroformo. Concretamente, se probaron alcoholes de cadena corta (metanol y etanol) y THF.

El uso de alcoholes se eligió con vistas a mejorar la solubilidad del MOF, favoreciendo la formación de puentes de hidrógeno con moléculas de disolvente, como ya se ha realizado con éxito en el grupo con otros MOF<sup>1</sup>. Sin embargo, en la práctica no se observó mejora, ya que aumentaba la solubilidad de las partículas en la subfase

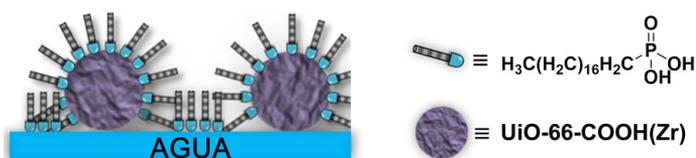
---

\* Parte del protocolo de optimización de las suspensiones utilizando diferentes disolventes y diferentes surfactantes fue realizado en mi Trabajo Fin de Máster y se reseña brevemente para contextualizar todo el proceso.

debido a la presencia del alcohol. Por otra parte, el uso de THF se exploró porque el material se dispersaba mejor y ha sido empleado en otros estudios de películas LB<sup>15-17</sup>. A pesar de esta mejora en la estabilidad y calidad de las suspensiones, la pérdida de material en la subfase era todavía significativa.

Finalmente, el uso de material húmedo en lugar de material seco fue explorado también, dado que el proceso de secado suele producir agregación en este tipo de compuestos. Estos agregados son difícilmente deshechos posteriormente mediante baño de ultrasonidos convencional y es necesario acudir a la ultrasonificación con sonda (en inglés, *Ultrasonic Probe* o *Ultrasonic Horn*). En este caso la sonicación directa no es recomendable debido a las altas temperaturas locales que se alcanzan durante el proceso y la reactividad de los grupos carboxilo libres, así como la posible rotura no solo de los agregados sino también de las partículas debido a esta alta energía. Esta estrategia tampoco resultó exitosa con este MOF aunque ha sido utilizada con buenos resultados con otros MOF como el MIL-96(Al) (**Capítulo 5**) que, aunque presenta una estabilidad térmica similar, carece de grupos reactivos libres susceptibles de procesos secundarios durante el tratamiento<sup>18</sup>.

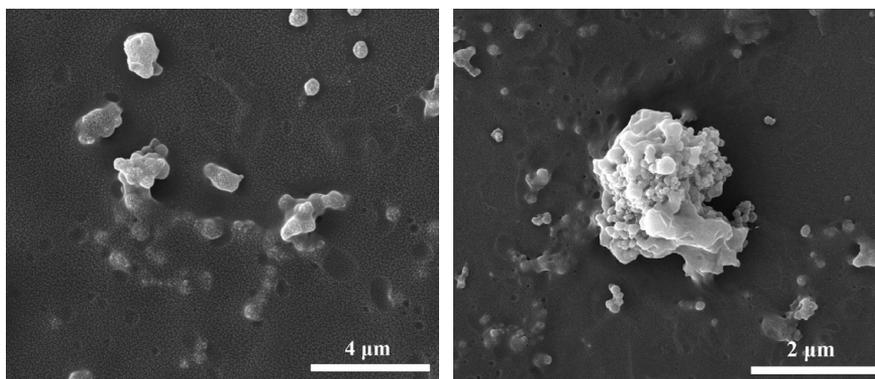
Otra metodología utilizada para aumentar la estabilidad de las películas de Langmuir consiste en el uso de surfactantes auxiliares en la suspensión del material a dispersar<sup>1,19-20</sup>, de manera que se deposita una mezcla binaria MOF + surfactante en la interfase aire-agua. La función del tensoactivo consiste, por una parte, en reducir la aglomeración de las partículas de MOF, aumentando así la estabilidad de la suspensión, y, por otra parte, mejorar la calidad de la película de Langmuir en términos de recubrimiento, actuando como adhesivo entre los dominios de MOF, como se ilustra en la **Figura 4.5**.



**Figura 4.5.** Ilustración del efecto cohesivo de las moléculas de surfactante (representadas como barras grises –cadena alifática– con una terminación en color azul –cabeza polar–) con las partículas de MOF (representadas como esferas de color morado).

El primer paso en esta estrategia consiste en optimizar la concentración del surfactante, de manera que ayude a la formación de la película de MOF pero preserve sus propiedades. Se utilizaron surfactantes moleculares debido a la casi nula solubilidad de los tensoactivos iónicos en cloroformo. En primer lugar, se exploró el uso de ácido behénico, ya utilizado en el grupo con éxito en otros MOF<sup>1</sup>. Se ensayaron concentraciones en el rango de 1 a 10% en masa de surfactante, sin embargo no se observó gran mejora en la formación de las películas: contenidos bajos de surfactante no tenían efecto alguno, mientras que cantidades más altas conducían a valores de área por masa de MOF menores en comparación con el MOF puro. El efecto debería ser el

contrario ya que, al intercalarse el surfactante entre los dominios de MOF, la película mixta ocupa áreas en la superficie mayores que la película del MOF. Por otra parte, al observar muestras *drop-cast* de estas suspensiones mediante SEM, se podían observar partículas fusionadas, lo cual sugiere algún tipo de reacción entre el surfactante y el ácido behénico (**Figura 4.6**).



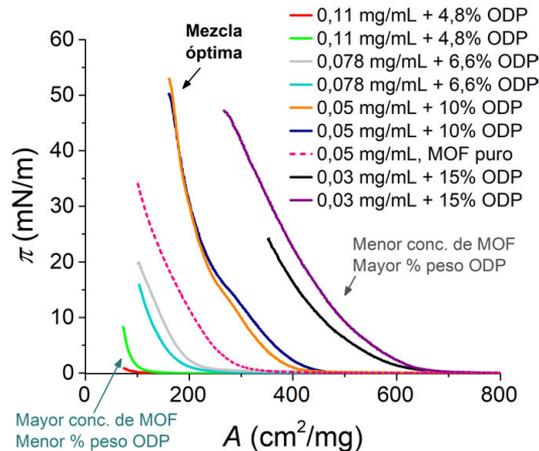
**Figura 4.6.** Imágenes de microscopía de barrido electrónico de una muestra *drop-cast* de una suspensión de UiO-66-COOH(Zr) conteniendo un 10% en masa de ácido behénico.

En vista de los resultados, se exploró el uso de surfactantes con otro tipo de grupos funcionales. Un estudio reciente ha mostrado la afinidad de los ácidos alquilsfónicos con clústeres de óxido de zirconio situados en la superficie y sus proximidades en MOFs de  $Zr^{2+}$ . Esta interacción conduce a una reducción de la energía superficial y da lugar a materiales superhidrofóbicos. De este modo, se eligió el ácido octadecilsfónico (ODP, del inglés *octadecylphosphonic acid*), con una larga cadena hidrocarbonada similar a la del ácido behénico pero que, en lugar de incorporar una cabeza polar ácido carboxílico, presenta un grupo terminal ácido fosfónico. Esta estrategia resultó satisfactoria y se describe en la siguiente sección.

### 3.1.2. Sistema UiO-66-COOH(Zr) + ODP

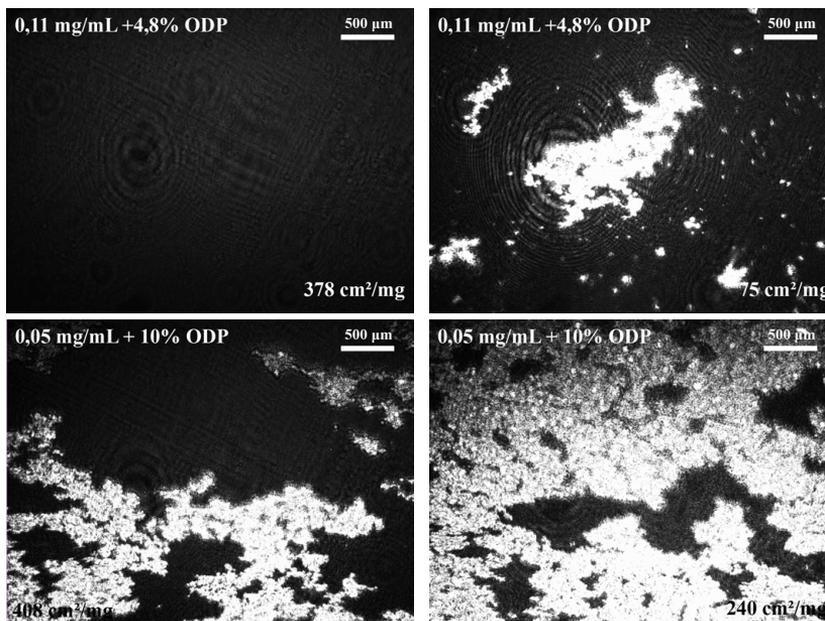
Durante los estudios preliminares realizados en el Trabajo Fin de Máster, se había determinado que concentraciones de ODP de entre 12 y 16% en masa (0,0192 a 0,0256  $\mu\text{mol/mL}$  para una concentración de MOF de 0,05  $\text{mg/mL}$ ) conducían a una reproducibilidad aceptable en la fabricación de las películas. Con el objetivo de obtener mejores resultados, se decidió ensayar una concentración de surfactante ligeramente menor, 0,016  $\mu\text{mol/mL}$ , y se estudió el límite de dispersabilidad del MOF añadiendo distintas cantidades del mismo y observando la evolución de las dispersiones. Se determinó que, bajo estas condiciones, la dispersión del MOF mejoraba respecto a las suspensiones de MOF puro y que el límite máximo tolerable era de, aproximadamente, 0,11  $\text{mg/mL}$  de MOF.

De este modo, se prepararon suspensiones conteniendo la misma concentración de ODP (0,016  $\mu\text{mol/mL}$ ) pero distintas concentraciones de MOF en el rango de 0,03 a 0,11 mg/mL. Así, el porcentaje en masa de ODP varió entre las suspensiones, desde 4,8 a 15% en masa, para concentraciones de MOF de 0,11 mg/mL y 0,03 mg/mL, respectivamente. Se estudió la formación de películas de Langmuir registrando inicialmente las isothermas  $\pi$ -A. Cada mezcla se ensayó al menos por duplicado para poder analizar la reproducibilidad en la formación de las películas (**Figura 4.7**).



**Figura 4.7.** Isothermas  $\pi$ -A obtenidas usando suspensiones de MOF + ODP conteniendo 0,016  $\mu\text{mol/mL}$  de ODP y distintas concentraciones de MOF. A efectos comparativos, se incluye también una isoterma de MOF puro correspondiente a la concentración del mismo en la mezcla óptima (0,05 mg/mL).

Como puede observarse en la **Figura 4.7**, la adición del surfactante mejora la reproducibilidad en la preparación de las películas de Langmuir, en comparación con las suspensiones de MOF puro y, además, conduce a áreas por masa de MOF mayores, como cabe esperar al añadir un surfactante auxiliar. Las dispersiones con mayor concentración de MOF dan lugar a isothermas más comprimidas y alcanzan valores más bajos de presión superficial máxima. La mezcla óptima en términos de reproducibilidad corresponde a 0,05 mg/mL MOF + 10% ODP. Para lograr comprender la diferencia en el comportamiento entre la suspensión óptima y la más concentrada, se monitorizó simultáneamente la formación de la película mediante microscopía de ángulo Brewster. Como se muestra en la **Figura 4.8**, para áreas por masa de MOF de aproximadamente 400  $\text{cm}^2/\text{mg}$ , en la mezcla óptima ya se observa un recubrimiento considerable, mientras que la suspensión más concentrada no recubre aún la superficie. Cuando la película ha sido comprimida hasta el área mínima abarcable por las barreras, el recubrimiento de la suspensión más concentrada sigue siendo pobre y el brillo es mayor en comparación con la mezcla óptima, lo que revela la presencia de agregados de gran altura. Este menor recubrimiento con la dispersión más concentrada, en comparación con la mezcla óptima, está de acuerdo con el pequeño aumento en la presión superficial observado, así como los bajos valores de área por masa a los cuales se observa el despegue de la isoterma (ver **Figura 4.7**).

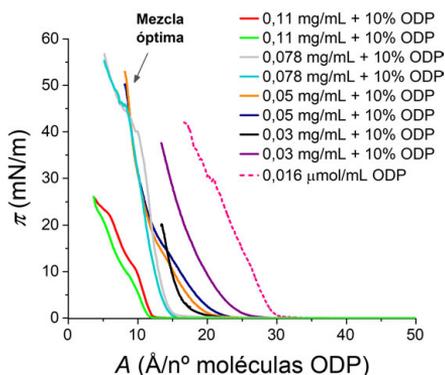


**Figura 4.8.** Imágenes BAM registradas durante la formación de películas de Langmuir empleando suspensiones 0,05 mg/mL MOF + 10% en masa de ODP (abajo) y 0,11 mg/mL + 4,8% en masa de ODP (arriba). A efectos comparativos, se indican en la imagen las áreas por masa de MOF ( $\text{cm}^2/\text{mg}$  MOF) a las que fueron obtenidas.

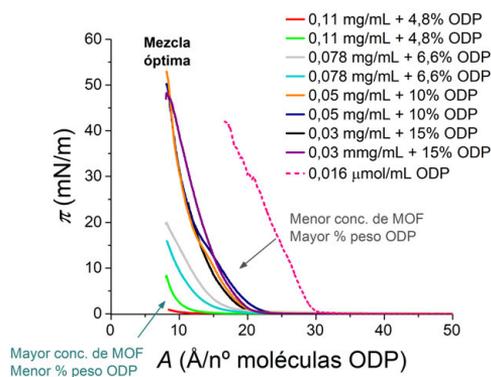
Para lograr entender el comportamiento del ODP en la superficie del agua, se representaron las mismas isotermas mostradas en la **Figura 4.7** pero normalizando el área por número de moléculas de ODP. Como puede observarse en la **Figura 4.9**, las isotermas aparecen a áreas por molécula menores respecto a las de una isoterma de ODP puro preparada utilizando una concentración equivalente a la de las suspensiones mixtas. Esto indica que no todas las moléculas de ODP están en contacto con la superficie del agua, de manera que cabría esperar que parte de las mismas estén recubriendo las partículas submicrónicas. Por otra parte, el comportamiento de la mezcla óptima y la más diluida parece similar, mientras que al seguir aumentando la concentración de MOF, el desplazamiento hacia áreas menores es más acentuado. Probablemente, la adhesión de parte del ODP en la superficie de las partículas contribuye a la aglomeración observada en las imágenes de BAM para las mezclas más concentradas (**Figura 4.8**). Este hecho se corroborará posteriormente al analizar las películas transferidas sobre soportes sólidos.

En vista de los resultados obtenidos con la mezcla óptima, se utilizó el mismo rango de concentraciones de MOF pero ajustando la cantidad de ODP a un 10% fijo en masa para todas las dispersiones. Esto implica aumentar el contenido de ODP en las dispersiones con concentración de MOF superior a 0,05 mg/mL y disminuirlo en aquellas que presentan cantidades inferiores de MOF. Se registraron las isotermas  $\pi$ -A para las distintas mezclas (**Figura 4.10**) y se compararon los resultados con las mezclas con contenido de ODP variable. Se observó que las suspensiones más diluidas en MOF

conducían a una pobre reproducibilidad, mientras que ésta se veía mejorada en las suspensiones más concentradas. El aspecto de estas películas se caracterizará una vez transferidas sobre sustratos sólidos ya que las imágenes BAM no aportaban gran información.



**Figura 4.9.** Isothermas  $\pi$ - $A$  obtenidas usando suspensiones de MOF + ODP conteniendo 0,016  $\mu\text{mol/mL}$  de ODP y distintas concentraciones de MOF. Los valores de área en la superficie se expresan por molécula de ODP. A efectos comparativos, se incluye también una isoterma de ODP puro registrada en condiciones análogas de concentración y volumen a las suspensiones mixtas.



**Figura 4.10.** Isothermas  $\pi$ - $A$  obtenidas usando suspensiones de MOF + ODP conteniendo diferentes concentraciones de MOF y un 10% en masa de ODP. Los valores de área en la superficie se expresan por molécula de ODP. A efectos comparativos, se incluye también una isoterma de ODP puro registrada en condiciones análogas de concentración y volumen a las suspensiones mixtas.

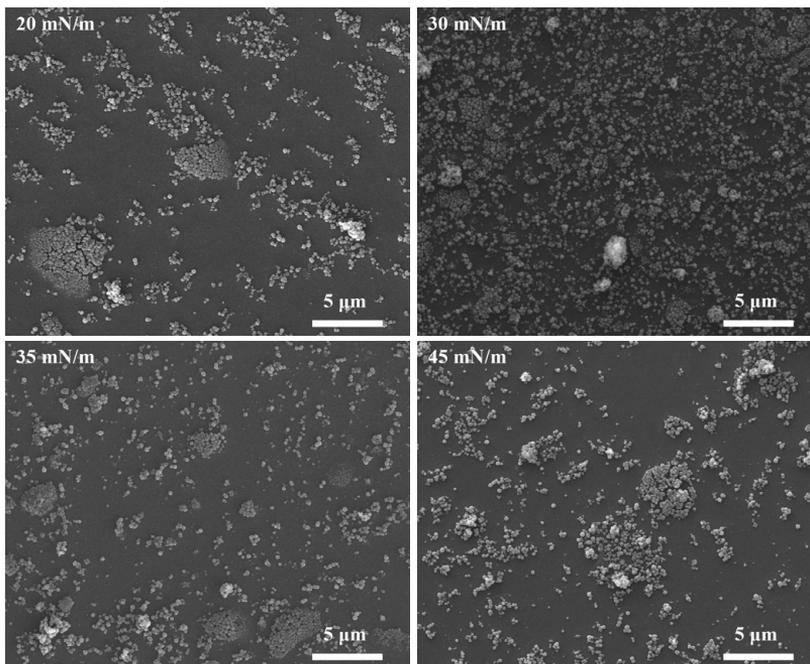
Finalmente, se estudió el uso de suspensiones conteniendo la cantidad óptima de MOF (0,05 mg/mL) y porcentajes superiores o inferiores al 10% en masa de ODP, pero, en el primer caso, las isothermas eran casi idénticas a las del surfactante, lo que parece indicar que únicamente la película de ODP está en contacto con la superficie acuosa. En el segundo caso, la cantidad de MOF sobre la superficie era muy baja porque las suspensiones sedimentaban rápidamente y, además, la reproducibilidad de las isothermas era mala. Así pues, tras todo este proceso de caracterización en la interfase aire-agua, se concluyó que las mezclas de interés para estudiar, una vez transferidas sobre sustratos sólidos, eran aquellas conteniendo un porcentaje fijo del 10% en masa de ODP.

### 3.2. Películas de Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer

#### 3.2.1. Optimización de las películas LB. Caracterización mediante SEM

Una vez transferidas las películas de Langmuir sobre soportes sólidos, se puede realizar una caracterización más completa de las mismas. Como ya se ha indicado en el **Capítulo 2, Sección 4.2**, normalmente la microscopía electrónica de barrido suele ser la primera técnica a la que se recurre, cuando es posible, gracias a su mayor rapidez en comparación con otras, como la microscopía de fuerza atómica.

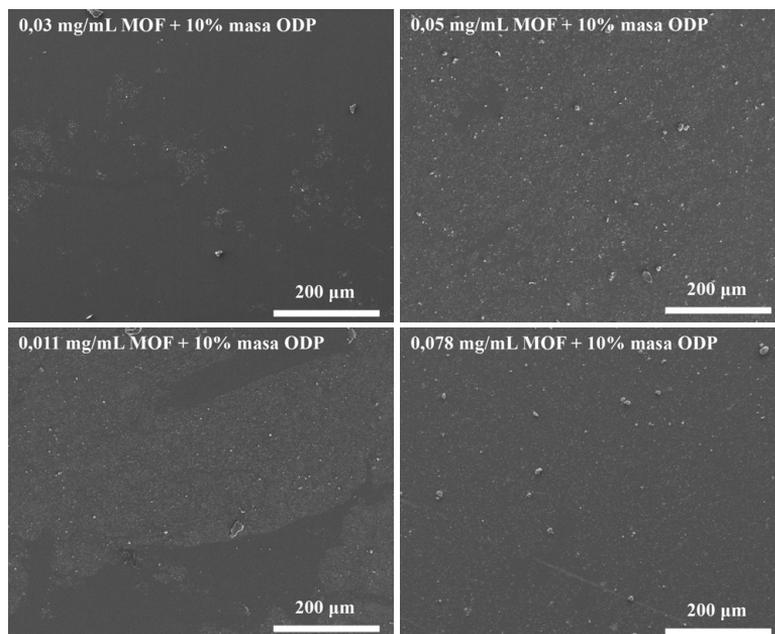
Asimismo, como ya se ha mostrado en la sección anterior, el interés residió en las mezclas conteniendo un contenido del 10% fijo de ODP en masa, por la mejor reproducibilidad de las isothermas presión superficial-área. Dado que la mezcla óptima en términos de reproducibilidad era la que contenía 0,05 mg/mL de MOF, se estudiaron en el SEM muestras transferidas a diferentes presiones, tanto por encima como por debajo de este valor (**Figura 4.11**).



**Figura 4.11.** Imágenes SEM representativas para películas LB preparadas usando suspensiones con una concentración de UiO-66-COOH(Zr) de 0,05 mg/mL y 10% en masa de ODP, transferidas a diferentes presiones superficiales: 20, 30, 35 y 45 mN/m.

En la **Figura 4.11**, puede observarse que el recubrimiento óptimo se consigue con una presión de 30 mN/m. Nótese que la película obtenida presenta bastantes áreas donde no se observan partículas de MOF, pero el ODP recubre toda la superficie, como se mostrará en la caracterización posterior por AFM. A presiones de transferencia superiores, el recubrimiento disminuye y se observa una mayor aglomeración en altura del material, lo cual puede razonarse por un aumento en la rigidez de la película.

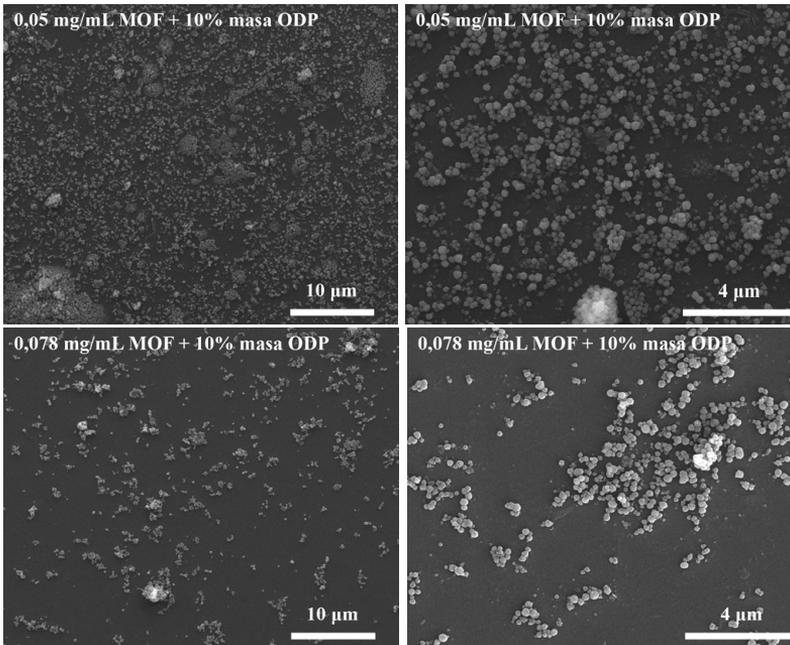
Una vez determinada la presión óptima de transferencia, se compararon los resultados obtenidos con mezclas conteniendo diferentes concentraciones de MOF y con un porcentaje fijo del 10% en masa de ODP. Se utilizó también la presión superficial de 30 mN/m en la comparación, para tener un grado de empaquetamiento comparable del surfactante en todos los casos. En la **Figura 4.12** se muestran imágenes representativas de SEM de estas mezclas. Puede observarse cómo, con las mezclas de 0,05 mg/mL y 0,078 mg/mL de MOF, se consiguen recubrimientos de MOF comparables. Sin embargo, la homogeneidad dentro de una misma muestra y en diferentes muestras es notoriamente superior con las suspensiones de 0,05 mg/mL, como puede observarse en la **Figura 4.13**.



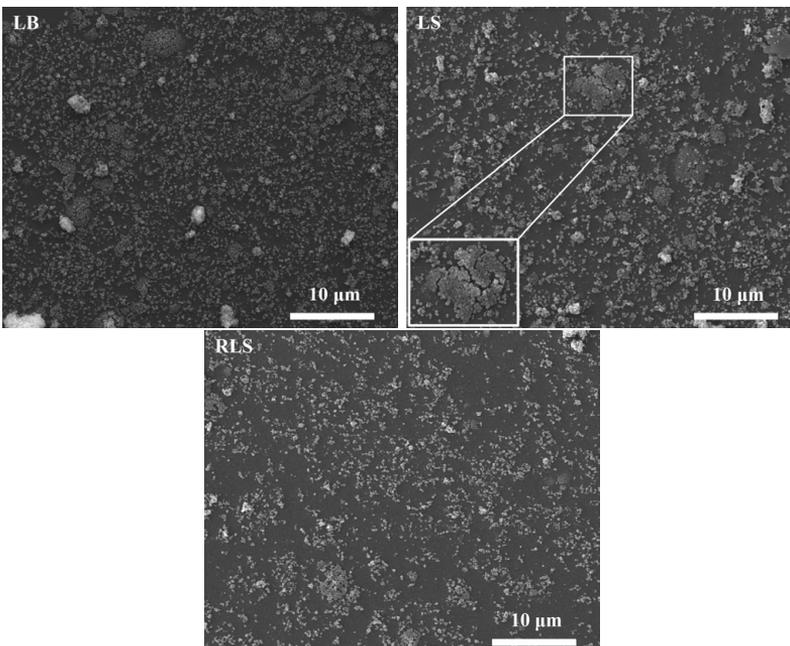
**Figura 4.12.** Imágenes SEM representativas para películas LB de UiO-66-COOH(Zr) + 10% en masa de ODP transferidas a 30 mN/m. La concentración de MOF está entre 0,03 y 0,11 mg/mL.

Una vez determinada la mezcla que conducía a películas de mejor calidad, la estrategia que se siguió fue ensayar distintos protocolos de transferencia. En el **Capítulo 2, Sección 4.1** se presentan dos modificaciones respecto a la técnica LB clásica, en las que el sustrato se dispone de manera paralela u horizontal a la superficie en lugar de perpendicular o vertical: la técnica Langmuir-Schaefer y Langmuir-Schaefer inverso.

El recubrimiento obtenido mediante transferencia horizontal fue similar al de las películas LB (**Figura 4.14**). Es de destacar que, en los tres tipos de transferencia, hay presentes zonas con una mayor aglomeración de partículas submicrónicas de MOF (ver detalle en **Figura 4.14**), que sugieren una mayor concentración local debido al aspecto que muestran los aglomerados (partículas muy próximas y grietas formando una especie de islotes de partículas).

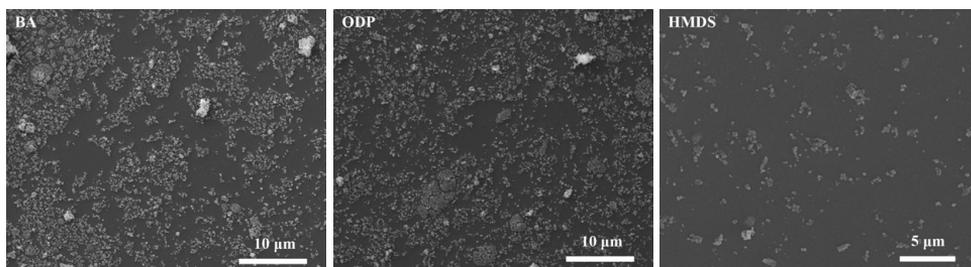


**Figura 4.13.** Imágenes SEM representativas para películas LB de mezclas UiO-66-COOH(Zr) 0,05 mg/mL + 10% en masa de ODP (arriba) y UiO-66-COOH(Zr) 0,078 mg/mL + 10% en masa de ODP (abajo) transferidas a 30 mN/m.



**Figura 4.14.** Imágenes SEM representativas para películas delgadas del sistema UiO-66-COOH(Zr) 0,05 mg/mL + 10% en masa de ODP transferidas a 30 mN/m utilizando las técnicas LB, LS y RLS. En la imagen correspondiente a la muestra LS, se incluye el detalle de una zona con alta densidad de partículas a modo de ejemplo.

En vistas de los resultados, se ensayaron distintas estrategias para aumentar la densidad de partículas en los recubrimientos, todas ellas orientadas a modificar la interacción entre la película y la superficie de los sustratos. Por una parte, se intentó modular el carácter hidrófilo/hidrófobo de la superficie mediante el depósito de un número controlado de monocapas de ODP o ácido behénico, de modo que los grupos polares de la última capa quedaran orientados hacia el exterior, obteniéndose así una superficie más hidrófila. Sin embargo, esta metodología no condujo a los resultados esperados y los recubrimientos obtenidos no mejoraban. De este modo, se ensayó la estrategia opuesta, hacer más hidrófoba la superficie, para lo cual se empleó el método de autoensamblaje, sumergiendo los vidrios en el silano 1,1,1,3,3,3-hexametildisilazano (HMDS) durante 24 h y lavándolos posteriormente con abundante cloroformo, etanol y agua. El empleo de este protocolo tampoco resultó en mejora alguna. En la **Figura 4.15** se muestran imágenes de SEM representativas de estas estrategias.



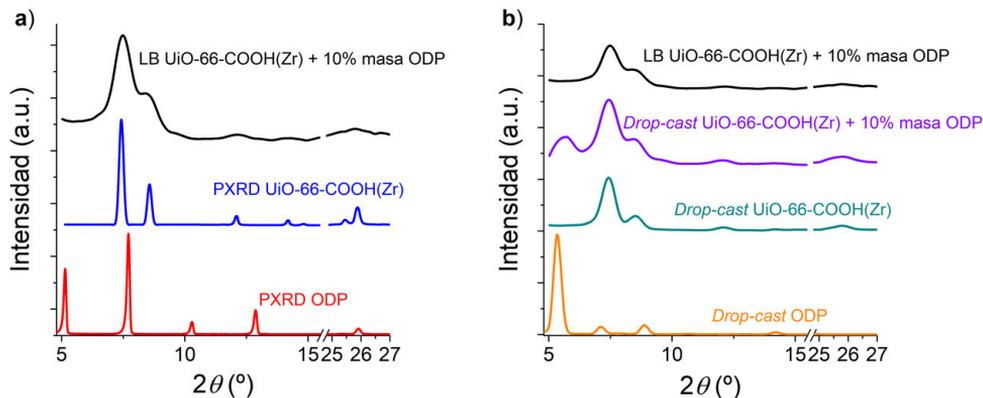
**Figura 4.15.** Imágenes SEM representativas para películas delgadas del sistema UiO-66-COOH(Zr) 0,05 mg/mL + 10% en masa de ODP transferidas a 30 mN/m sobre sustratos de vidrio modificados previamente con: 4 capas LB de ácido behénico (izquierda), 4 capas LB de ácido octadecilfosfónico (en medio), autoensamblaje 24 h en 1,1,1,3,3,3-hexametildisilazano (derecha).

De este modo, toda la caracterización de las películas transferidas mostró que las condiciones óptimas de fabricación se lograban empleando suspensiones 0,05 mg/mL de MOF y un 10% de ODP en masa, y realizando la transferencia a una presión superficial de 30 mN/m. Asimismo, el recubrimiento obtenido mediante transferencia vertical (LB) u horizontal (LS/RLS) bajo estas condiciones era semejante, por lo que resulta más práctica la transferencia tipo LB gracias a la posibilidad de automatización del proceso.

### 3.2.2. Caracterización de las películas LB: FTIR, XRD y adsorción CO<sub>2</sub>

Una vez determinadas las condiciones óptimas de transferencia, se caracterizaron los recubrimientos mediante diferentes técnicas. En primer lugar, un estudio relevante en las películas LB de MOF consiste en comprobar posibles cambios en la cristalinidad del material por la degradación en presencia de agua. En este caso, además, resulta de interés demostrar, por una parte, la incorporación del surfactante en la película y, por otra parte, que la presencia del ácido fosfónico no altera la estructura

del MOF. Al tratarse de un sistema binario, deberían observarse los picos de difracción característicos de ambos componentes. En el caso de películas LB, este análisis debe realizarse con un ángulo de incidencia de radiación rasante (GIXRD), dado que en configuración convencional de rayos X se obtiene una señal muy débil de la película y una contribución muy importante del sustrato. En la **Figura 4.16** se muestra una comparativa de los difractogramas de rayos X del MOF y surfactante en polvo, junto con los patrones de difracción de rayos X en incidencia rasante para una película LB, y las respectivas muestras *drop-cast* de los compuestos puros y la mezcla.

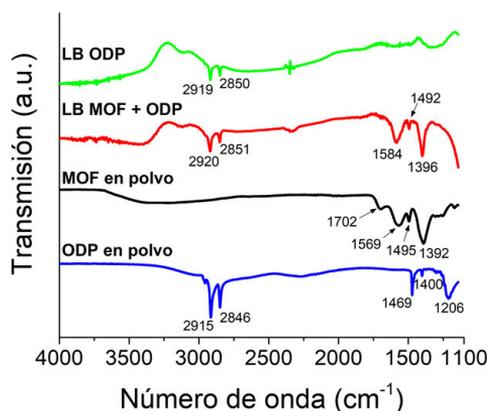


**Figura 4.16.** a) Patrón de difracción de rayos X en polvo para ODP (—) y UiO-66-COOH(Zr) (—) y difractograma GIXRD para una película LB del sistema UiO-66-COOH(Zr) + 10% en masa de ODP transferida en condiciones óptimas (—). b) Patrones de difracción en configuración GIXRD de muestras *drop-cast* de ODP (—), UiO-66-COOH(Zr) (—) y una mezcla de UiO-66-COOH(Zr) + 10% masa ODP en condiciones óptimas (—). A efectos comparativos, se incluye el patrón de difracción para la película LB transferida en condiciones óptimas (—). Todos los difractogramas GIXRD se registraron a partir de muestras preparadas sobre sustratos de Si(100) empleando ángulos de incidencia  $\omega$  entre  $0,08$  y  $0,10^{\circ}$ .

Como puede observarse en la **Figura 4.16a**, a pesar de la cristalinidad del surfactante en polvo, no es posible detectar su presencia en los depósitos LB, probablemente debido al muy pequeño contenido y diminuto espesor comparativamente a las partículas submicrónicas de MOF. Asimismo, su estructura en las películas no es totalmente ordenada, ya que se encuentra intercalado entre los dominios de las partículas de MOF y recubriendo la superficie de éstas, como se mostrará más adelante en la **Sección 3.3** de este capítulo. Por otra parte, en relación al patrón de difracción de las partículas submicrónicas del MOF, es posible observar los picos más intensos del difractograma en polvo en la muestra LB (a valores de  $2\theta$  de  $7,4^{\circ}$ ,  $8,5^{\circ}$ ,  $12,1^{\circ}$ ,  $14,1^{\circ}$  y  $25,9^{\circ}$ ). Sin embargo, el ensanchamiento de las señales y la baja intensidad de las mismas, debido a las pequeñas cantidades de masa que se manejan en las películas LB, provocan que alguno de los picos de difracción aparezca solapado con picos vecinos más intensos (este es el caso de los picos a valores  $2\theta$  de  $14,8^{\circ}$  y  $25,5^{\circ}$ ).

Los bajos ángulos de incidencia empleados en la configuración GIXRD también contribuyen al ensanchamiento de los picos, como puede observarse al comparar el patrón de difracción de la película LB con las diferentes muestras *drop-cast* de ODP, MOF y MOF + ODP (**Figura 4.16b**). De este modo, la conservación de la integridad del difractograma de rayos X del MOF confirma que no se produce ninguna reordenación o degradación durante el proceso de fabricación de las películas que afecte a la estructura cristalina del mismo. Asimismo, también se demuestra que la presencia del surfactante no altera la cristalinidad del MOF.

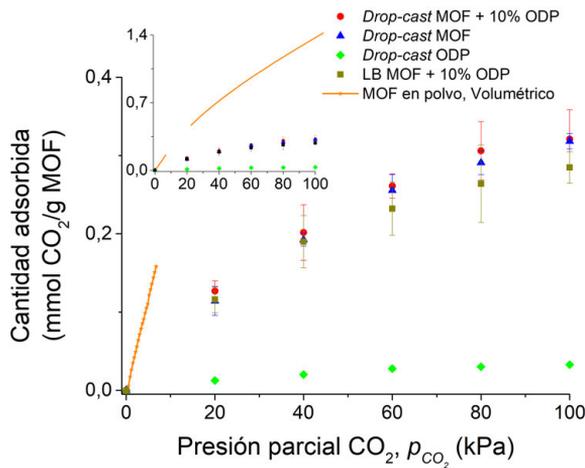
Debido a la imposibilidad de confirmar la incorporación de ODP en las películas LB mediante XRD, se recurrió a la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, del inglés *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*). Para ello se depositó la película LB bajo condiciones óptimas en un sustrato de  $\text{CaF}_2$  y se comparó el espectro de transmisión con el del MOF y surfactante en polvo (**Figura 4.17**). También se preparó una película LB del surfactante puro a la misma presión de transferencia (30 mN/m), a efectos comparativos, en la cual pueden observarse dos bandas a 2920 y 2851  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a vibraciones de tensión de enlaces C-H en las cadenas octadecilo del ODP. Estas mismas bandas se observan en la película LB de MOF + ODP, lo cual confirma la incorporación del surfactante en las películas.



**Figura 4.17.** Espectros FTIR de películas LB de ODP (—) y MOF + ODP (—) transferidas en condiciones óptimas sobre sustratos de  $\text{CaF}_2$ . A efectos comparativos, se incluyen los espectros FTIR-ATR del MOF (—) y surfactante en polvo (—).

La aplicación de interés que se buscaba para estas películas residía principalmente en la adsorción y detección de  $\text{CO}_2$ , dada la buena afinidad que muestra el MOF por esta especie<sup>4-5</sup>. Las medidas de adsorción de  $\text{CO}_2$  de estas películas delgadas se realizaron en un sistema basado en la microbalanza de cristal de cuarzo (QCM, del inglés *Quartz Crystal Microbalance*), descrito en el **Capítulo 2, Sección 5.1**. La estrategia que se sigue habitualmente, consiste en preparar tanto películas LB o LS como muestras *drop-cast* y comparar la adsorción con la determinada en el material en polvo mediante un sistema volumétrico convencional.

En este caso, hay que tener en cuenta que se trata de un sistema binario, por lo que es necesario estudiar la adsorción de muestras de MOF + ODP, pero también de cada uno de los componentes por separado, ya que el componente minoritario puede contribuir a la adsorción o bien disminuirla, según la naturaleza de ambas especies. Dado que se emplea un surfactante molecular, es de esperar que no contribuya a la adsorción sino que pueda reducir su valor debido al bloqueo parcial de los poros del MOF<sup>1</sup>. En la **Figura 4.18** se muestran los resultados obtenidos.



**Figura 4.18.** Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 30 °C obtenidas mediante un sistema basado en la microbalanza de cristal de cuarzo para muestras *drop-cast* MOF + 10% ODP (●), *drop-cast* del MOF (▲), *drop-cast* de ODP (◆) y LB MOF + ODP (■). A efectos comparativos, se incluye también la medida para el MOF en polvo determinada mediante un método volumétrico clásico (—★—). Todas las muestras *drop-cast* fueron preparadas usando cloroformo como disolvente. *Detalle en la gráfica:* Escala completa en el eje de ordenadas para mostrar la capacidad de adsorción del MOF en polvo a presión atmosférica.

Puede observarse, en primer lugar, una gran diferencia entre la adsorción de las muestras *drop-cast*/LB y la del MOF en polvo. La principal explicación a este hecho es la limitación en las condiciones de activación de nuestro sistema QCM que, como ya se ha señalado en el **Capítulo 2, Sección 5.1**, sólo puede realizarse bajo flujo de un gas inerte a una temperatura máxima de 80 °C y sin posibilidad de realizar vacío. Este MOF presenta una elevada capacidad de adsorción de agua, por lo que una activación poco eficaz conduce a una gran cantidad de porosidad ocupada por moléculas de agua y, por tanto, no disponible para el adsorbato.

Atendiendo a los resultados de las muestras *drop-cast*/LB, puede observarse cómo la adsorción del MOF no se ve afectada apreciablemente por la adición del surfactante, lo cual está de acuerdo con los resultados reportados en la literatura para otros MOF basados en Zr y modificados también con ODP<sup>21</sup>. Esto, unido al hecho de que la cristalinidad del MOF no se ve alterada en estas mezclas, muestra esta metodología de mejora de las películas como una buena alternativa para modificar la

superficie de las partículas submicrónicas de MOF y estabilizarlas, ya que tanto la cristalinidad como la porosidad son propiedades íntimamente ligadas en estos compuestos. Por otra parte, la adsorción de CO<sub>2</sub> por parte del surfactante es despreciable, como cabría esperar, ya que es una sustancia no porosa, y los bajos valores obtenidos se encuentran dentro del rango de error experimental.

Finalmente, se ensayó la inmersión de las películas delgadas en un disolvente volátil para intentar intercambiar parte del cloroformo/agua retenidos, pero las mejoras eran muy pequeñas. Por ello, dada la baja adsorción de estas muestras bajo las condiciones de activación de nuestra celda, se decidió explorar otra posible aplicación para los depósitos: recubrimientos para modificar la mojabilidad de una superficie.

### **3.3. Hidrofobicidad de los recubrimientos LB**

El método LB también es una técnica atractiva para la fabricación de recubrimientos (ultra)delgados. Los pequeños espesores de las películas LB (idealmente el correspondiente al tamaño de una molécula o partícula) permiten modificar el carácter de una superficie sólida (p. ej.: modular la hidrofobicidad/hidrofilicidad), pudiendo mantener prácticamente inalteradas otras características de interés como, por ejemplo, algunas propiedades ópticas (un ejemplo de ellas lo constituye la transparencia), gracias a estos pequeños espesores.

En este caso, se estudió la mojabilidad de las películas mixtas del sistema UiO-66-COOH(Zr) + ODP preparadas en condiciones óptimas sobre dos sustratos hidrófilos y transparentes: vidrio y mica. Para ello, se recubrieron con películas transferidas mediante distintos métodos, para estudiar el posible efecto de la dirección de transferencia en el carácter de la película. Asimismo, a efectos comparativos, se prepararon, por una parte, muestras *drop-cast* para comparar el comportamiento de las películas LB con el de películas más gruesas y desordenadas y, por otra parte, películas LB del surfactante puro transferidas en idénticas condiciones a las del sistema mixto, para estudiar si existe algún tipo de sinergia entre ambos componentes.

Una vez preparadas las muestras, los estudios de hidrofobicidad/hidrofilicidad se realizaron empleando un tensiómetro comercial y el método de la gota sésil, como se explica en el **Capítulo 2, Sección 4.7**. Los resultados obtenidos se presentan en la **Tabla 4.1**. Puede observarse cómo, el efecto de una única capa LB/LS es similar tanto para vidrio como para mica, aumentando el ángulo de contacto hasta valores de entre 112° y 120°, en comparación con los valores de los sustratos sin recubrir (40,8° para vidrio y 10,1° para mica). Estas cifras superan con creces las obtenidas en el grupo para un sistema mixto MOF + copolímero (MIL-88B(Fe) + Matrimid®), en el que la Matrimid® ayudaba a la cohesión de la película, donde los valores observados para vidrio y mica eran de 66° y 19,6°, respectivamente<sup>22</sup>. Asimismo, es de destacar el

notorio incremento del ángulo de contacto con una sola capa para un sustrato tan hidrófilo como la mica.

Resulta interesante analizar el comportamiento de estos recubrimientos con el tiempo, ya que una degradación del depósito podría conducir a un cambio notorio en las propiedades de mojabilidad. Sin embargo, puede observarse en la **Tabla 4.1** que, en general, las películas MOF + ODP se mantienen estables al menos durante 12 meses, con una disminución promedio del ángulo de contacto de únicamente 7°, observándose incluso en algunos casos un ligero incremento.

**Tabla 4.1.** Valores de ángulo de contacto (valor medio  $\pm$  desviación) para agua determinados mediante el método de la gota sésil sobre sustratos de vidrio y mica para películas MOF + 10% masa ODP preparadas mediante distintos tipos de transferencia (vertical: LB, horizontal: LS y RLS) en condiciones óptimas. A efectos comparativos, se incluyen también los resultados obtenidos para depósitos *drop-cast* de la misma mezcla, películas LB y LS de ODP puro transferidas bajo las mismas condiciones, y los valores de los sustratos sin recubrir. Los errores se calcularon como la desviación estándar de la medida de dos muestras distintas en diferentes zonas.

Muestra	Sustrato	Ángulo contacto (°)	Ángulo contacto tras 12 meses (°)
<b>Sustrato sin recubrir</b>	Vidrio	40,8 $\pm$ 0,3	40,8 $\pm$ 0,3
	Mica	10,1 $\pm$ 0,2	10,1 $\pm$ 0,2
<b>LB MOF + 10% ODP</b>	Vidrio	114,7 $\pm$ 0,6	107,2 $\pm$ 0,6
	Mica	112,5 $\pm$ 0,4	105,9 $\pm$ 1,5
<b>LS MOF + 10% ODP</b>	Vidrio	119,5 $\pm$ 0,8	120,2 $\pm$ 0,7
	Mica	109,7 $\pm$ 1,6	†
<b>RLS MOF + 10% ODP</b>	Vidrio	117,1 $\pm$ 0,3	110,5 $\pm$ 0,8
	Mica	114,2 $\pm$ 0,8	106,0 $\pm$ 1,2
<b>Drop-cast MOF + 10% ODP</b>	Vidrio	35,8 $\pm$ 0,8	†
	Mica	20,1 $\pm$ 0,7	†
<b>LB ODP</b>	Vidrio	96,1 $\pm$ 0,5	99,4 $\pm$ 0,5
	Mica	96,6 $\pm$ 2,4	92,8 $\pm$ 0,8
<b>LS ODP</b>	Vidrio	92,5 $\pm$ 0,8	85,4 $\pm$ 1,5
	Mica	96,1 $\pm$ 0,3	92,3 $\pm$ 0,7

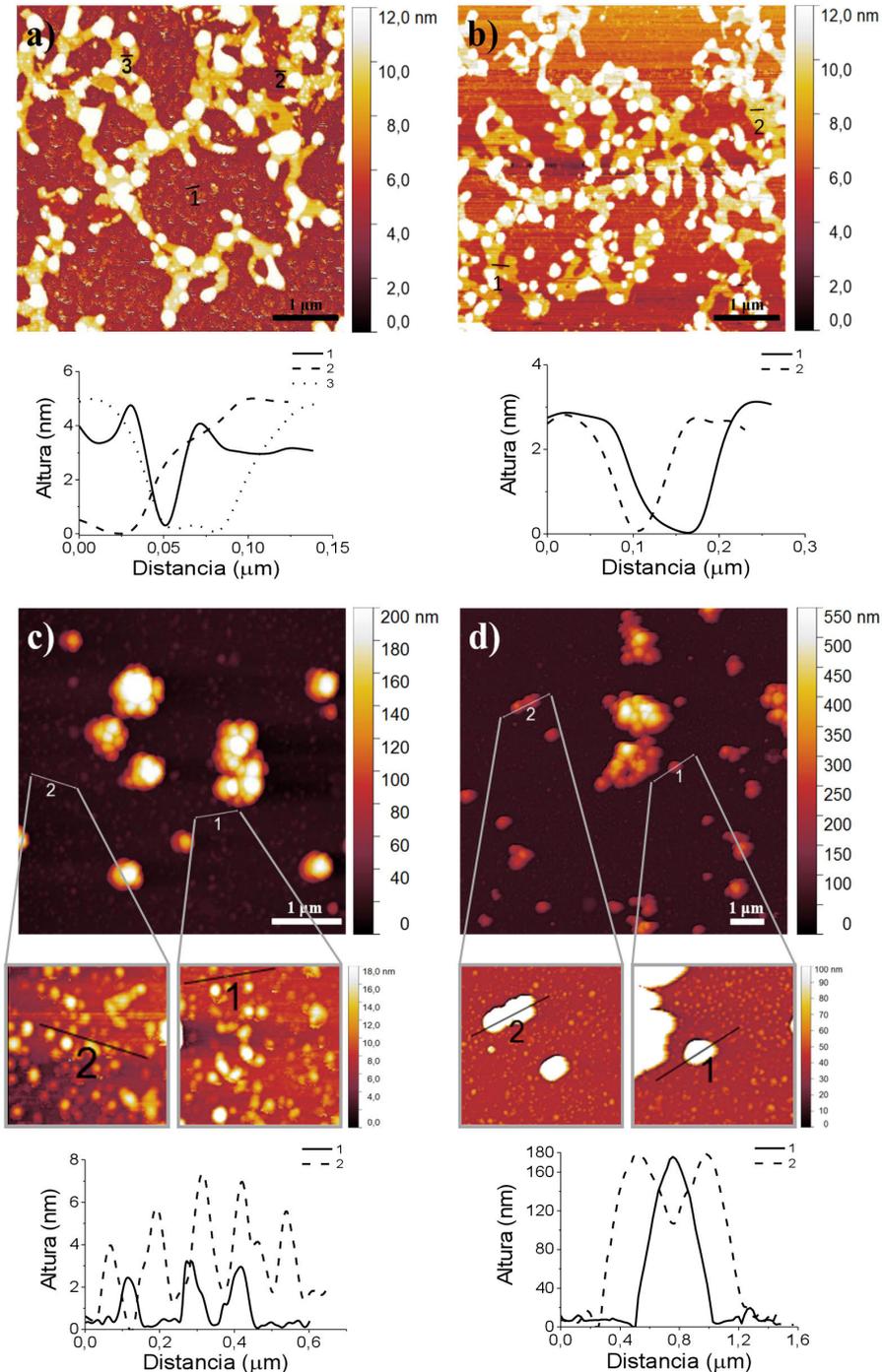
† Muestras no disponibles para volver a ser medidas 12 meses después.

Comparando los valores obtenidos para películas LB/LS del surfactante puro (entre 92° y 99°) con los de las películas MOF + ODP, puede concluirse que ambos componentes contribuyen a la hidrofobicidad de los recubrimientos. La caracterización de estos depósitos mediante SEM, ya presentada en la **Sección 3.2** de este capítulo, sugiere que el surfactante se encuentra recubriendo las partículas, lo que parece indicar que su contribución a la hidrofobicidad de las películas se debe a su naturaleza y orientación en los depósitos (muy probablemente con las cadenas hidrocarbonadas expuestas al aire), mientras que las partículas submicrométricas de MOF participan con un aumento de la rugosidad, que incrementa más la hidrofobicidad respecto a las películas de ODP puro. Para confirmar esta hipótesis, se realizó una caracterización mediante AFM, tanto de películas LB del surfactante como del sistema mixto (**Figura 4.19**).

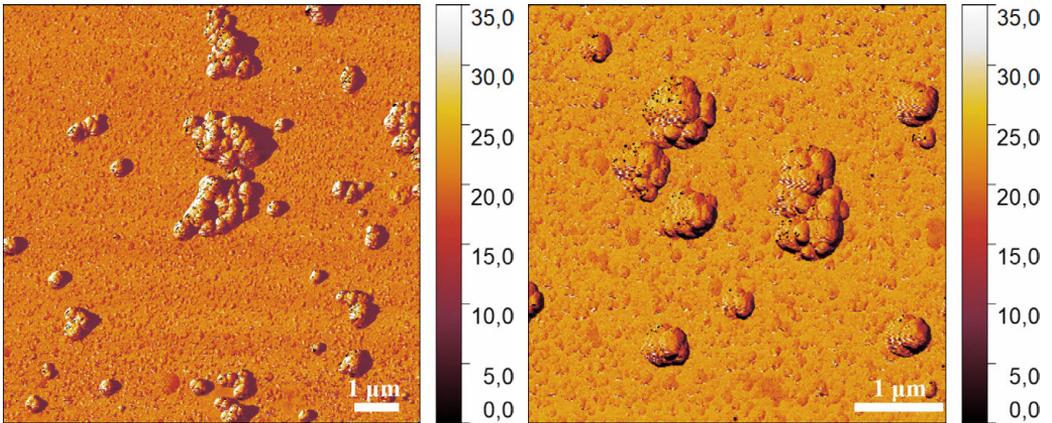
Puede observarse que las películas LB de ODP puro presentan algunos defectos y huecos, así como agregados estructurados en forma de dominios, con alturas de hasta 25 nm. Estos agregados, probablemente, se forman durante el proceso de transferencia, ya que los valores de área por molécula obtenidos a la presión de transferencia (0,2 nm<sup>2</sup>/molécula) son menores que los reportados en otros estudios para monocapas autoensambladas sobre mica (0,25 nm<sup>2</sup>/molécula)<sup>23</sup>. El espesor de una monocapa determinado a partir de los defectos y huecos de la película es de 2-3 nm, lo cual está en buen acuerdo con el espesor determinado en otros estudios de la literatura para monocapas LB depositadas sobre sustratos de oro o plata<sup>24</sup>. Asimismo, este valor indica que las moléculas adoptan una posición prácticamente vertical en la película (la longitud de una molécula de ODP es de unos 2,5 nm<sup>23</sup>).

Las muestras LB MOF + ODP conservan, por una parte, la estructura observada en las películas de ODP (detalles de las **Figura 4.19c,d**) y, por otra parte, incorporan las partículas submicrométricas de MOF. Analizando los valores de rugosidad RMS (del inglés *Root Mean Square*) de las imágenes de AFM, puede observarse cómo la presencia del MOF incrementa éstos, desde aproximadamente 6 nm para el ODP puro hasta 40-60 nm para las películas mixtas. Asimismo, el espesor aproximado de estos recubrimientos es de unos 200 nm, correspondiendo al tamaño de las partículas submicrónicas de MOF. Por otra parte, con el fin de analizar la interacción del surfactante con el MOF, se registró también la señal de fase en el AFM (**Figura 4.20**), la cual es sensible, entre otros parámetros, a la composición química.

El análisis de estas imágenes muestra que el valor de fase que presentan las partículas submicrónicas es el mismo que el de la base de las películas, formado por ODP. Esto confirma que las partículas de MOF están recubiertas por el surfactante, demostrando la interacción favorable del surfactante con los oxoclústeres de Zr en la superficie de las partículas de MOF, como ya se comentó en la **Sección 3.1** de este capítulo y en buen acuerdo con los estudios de la literatura<sup>21</sup>.

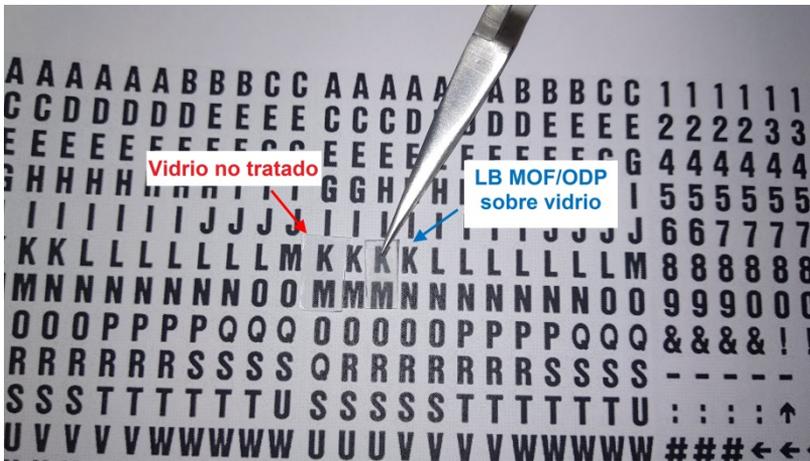


**Figura 4.19.** Imágenes AFM representativas de una película LB de ODP (a, b) y una película LB MOF + ODP (c, d). Ambas muestras fueron preparadas sobre mica en condiciones óptimas. Valores de rugosidad RMS: 5,70 nm (a), 6,41 (b), 40,25 nm (c), 61,28 (d). En las imágenes c) y d) se presentan zonas ampliadas con una menor escala de alturas para mostrar que la estructura de la película de ODP se mantiene.



**Figura 4.20.** Imágenes de fase de películas LB MOF + ODP transferidas sobre mica en condiciones óptimas.

Una de las propiedades de interés en muchos recubrimientos es la transparencia final de la superficie modificada. La estructuración necesaria o el espesor de la capa adherida, modifica muchas veces la transparencia o introduce efectos ópticos (p. ej.: cambio de tonalidad, distorsión de la imagen, etc.). En este caso, los recubrimientos hidrófobos MOF + ODP obtenidos muestran una gran transparencia, como puede observarse en la **Figura 4.21**.



**Figura 4.21.** Comparación de la transparencia de un sustrato de vidrio sin tratar (izquierda) con un sustrato de vidrio modificado con una capa LB de MOF + ODP (derecha).

En vista de los resultados obtenidos, se realizó una búsqueda en la literatura de valores de ángulo de contacto para recubrimientos hidrófobos de MOF. En la **Tabla 4.2** de la siguiente página, se muestra una comparación de los valores más relevantes reportados para MOF con los obtenidos para este sistema MOF + surfactante. Hay que señalar que la mayoría de los estudios se han limitado a la medida del ángulo de contacto de MOF en polvo y que el uso de estos materiales como recubrimientos no ha sido optimizado.

**Tabla 4.2.** Comparación de los valores de ángulo de contacto para agua (WCA, del inglés *Water Contact Angle*) en diferentes MOF hidrofóbicos reportados en la literatura.

MOF	Muestra analizada	WCA (°)	Ref.
UiO-66-COOH(Zr)	Película LS MOF + 10% masa ODP (espesor aprox. 200 nm) en vidrio	119,5 ± 0,8	-
SIM-2	Película de MOF (espesor aprox. 20 µm) en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 150	(25)
PCN-222	Película de MOF (espesor aprox. 100 µm) en vidrio	142	(26)
UHMOF-100	Película entrecruzada de MOF y PDMS en fibras de polipropileno (PP)	135	(27)
NMOF-1	Película de MOF (espesor aprox. 10-30 µm) en vidrio	160-162	(28)
oCB-MOF-1	MOF compactado sobre un vidrio	140	(29)
MOFF-2	MOF en polvo secado a vacío	151 ± 1	(30)
MOFF-3	MOF en polvo secado a vacío	134 ± 1	(30)
MIL-53(Al)-AM4	MOF compactado con una espátula sobre un vidrio	> 150	(31)
MIL-53(Al)-AM6	MOF compactado con una espátula sobre un vidrio	> 150	(31)
OPA-UiO-66	MOF en polvo	160	(21)
ZIF-90 (fluorado)	MOF en polvo	152,4	(32)
SH ZIF-67	MOF en polvo	146	(33)
UPC-21	MOF en polvo	145	(34)
Cu <sub>3</sub> (NH-AM10-btc) <sub>2</sub>	MOF en polvo compactado sobre un vidrio (espesor aprox. 2 mm)	147	(35)
PESD-1	MOF en polvo desgasificado (espesor <10 µm)	> 150	(36)
ZIF-8-VF	MOF empaquetado en pellets	173	(37)

Finalmente, destacar que, teniendo en cuenta el espesor aproximado de 200 nm de los recubrimientos descritos en este capítulo y los valores de ángulo de contacto obtenidos, y comparándolos con los resultados de la literatura, estas películas ultradelgadas LB UiO-66-COOH(Zr) + ODP son los recubrimientos de MOF con propiedades hidrofóbicas más delgadas reportados hasta la fecha, manteniendo asimismo una alta transparencia como ya se ha mostrado previamente en la **Figura 4.21**.

#### **4. Resumen y conclusiones**

En este capítulo se ha presentado el estudio de películas de Langmuir, Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer del MOF UiO-66-COOH(Zr). Este MOF de Zr(IV) incorpora grupos polares -COOH en la red, que se ha demostrado influyen en las propiedades de adsorción. Se han estudiado partículas submicrométricas de 200 nm y los estudios de optimización han mostrado la necesidad de incluir pequeñas cantidades de un surfactante molecular. En concreto, los mejores resultados se obtuvieron empleando un ácido alquilfosfónico, con gran afinidad por los oxoclústeres de Zr presentes en este y otros MOF.

Una vez optimizadas las condiciones de fabricación en la interfase aire-agua, se llevó a cabo una completa caracterización de los depósitos sobre diferentes sustratos, mostrando que la presencia del surfactante no altera la cristalinidad del MOF, ni modifica apreciablemente la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>. La arquitectura de las películas consiste en una distribución discontinua y homogénea de las partículas de MOF, con una película continua de ácido octadecilfosfónico entre ellas. A su vez, el surfactante se encuentra también recubriendo la superficie del MOF. Como consecuencia, la combinación de la rugosidad inducida por las partículas submicrónicas, así como el recubrimiento continuo de ODP y su orientación, confieren propiedades hidrófobas al recubrimiento, con ángulos de contacto cercanos a los 120° y que muestran una gran estabilidad con el paso del tiempo.

Estos depósitos hidrófobos de MOF son los más delgados reportados hasta la fecha y además, como consecuencia del bajo espesor, mantienen inalteradas las propiedades ópticas del sustrato.

## 5. Referencias

- (1) Benito, J.; Sorribas, S.; Lucas, I.; Coronas, J.; Gascon, I., Langmuir–Blodgett Films of the Metal–Organic Framework MIL-101(Cr): Preparation, Characterization, and CO<sub>2</sub> Adsorption Study Using a QCM-Based Setup. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8* (25), 16486-16492.
- (2) Benito, J. Study of the Assembly of Langmuir-Blodgett Films of Metal-Organic Frameworks. Trabajo Fin de Máster en Materiales Nanoestructurados para Aplicaciones Nanotecnológicas, Universidad de Zaragoza, 2013.
- (3) Cui, C.; Liu, Y.; Xu, H.; Li, S.; Zhang, W.; Cui, P.; Huo, F., Self-Assembled Metal-Organic Frameworks Crystals for Chemical Vapor Sensing. *Small* **2014**, *10* (18), 3672-3676.
- (4) Biswas, S.; Zhang, J.; Li, Z.; Liu, Y.-Y.; Grzywa, M.; Sun, L.; Volkmer, D.; Van Der Voort, P., Enhanced Selectivity of CO<sub>2</sub> over CH<sub>4</sub> in Sulphonate-, Carboxylate- and Iodo-Functionalized UiO-66 Frameworks. *Dalton Transactions* **2013**, *42* (13), 4730-4737.
- (5) Yang, Q.; Wiersum, A. D.; Llewellyn, P. L.; Guillerm, V.; Serre, C.; Maurin, G., Functionalizing Porous Zirconium Terephthalate UiO-66(Zr) for Natural Gas Upgrading: A Computational Exploration. *Chemical Communications* **2011**, *47* (34), 9603-9605.
- (6) Mu, W.; Liu, D.; Yang, Q.; Zhong, C., Computational Study of the Effect of Organic Linkers on Natural Gas Upgrading in Metal–Organic Frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, *130* (1), 76-82.
- (7) Torrisi, A.; Bell, R. G.; Mellot-Draznieks, C., Functionalized MOFs for Enhanced CO<sub>2</sub> Capture. *Crystal Growth & Design* **2010**, *10* (7), 2839-2841.
- (8) Zhao, Y.; Wu, H.; Emge, T. J.; Gong, Q.; Nijem, N.; Chabal, Y. J.; Kong, L.; Langreth, D. C.; Liu, H.; Zeng, H.; Li, J., Enhancing Gas Adsorption and Separation Capacity through Ligand Functionalization of Microporous Metal–Organic Framework Structures. *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17* (18), 5101-5109.
- (9) Ragon, F.; Campo, B.; Yang, Q.; Martineau, C.; Wiersum, A. D.; Lago, A.; Guillerm, V.; Hemsley, C.; Eubank, J. F.; Vishnuvarthan, M.; Taulelle, F.; Horcajada, P.; Vimont, A.; Llewellyn, P. L.; Daturi, M.; Devautour-Vinot, S.; Maurin, G.; Serre, C.; Devic, T.; Clet, G., Acid-Functionalized UiO-66(Zr) MOFs and Their Evolution after Intra-Framework Cross-Linking: Structural Features and Sorption Properties. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3* (7), 3294-3309.
- (10) Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P., A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (42), 13850-13851.
- (11) Valenzano, L.; Civalieri, B.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Nilsen, M. H.; Jakobsen, S.; Lillerud, K. P.; Lamberti, C., Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework: A Synergic Combination of Experiment and Theory. *Chemistry of Materials* **2011**, *23* (7), 1700-1718.
- (12) Hossain, M. I.; Glover, T. G., Kinetics of Water Adsorption in UiO-66 MOF. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2019**, *58* (24), 10550-10558.
- (13) Dissegna, S.; Hardian, R.; Epp, K.; Kieslich, G.; Coulet, M.-V.; Llewellyn, P.; Fischer, R. A., Using Water Adsorption Measurements to Access the Chemistry of Defects in the Metal–Organic Framework UiO-66. *CrystEngComm* **2017**, *19* (29), 4137-4141.
- (14) Jeremias, F.; Lozan, V.; Henninger, S. K.; Janiak, C., Programming Mofs for Water Sorption: Amino-Functionalized MIL-125 and UiO-66 for Heat Transformation and Heat Storage Applications. *Dalton Transactions* **2013**, *42* (45), 15967-15973.
- (15) Rubira, R. J. G.; Aoki, P. H. B.; Constantino, C. J. L.; Alessio, P., Supramolecular Architectures of Iron Phthalocyanine Langmuir-Blodgett Films: The Role Played by the Solution Solvents. *Applied Surface Science* **2017**, *416*, 482-491.

- (16) Schöne, A.-C.; Schulz, B.; Richau, K.; Kratz, K.; Lendlein, A., Characterization of Langmuir Films Prepared from Copolyesterurethanes Based on Oligo( $\omega$ -pentadecalactone) and Oligo( $\epsilon$ -caprolactone) Segments. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2014**, *215* (24), 2437-2445.
- (17) Paczesny, J.; Wolska-Pietkiewicz, M.; Binkiewicz, I.; Wadowska, M.; Wróbel, Z.; Matuła, K.; Nogala, W.; Lewiński, J.; Holyst, R., Photoactive Langmuir–Blodgett, Freely Suspended and Free Standing Films of Carboxylate Ligand-Coated ZnO Nanocrystals. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8* (21), 13532-13541.
- (18) Andrés, M. A.; Benzaqui, M.; Serre, C.; Steunou, N.; Gascón, I., Fabrication of Ultrathin MIL-96(Al) Films and Study of CO<sub>2</sub> Adsorption/Desorption Processes Using Quartz Crystal Microbalance. *Journal of Colloid and Interface Science* **2018**, *519*, 88-96.
- (19) Alejo, T.; Merchán, M. D.; Velázquez, M. M.; Pérez-Hernández, J. A., Polymer/Surfactant Assisted Self-Assembly of Nanoparticles into Langmuir–Blodgett Films. *Materials Chemistry and Physics* **2013**, *138* (1), 286-294.
- (20) Olejnik, P.; Gniadek, M.; Palys, B., Layers of Polyaniline Nanotubes Deposited by Langmuir–Blodgett Method. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (18), 10424-10429.
- (21) Sun, Y.; Sun, Q.; Huang, H.; Aguila, B.; Niu, Z.; Perman, J. A.; Ma, S., A Molecular-Level Superhydrophobic External Surface to Improve the Stability of Metal–Organic Frameworks. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5* (35), 18770-18776.
- (22) Benito, J.; Fenero, M.; Sorribas, S.; Zornoza, B.; Msayib, K. J.; McKeown, N. B.; Téllez, C.; Coronas, J.; Gascón, I., Fabrication of Ultrathin Films Containing the Metal Organic Framework Fe-MIL-88B-NH<sub>2</sub> by the Langmuir–Blodgett Technique. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2015**, *470*, 161-170.
- (23) Woodward, J. T.; Ulman, A.; Schwartz, D. K., Self-Assembled Monolayer Growth of Octadecylphosphonic Acid on Mica. *Langmuir* **1996**, *12* (15), 3626-3629.
- (24) Marguerettaz, X.; Fitzmaurice, D., Structures of Monolayers of Long-Chain Aliphatic Acids Deposited on Metal, Conducting Glass, and Nanocrystalline Semiconductor Substrates Using Langmuir–Blodgett Techniques. *Langmuir* **1997**, *13* (25), 6769-6779.
- (25) Aguado, S.; Canivet, J.; Farrusseng, D., Engineering Structured MOF at Nano and Macroscales for Catalysis and Separation. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21* (21), 7582-7588.
- (26) Yoon, S. M.; Park, J. H.; Grzybowski, B. A., Large-Area, Freestanding MOF Films of Planar, Curvilinear, or Micropatterned Topographies. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56* (1), 127-132.
- (27) Mukherjee, S.; Kansara, A. M.; Saha, D.; Gonnade, R.; Mullangi, D.; Manna, B.; Desai, A. V.; Thorat, S. H.; Singh, P. S.; Mukherjee, A.; Ghosh, S. K., An Ultrahydrophobic Fluorous Metal–Organic Framework Derived Recyclable Composite as a Promising Platform to Tackle Marine Oil Spills. *Chemistry- A European Journal* **2016**, *22* (31), 10937-10943.
- (28) Roy, S.; Suresh, V. M.; Maji, T. K., Self-Cleaning Mof: Realization of Extreme Water Repellence in Coordination Driven Self-Assembled Nanostructures. *Chemical Science* **2016**, *7* (3), 2251-2256.
- (29) Rodríguez-Hermida, S.; Tsang Min, Y.; Vignatti, C.; Stylianou Kyriakos, C.; Guillerm, V.; Pérez-Carvajal, J.; Teixidor, F.; Viñas, C.; Choquesillo-Lazarte, D.; Verdugo-Escamilla, C.; Peral, I.; Juanhuix, J.; Verdaguer, A.; Imaz, I.; Maspocho, D.; Giner Planas, J., Switchable Surface Hydrophobicity–Hydrophilicity of a Metal–Organic Framework. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (52), 16049-16053.
- (30) Chen, T.-H.; Popov, I.; Zenasni, O.; Daugulis, O.; Miljanić, O. Š., Superhydrophobic Perfluorinated Metal–Organic Frameworks. *Chemical Communications* **2013**, *49* (61), 6846-6848.
- (31) Nguyen, J. G.; Cohen, S. M., Moisture-Resistant and Superhydrophobic Metal–Organic Frameworks Obtained Via Postsynthetic Modification. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (13), 4560-4561.

- (32) Liu, C.; Liu, Q.; Huang, A., A Superhydrophobic Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF-90) with High Steam Stability for Efficient Recovery of Bioalcohols. *Chemical Communications* **2016**, 52 (16), 3400-3402.
- (33) Qian, X.; Sun, F.; Sun, J.; Wu, H.; Xiao, F.; Wu, X.; Zhu, G., Imparting Surface Hydrophobicity to Metal–Organic Frameworks Using a Facile Solution-Immersion Process to Enhance Water Stability for CO<sub>2</sub> Capture. *Nanoscale* **2017**, 9 (5), 2003-2008.
- (34) Zhang, M.; Xin, X.; Xiao, Z.; Wang, R.; Zhang, L.; Sun, D., A Multi-Aromatic Hydrocarbon Unit Induced Hydrophobic Metal–Organic Framework for Efficient C<sub>2</sub>/C<sub>1</sub> Hydrocarbon and Oil/Water Separation. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, 5 (3), 1168-1175.
- (35) Rubin, H. N.; Reynolds, M. M., Functionalization of Metal–Organic Frameworks to Achieve Controllable Wettability. *Inorganic Chemistry* **2017**, 56 (9), 5266-5274.
- (36) Rao, K. P.; Higuchi, M.; Sumida, K.; Furukawa, S.; Duan, J.; Kitagawa, S., Design of Superhydrophobic Porous Coordination Polymers through the Introduction of External Surface Corrugation by the Use of an Aromatic Hydrocarbon Building Unit. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, 53 (31), 8225-8230.
- (37) Sun, Q.; He, H.; Gao, W.-Y.; Aguila, B.; Wojtas, L.; Dai, Z.; Li, J.; Chen, Y.-S.; Xiao, F.-S.; Ma, S., Imparting Amphiphobicity on Single-Crystalline Porous Materials. *Nature Communications* **2016**, 7, 13300-13300.

# Capítulo 5

MIL-96(AI)



## **Índice Capítulo 5. MIL-96(AI)**

<b>1. Introducción</b> .....	171
<b>2. Síntesis, estructura y caracterización de las partículas</b> .....	172
<b>3. Fabricación y caracterización de películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett</b> .....	183
<b>3.1. Películas de Langmuir</b> .....	183
<b>3.1.1. Optimización de las suspensiones. Comparación de la influencia del tamaño de partícula.</b> .....	183
<b>3.1.2. Caracterización de la interfase aire-agua mediante radiación de sincrotrón.</b> .....	195
<b>3.2. Películas de Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer</b> .....	204
<b>3.2.1. Optimización de las películas LB. Estudio de la influencia del tamaño de partícula y caracterización mediante SEM.</b> .....	204
<b>3.2.2. Caracterización de las películas LB: XRD, UV-Vis y ángulo de contacto. Estudio de la influencia de la dirección de transferencia y naturaleza del sustrato</b> .....	207
<b>4. Determinación de las propiedades de adsorción de los depósitos LB/LS</b> .....	214
<b>4.1. Adsorción de CO<sub>2</sub>. Optimización del proceso de activación</b> .....	214
<b>4.2. Envejecimiento de las muestras. Reciclabilidad y regeneración.</b> .....	229
<b>4.3. Adsorción de vapores</b> .....	235
<b>4.3.1. Modificación del sistema para la medida de vapores</b> .....	236
<b>4.3.2. Adsorción de MeOH</b> .....	239
<b>4.3.3. Adsorción de H<sub>2</sub>O</b> .....	244
<b>5. Resumen y conclusiones</b> .....	247
<b>6. Referencias</b> .....	248



## 1. Introducción

A lo largo de este capítulo se describirán los estudios llevados a cabo con el MOF MIL-96(Al), desde la caracterización del material en polvo y la preparación de las suspensiones, hasta la deposición de las películas LB, con una completa caracterización de las mismas.

En vista de los resultados obtenidos con el MOF de Zr(IV), éstos se pusieron en perspectiva con los obtenidos previamente en el grupo con otros MOF como, por ejemplo, ZIF-8 y Zn-BDC, ambos basados en Zn(II) y que dieron lugar a resultados muy pobres. Sin embargo, el estudio de otros MOF con centros metálicos trivalentes como, por ejemplo, H<sub>2</sub>N-MIL-88B(Fe)<sup>1</sup> y MIL-101(Cr)<sup>2-3</sup>, fue más exitoso, especialmente en este último caso, por lo que se decidió explorar el estudio de otros MOF basados en metales trivalentes y con un marcado carácter hidrófilo.

En el marco del proyecto europeo M<sup>4</sup>CO<sub>2</sub> (ver **Capítulo 6, Sección 3** para más información) se dispuso de otro compuesto de la familia MIL (*Matériaux de l'Institut Lavoisier*), el MIL-96(Al). Este MOF, formado por oxoclústeres de Al interconectados mediante ligandos orgánicos, ha mostrado en diversos estudios una gran afinidad por el agua así como una alta estabilidad térmica<sup>4</sup> e hidrolítica<sup>5-6</sup>, esta última propiedad de especial importancia para la fabricación de depósitos delgados mediante la técnica LB. Asimismo, su carácter microporoso lo dota de capacidades atractivas de adsorción de gases y vapores. Además, una de las características más atractivas del MIL-96(Al) es la baja pérdida de capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> en presencia de humedad en comparación con otros MOF<sup>5</sup>. La presencia de vapor de agua es uno de los factores más problemáticos en la captura y adsorción de CO<sub>2</sub> ya que, generalmente, ambas especies compiten por los mismos sitios activos y las moléculas de agua suelen presentar interacciones más fuertes y favorables<sup>6</sup>. Otra novedad del material utilizado es que las partículas empleadas fueron sintetizadas controlando su tamaño, a diferencia de la mayor parte de estudios reportados en la literatura para MIL-96(Al), que emplean polvos policristalinos. Este control sobre el tamaño es de gran importancia para la preparación de películas LB y la calidad de las mismas. Por todo ello, se decidió explorar su uso en depósitos LB para aplicaciones de adsorción y sensado de gases y vapores.

Otro aspecto de interés en este capítulo es el estudio de la influencia del tamaño de partícula en la arquitectura de las películas, ya que afecta no sólo a la estabilidad de las suspensiones sino también en la interfase aire-agua y durante la fabricación de las películas LB. Se ha dispuesto de dos tamaños de partículas diferentes (100 y 200 nm), con propiedades de adsorción casi idénticas<sup>7</sup>, lo cual permitirá no sólo caracterizar las diferencias morfológicas en las películas LB sino también la posible influencia del tamaño en los procesos de activación y adsorción, en los cuales la interfase juega un papel muy relevante en el caso de depósitos delgados<sup>8-9</sup>. A este fin,

la radiación de sincrotrón permite una caracterización *in situ* de la composición de la película delgada sobre la superficie del agua, lo cual abre las puertas no sólo al análisis de la ordenación de las partículas durante la formación de la película de Langmuir sino también al estudio de posibles procesos que ocurren por la interacción de las partículas del MOF tanto con la subfase acuosa como con la atmósfera en la que se realizan los experimentos.

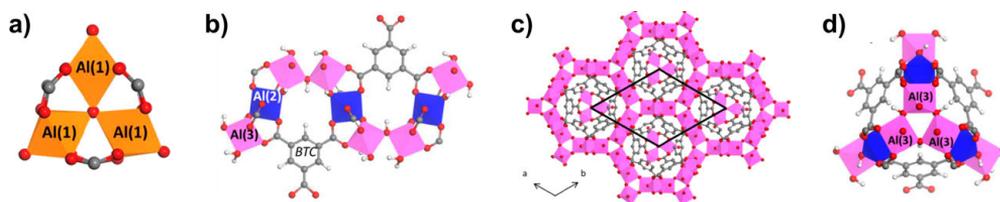
La estructura que se seguirá en este capítulo será similar a la del **Capítulo 4**. En primer lugar, se presentará una breve descripción de la estructura porosa del material así como su síntesis, junto con la caracterización de diversas propiedades del material en polvo, incluyendo la estabilidad térmica y la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y diferentes vapores orgánicos, así como vapor de agua. A continuación, se caracterizará de manera completa la fabricación de películas de Langmuir, desde la optimización de las suspensiones de MOF hasta las posibles diferencias inducidas por el tamaño de los dos tipos de partículas estudiadas. También se analizará el proceso de formación de las películas mediante radiación de sincrotrón, en búsqueda del análisis de posibles reordenamientos o procesos físicos que ocurren durante la fabricación. Una vez determinadas las condiciones óptimas para la obtención de películas de Langmuir sobre la superficie del agua, se analizará de manera completa la transferencia sobre diferentes tipos de sustratos, estudiando asimismo diversas condiciones experimentales como, por ejemplo, presión y dirección y tipo de transferencia; y se estudiarán diferentes propiedades físicas de estos depósitos. Finalmente, la última sección del capítulo se dedica a un extenso estudio de las propiedades de adsorción de gases y vapores de películas LB, mediante el uso de un sistema basado en la microbalanza de cristal de cuarzo. La aplicación de estos depósitos delgados como sensores químicos se describe en el **Capítulo 10 del Bloque III**.

Gran parte del trabajo presentado en este capítulo ha sido publicado en un artículo científico en la revista *Journal of Colloid and Interface Science* (**Anexo IIa**) y hay en preparación otra publicación incluyendo los estudios con radiación de sincrotrón.

## **2. Síntesis, estructura y caracterización de las partículas**

La red cristalina del MOF está formada por clústeres octaédricos de aluminio (III) unidos mediante ligandos benceno-1,3,5-tricarboxilato (1,3,5-btc) y se construye espacialmente a partir de la conexión de dos tipos de bloques inorgánicos (SBU, del inglés *secondary building units*)<sup>7</sup>. El primero de ellos consiste en unidades trinucleares discretas de octaedros AlO<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O) conectadas a través de ligandos puente 1,3,5-btc y con un ligando μ<sub>3</sub>-oxo central (**Figura 5.1a**), en las cuales los átomos de Al son cristalográficamente equivalentes y que se denominarán sitios Al(1). Este bloque, que se puede formular como [M<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CR)<sub>6</sub>L<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, es muy común en metales trivalentes como

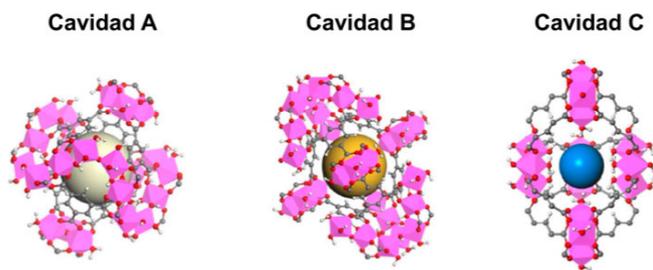
V, Fe, Co, Cr, Rh y Al, entre otros<sup>10</sup>. El segundo tipo de bloque está compuesto por una red hexagonal 2D de cadenas sinusoidales de octaedros  $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$  y  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$  (**Figura 5.1b**), interconectadas entre sí a través de un tipo especial de trímeros de Al (descrito unas líneas más abajo), formando anillos hexagonales de 18 unidades en el plano cristalográfico (a,b) (**Figura 5.1c**). De igual manera, los átomos de Al en estos octaedros son equivalentes dentro del mismo tipo de bloque, dando lugar a sitios Al(2) y Al(3), respectivamente. Finalmente, los anillos hexagonales se interconectan por medio de trímeros de Al formados por octaedros  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ , unidos entre sí por los vértices a través de grupos  $\mu_3\text{-OH}$  y en los que los centros de Al son sitios tipo Al(3) (**Figura 5.1d**). Este último es un bloque muy poco común en los MOF.



**Figura 5.1.** a) Detalle estructural de los trímeros de centros Al(1) basados en octaedros  $\text{AlO}_5(\text{H}_2\text{O})$ . b) Representación simplificada de las cadenas sinusoidales de octaedros  $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$  y  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ , donde los primeros están formados por centros cristalográficos Al(2) y los segundos por Al(3). c) Detalle de los anillos hexagonales de 18 miembros contenidos en el plano (a,b) y formados por el ensamblaje de las cadenas sinusoidales mediante trímeros de Al(3). d) Representación simplificada de los trímeros de Al(3) que interconectan las cadenas sinusoidales de unidades de Al(2) y Al(3). Imágenes reproducidas de Benzaqui *et al.*<sup>7</sup>

La conexión de los trímeros de Al(1) con la red 2D de Al(2) y Al(3) a través de ligandos 1,3,5-btc, genera una red espacial tridimensional con un ordenamiento complejo compuesto por tres tipos de cavidades, que por simplicidad en este capítulo se referirán como cavidades o cajas tipo A, B o C. De este modo, la microporosidad de este MOF está formada por cajas esféricas de un diámetro aproximado de 11 Å (sitios A, volumen de poro de aproximadamente 520 Å<sup>3</sup>), cavidades elipsoidales de dimensiones aproximadas 9,5 x 12,6 x 11,3 Å (sitios B, volumen de poro de aproximadamente 700 Å<sup>3</sup>) y finalmente cajas con una morfología bipiramidal de dimensiones ~ 3,6 x 4,5 Å (sitios C, volumen de poro de aproximadamente 10 Å<sup>3</sup>). Todas estas distancias han sido calculadas entre los átomos de O de los vértices más internos de los octaedros de Al, teniendo en cuenta los radios de van der Waals, y los valores han sido determinados por Benzaqui *et al.*<sup>7</sup> En la **Figura 5.2** se muestra un detalle del entorno de cada cavidad.

La complejidad de la red se hace patente por la conectividad existente entre estos tres tipos de cavidades. De este modo, las cavidades de igual tipo no muestran interconexión directa entre sí, es decir, no hay conectividad A-A, B-B o C-C; y las cajas tipo A se encuentran aisladas en la red, sin conexión individual con ninguna otra cavidad. Así, únicamente hay conectividad B-C en la red y las ventanas de conexión vienen delimitadas por el tamaño de las cavidades C (3,6 x 4,5 Å).



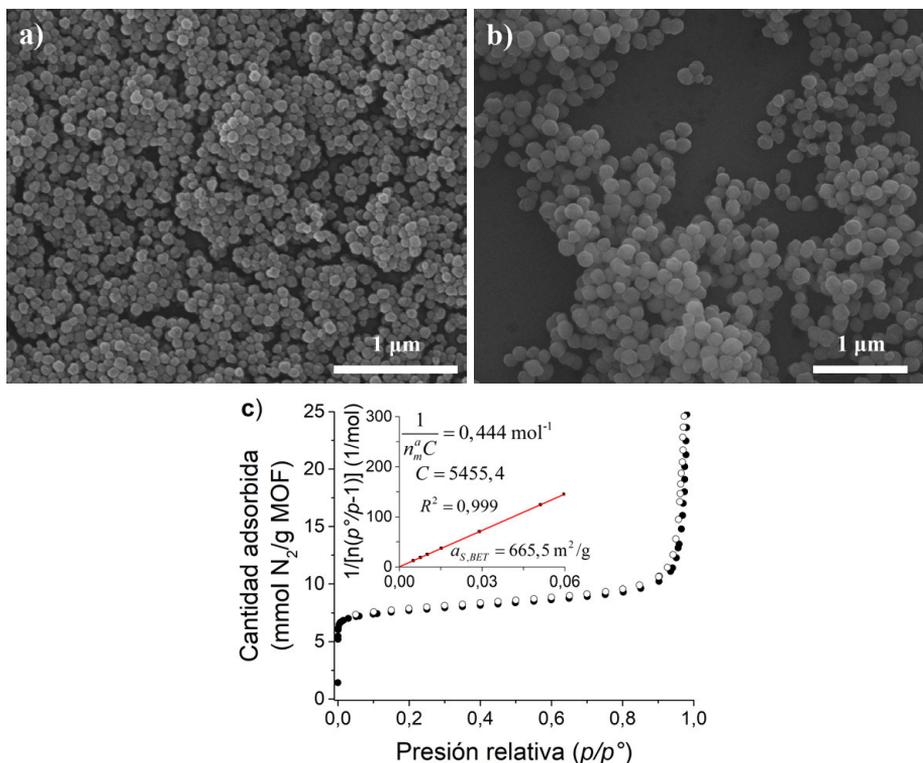
**Figura 5.2.** Representación de los tres tipos de cavidades existentes en la red del MOF MIL-96(Al). Imágenes reproducidas de Benzaqui *et al.*<sup>7</sup>

La síntesis de este MOF microporoso fue descrita por primera vez en 2006 por Loiseau *et al.* empleando nitrato de aluminio (III) y ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico bajo condiciones hidrotermales<sup>4</sup>. No obstante, las condiciones que se describen en dicho estudio deben ser controladas cuidadosamente, ya que pueden producirse dos polimorfos en el mismo sistema de reacción: MIL-100(Al) y MIL-110(Al)<sup>11</sup>. Khan *et al.* reportaron que el compuesto MIL-100(Al) está favorecido bajo condiciones de control cinético del sistema (tiempos cortos), mientras que el MIL-96(Al) corresponde al producto termodinámico, obtenido a tiempos de reacción más largos<sup>12</sup>.

Las partículas de MIL-96(Al) utilizadas en esta Tesis fueron preparadas por el Dr. Marvin Benzaqui y la Dra. Mégane Muschi del *Institut Lavoisier de Versailles* (ILV) de acuerdo a un protocolo publicado en la literatura<sup>7</sup> y a los estudios previos de Sindoro *et al.*<sup>13</sup>. En un matraz de fondo redondo se disuelven 4,5 g de nitrato de aluminio (III) noahidrato (Merck, 98,5%) y 2,52 g de ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (Sigma Aldrich, 95%) en 300 mL de una mezcla H<sub>2</sub>O/DMF con una proporción en volumen 1:1. Una vez disueltos los reactantes, se añaden 1,68 mL de ácido acético (Sigma Aldrich, 99,7%), que actúa como modulador y mejora la polidispersidad de las partículas<sup>7</sup>, y la mezcla se deja calentando a reflujo durante 16 h, obteniéndose finalmente una suspensión de color blanquecino. El sólido se separa mediante centrifugación a 14500 rpm durante 15 minutos y se realizan 3 lavados, empleando 30 mL de agua desionizada, 30 mL de una mezcla H<sub>2</sub>O/EtOH 1:1 en volumen y 30 mL de EtOH. El producto se deja secar al aire, quedando finalmente un polvo blanco con nanopartículas (NPs) del MOF de un tamaño de aproximadamente 200 nm. La síntesis de las partículas de aproximadamente 100 nm se realizó siguiendo el mismo protocolo, pero empleando concentraciones dos veces inferiores (2,25 g de nitrato de aluminio (III), 1,26 g de ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico y 0,84 mL de ácido acético). Cabe señalar que la síntesis se realiza en una mezcla H<sub>2</sub>O/DMF 1:1 debido a la limitada solubilidad del ácido benceno-1,3,5-tricarboxilato en agua (2,26 g/L a 25 °C<sup>14</sup>), que disminuye el rendimiento de la reacción<sup>7</sup>.

Las nanopartículas obtenidas fueron caracterizadas mediante diferentes técnicas. En primer lugar, se comprobó el tamaño y morfología de las partículas mediante SEM, pudiendo observarse que se obtienen nanopartículas esféricas con un

tamaño promedio de  $109 \pm 8$  y  $191 \pm 18$  nm (**Figura 5.3a,b**). Estos valores se han obtenido a partir del análisis de, al menos, 50 partículas en cada imagen. El estudio de adsorción de nitrógeno a 77 K sobre las partículas de 100 nm, demuestra la obtención de un material microporoso con una isoterma tipo I en la que el alto incremento final a valores  $p/p^\circ$  cercanos a 1 puede explicarse por la condensación interpartícula de  $N_2$  (**Figura 5.3c**). Interesantemente, el área BET obtenida para ambos tamaños de partícula es muy similar, con valores de 680 y 665  $m^2/g$  para las partículas de 200 y 100 nm, respectivamente. En el *inset* de la **Figura 5.3c** se muestra a modo de ejemplo el ajuste de los datos de adsorción de las NPs más pequeñas mediante este modelo.



**Figura 5.3.** Imágenes SEM de nanopartículas de MIL-96(Al) de aproximadamente 100 (a) y 200 (b) nm. (c) Isooterma de adsorción de  $N_2$  a 77 K para las partículas de 100 nm (*inset*: ajuste BET).

El espectro FTIR del MOF en polvo (**Figura 5.4**) muestra la presencia de grupos carboxilato coordinados, lo que se refleja en las bandas de estiramiento asimétrico ( $1660, 1594 \text{ cm}^{-1}$ ) y simétrico ( $1457$  y  $1396 \text{ cm}^{-1}$ ). La aparición de dos bandas para cada modo de vibración sugiere la presencia de dos tipos diferentes de grupos carboxilato en la red del MOF. También se observa la banda de estiramiento asimétrico C-O a  $1116 \text{ cm}^{-1}$ . Por otra parte, la contribución de los enlaces C=C aromáticos da lugar a la banda a  $1633 \text{ cm}^{-1}$  (vibración de esqueleto). Los modos de deformación de los grupos -OH generan diferentes bandas<sup>7</sup>, entre ellas las observadas a  $1067$  y  $957 \text{ cm}^{-1}$ . Finalmente, la ausencia de señales correspondientes a grupos ácido carboxilo libres permite confirmar que no queda atrapado ácido benceno-1,3,5-

tricarboxílico sin reaccionar en el MOF tras la síntesis. También es posible apreciar la presencia de una cantidad significativa de agua adsorbada, por la banda ancha observada por encima de  $3000\text{ cm}^{-1}$  en el espectro.

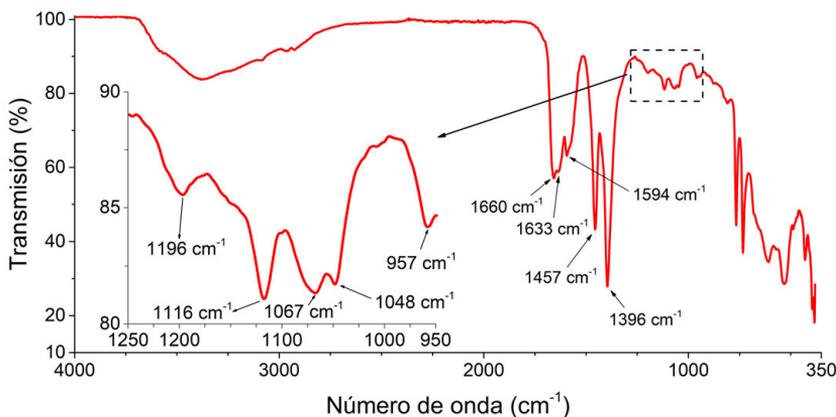


Figura 5.4. Espectro ATR-FTIR del MOF MIL-96(Al) en polvo.

El difractograma de rayos X del material polvo para ambos tamaños de partícula demuestra la obtención de partículas cristalinas del MOF, así como un buen acuerdo de los patrones de difracción experimentales con los simulados (Figura 5.5).

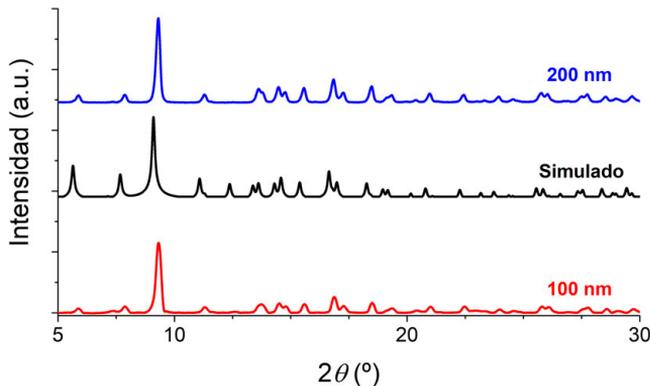
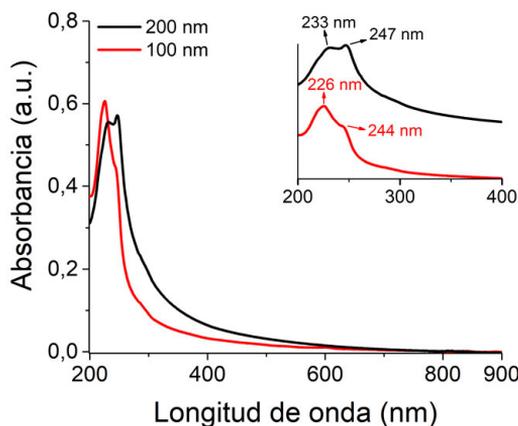


Figura 5.5. Difractogramas de rayos X en polvo para nanopartículas de MIL-96(Al) de aproximadamente 100 (→) y 200 (←) nm. A efectos comparativos se incluye el patrón de difracción simulado (—) a partir de la estructura reportada por Benzaqui *et al.*<sup>7</sup>

La disminución del tamaño de los dominios cristalinos es inversamente proporcional a la anchura de los picos de difracción de acuerdo a la ecuación de Scherrer<sup>15-16</sup> (Capítulo 2, Ec.2.2) y, en consecuencia, los difractogramas experimentales presentan un ensanchamiento respecto al patrón simulado, lo cual genera en algún caso que dobletes muy próximos se observen como una señal única. Los tamaños cristalinos derivados de la ecuación de Scherrer a partir del pico de difracción principal son inferiores a los determinados mediante SEM, obteniéndose 31,8 y 37,8 nm para las partículas de 100 y 200 nm, respectivamente. Este fenómeno

puede tener su origen en el hecho de que en los cálculos no se ha incluido el ensanchamiento instrumental, que debe ser corregido de los picos de difracción y cuyo valor no ha sido determinado, así como que la superficie de las nanopartículas no sea tan cristalina (p. ej.: debido al efecto barrera superficial<sup>8</sup>). Por otra parte, también puede indicar que cada nanopartícula individual está formada por varios cristalitos.

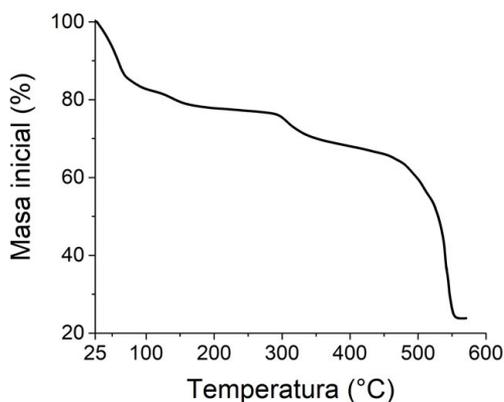
De cara a la caracterización posterior de los depósitos, se estudiaron las transiciones electrónicas del material en el rango UV-Vis a partir de suspensiones preparadas en MeOH (**Figura 5.6**). Se observa la presencia de dos picos parcialmente solapados, a longitudes de onda de, aproximadamente, 230 y 245 nm, que pueden ser asociados a transiciones  $\pi-\pi^*$  en el anillo aromático del ligando benceno-1,3,5-tricarboxilato<sup>17-18</sup>. Asimismo, la relación de intensidades de los picos es diferente para los dos tamaños de partícula, aunque el pico de en torno a 230 nm es similar en ambos casos. La diferencia de tamaños también es responsable del desplazamiento observado en los espectros (desde 225 y 244 nm para las partículas de 100 nm, hasta 233 y 247 nm para las de 200 nm), así como del hecho de que la absorbancia empiece a crecer a longitudes de onda mayores para las NPs de 200 nm, debido a la dispersión de luz comparativamente superior producida por estas dispersiones.



**Figura 5.6.** Espectros de absorción UV-Vis para suspensiones de partículas de 100 (—) y 200 nm (—) de MIL-96(Al) de concentración aproximada 0,15 mg/mL preparadas en MeOH. *Inset:* Detalle en el rango de 200 a 400 nm. En este detalle, los espectros se muestran no a escala para facilitar la visualización. Paso óptico: 1 mm.

Con efecto de comprobar la estabilidad térmica de las nanopartículas, se estudió el material mediante TGA (**Figura 5.7**). En la curva termogravimétrica puede observarse una primera pérdida de masa en dos etapas en el intervalo de 25 a 150 °C, que puede asignarse a la eliminación de moléculas de agua libres atrapadas en los poros del material, seguida de un segundo intervalo hasta aproximadamente 300 °C, en el que se eliminan moléculas de agua coordinadas en la red del MOF. Por encima de 300 °C, se produce la degradación progresiva en dos etapas, hasta la obtención del residuo final de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a unos 550 °C. Por otra parte, Benoit *et al.* han demostrado que

el MOF MIL-96(Al) es estable a la presencia de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, incluso saturando el material y sometiéndolo a sucesivos ciclos de adsorción/desorción (ciclación), y estas especies no producen ninguna modificación química en la red<sup>5</sup>.

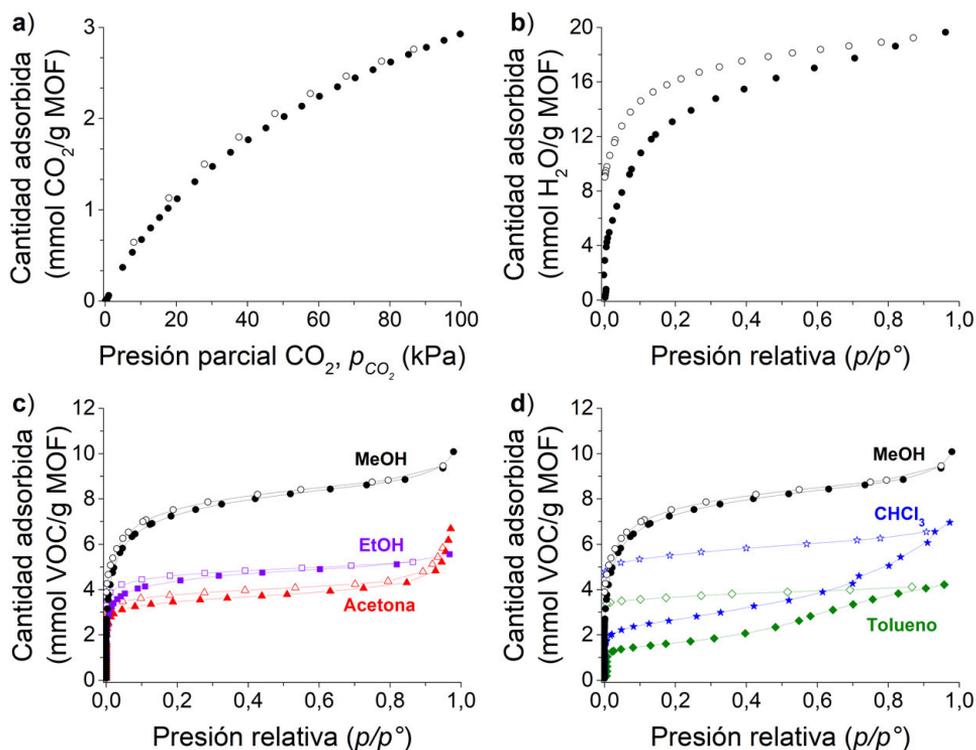


**Figura 5.7.** Curva de análisis termogravimétrico (TGA) para nanopartículas de MIL-96(Al) de 200 nm. Condiciones: flujo de O<sub>2</sub> de 20 mL/min, rampa 3 °C/min. Reproducida a partir de los datos reportados por Benzaqui *et al.*<sup>7</sup>

Por otra parte, se estudió la adsorción a temperatura ambiente de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y diferentes vapores orgánicos sobre las partículas de 200 nm, para conocer tanto las capacidades de adsorción del material en polvo como su selectividad hacia las distintas especies, con vista a su aplicación en sensado de gases. Estos estudios se realizaron durante una estancia de investigación en el *Grupo FMD<sup>3</sup> de KAUST* empleando dos equipos volumétricos: *Quantachrome Quadrasorb SI* (CO<sub>2</sub>) y *VStar* (H<sub>2</sub>O y vapores orgánicos).

El MOF presenta una capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a 1 bar y 298 K de, aproximadamente, 3 mmol/g (**Figura 5.8a**), en línea con otros MOF como UiO-66-NH<sub>2</sub><sup>19</sup> y HKUST-1<sup>20</sup> (3,0 y 3,05 mmol/g, respectivamente). Si bien no muestra valores tan altos como los reportados para Mg-MOF-74 y Co-MOF-74<sup>21</sup> (8,6 y 8,0 mmol/g, respectivamente), el MIL-96(Al) es uno de los MOF con mejores propiedades de adsorción de CO<sub>2</sub> en presencia de humedad reportados hasta el momento<sup>6</sup>. A modo ilustrativo, Benoit *et al.*<sup>5</sup> reportan valores cercanos a los 0,4 mmol/g a una presión parcial de 0,2 bar de CO<sub>2</sub> bajo una atmósfera del 40% de humedad relativa, frente a los 1,2 mmol/g observados en ausencia de humedad.

El MOF MIL-96(Al) también presenta una alta afinidad por el agua, lo cual se pone de manifiesto en los resultados de adsorción de vapor de agua obtenidos (**Figura 5.8b**). La gráfica muestra una subida inicial muy pronunciada debido a su alta hidrofiliicidad y carácter microporoso, alcanzando valores de 4 mmol/g a una presión relativa  $p/p^\circ$  de, aproximadamente, 0,01.



**Figura 5.8.** a) Isothermas de adsorción a 298 K de: a) CO<sub>2</sub>, b) H<sub>2</sub>O y c,d) diferentes vapores orgánicos –MeOH (●), EtOH (■), acetona (▲), CHCl<sub>3</sub> (★) y tolueno (◆)–. Todos los datos se han determinado sobre partículas de 200 nm empleando equipos volumétricos. Condiciones de activación: calentamiento durante 16 h a 150 °C (CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O) ó 100 °C (vapores orgánicos), bajo vacío de, aproximadamente, 10<sup>-3</sup> mbar. Los símbolos abiertos corresponden a las ramas de desorción.

Recientemente Chanut *et al.* realizaron un cribado de 45 MOF diferentes, comparándolos con zeolitas y carbones activos como referencia, para analizar sus propiedades de adsorción de CO<sub>2</sub> en presencia de humedad<sup>6</sup>. El interés del estudio se basa en que, generalmente, ambas especies compiten por los mismos sitios activos por lo que el rendimiento de los MOF en ambientes húmedos suele ser bastante menor. En base a los resultados obtenidos, pudieron clasificar estos materiales en diferentes categorías en función de su pérdida de capacidad. En la **Tabla 5.1** se muestran algunos ejemplos representativos.

En función de la pérdida de capacidad, Chanut *et al.* distinguen cuatro grupos (0-25%, 25-50%, 50-75% y más del 75%), siendo la clase mayoritaria aquella donde se producen pérdidas de hasta el 25%. Comparando el comportamiento de MIL-96(Al) con el resto de materiales, puede observarse que es el que mayor adsorción muestra cuando es seco, y es el segundo con mejor rendimiento cuando está húmedo, sólo superado por HKUST-1. Sin embargo, estudios previos muestran que HKUST-1 no es estable durante largos períodos de tiempo a altos contenidos de humedad<sup>22</sup>, requisito que sí cumple el MOF MIL-96(Al)<sup>5</sup>. Asimismo, cabe destacar que Benoit *et al.*

también han probado que la pérdida de capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> corresponde con el porcentaje de agua que queda retenida en la red, lo cual muestra que las moléculas de CO<sub>2</sub> ocupan todo el volumen disponible.

**Tabla 5.1.** Adsorción de CO<sub>2</sub> a presión y temperatura ambiente para diferentes MOF secos y prehumidificados durante 2 días en una atmósfera saturada de H<sub>2</sub>O. Se incluye el porcentaje de pérdida de adsorción (en valor absoluto). A efectos comparativos, se muestra el comportamiento de 2 materiales de referencia (Carbon activo Norit<sup>®</sup> y Zeolita 13X). Datos reproducidos de Chanut *et al.*<sup>6</sup>

MOF	% pérdida	Adsorción de CO <sub>2</sub>			
		Muestra húmeda		Muestra seca	
		% masa	mmol/g	% masa	mmol/g
Norit <sup>®</sup>	0,0	7,5	1,7	7,5	1,7
ZIF-8	5,9	2,4	0,5	2,6	0,6
MIL-53(Cr)	18,5	7,4	1,7	9,1	2,1
UiO-66(Zr)	21,1	7,4	1,7	9,4	2,1
HKUST-1	24,3	14,7	3,3	19,4	4,4
MIL-101(Cr)	24,4	8,0	1,8	10,6	2,4
UiO-66(Zr)-NH <sub>2</sub>	30,3	9,5	2,2	13,6	3,1
MIL-96(Al)	33,8	13,2	3,0	19,9	4,5
MIL-53(Al)	41,3	5,8	1,3	9,9	2,3
MIL-53-NH <sub>2</sub> (Al)	49,8	4,0	0,9	8,0	1,8
CPO-27(Ni)	79,8	5,2	1,2	25,6	5,8
Zeolita 13X	89,7	2,3	0,5	22,2	5,1

De igual manera, el material presenta la capacidad de adsorber diferentes vapores orgánicos como metanol, etanol, acetona, cloroformo y tolueno (Figura 5.8c,d). La adsorción de estas especies se reporta por primera vez para este MOF, limitándose los datos disponibles en la literatura a adsorción de compuestos aromáticos con un anillo bencénico<sup>23</sup>. Interesantemente, la tendencia observada está de acuerdo con los diámetros cinéticos de las moléculas, disminuyendo la adsorción con el aumento de tamaño del adsorbato (Tabla 5.2).

**Tabla 5.2.** Tamaños moleculares para los diferentes vapores estudiados recogidos en Hirschfelder *et al.*<sup>24</sup> y derivados a partir de medidas de viscosidad y constantes de fuerza de Lennard-Jones<sup>25</sup>.

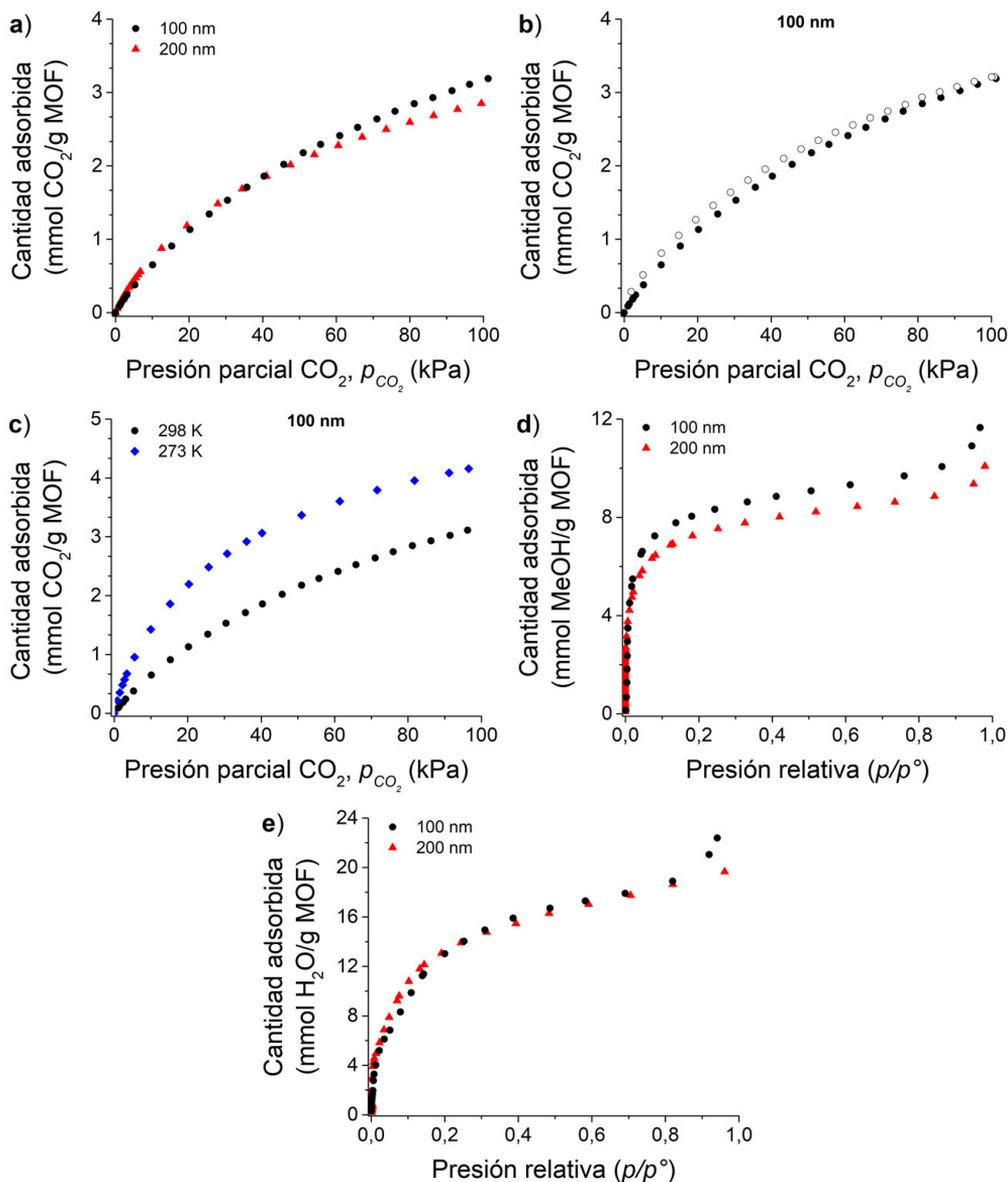
Molécula	Diámetro cinético (Å)	Molécula	Diámetro cinético (Å)
H <sub>2</sub> O	2,6	Acetona	4,6
Metanol	3,6	Cloroformo	5,4
Etanol	4,5	Tolueno	5,9

En particular, se produce un cambio en la forma de las isothermas al considerar las especies más voluminosas, que presentan un tamaño que impide su adsorción en las cavidades tipo C. Este hecho se hace patente si se comparan las curvas de adsorción-desorción de metanol –especie con la mayor adsorción de entre las estudiadas–, acetona –con una adsorción intermedia– y tolueno –especie que muestra la menor adsorción–. Mientras que para metanol y acetona la diferencia entre las dos ramas es prácticamente nula (**Figura 5.8c**), en el caso de tolueno (y cloroformo) hay una muy alta histéresis (**Figura 5.8d**). Esto, unido al aumento de pendiente a  $p/p^{\circ} \approx 0,5$ , sugiere que el llenado de las cavidades B se produce por confinamiento al aumentar la presión relativa y que hay adsorción interpartícula muy marcada, generando entre ambos efectos una alta condensación capilar del adsorbato al alcanzar valores próximos a la saturación. No obstante, también hay que tener en cuenta que a la menor adsorción observada para cloroformo y tolueno podría contribuir también en cierto grado su mayor hidrofobicidad y la ausencia de átomos que puedan formar puentes de hidrógeno con los sitios –OH de la red<sup>5</sup>.

En vista de los buenos valores de adsorción obtenidos para CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y MeOH, se estudiaron estas mismas especies también sobre las partículas de menor tamaño, para evaluar el posible efecto del tamaño de partícula en la capacidad de adsorción del MOF (**Figura 5.9**).

La adsorción de CO<sub>2</sub> es prácticamente idéntica (**Figura 5.9a**) y la pequeña diferencia observada puede deberse a una activación más eficiente para las partículas más pequeñas, dado que el área superficial BET obtenida en ambos casos es prácticamente idéntica, como ya se ha indicado más arriba. Asimismo, se muestra como ejemplo la curva de desorción para las partículas más pequeñas (**Figura 5.9b**) para ilustrar la reversibilidad de la adsorción de CO<sub>2</sub>, lo cual hace este material atractivo para estudios de captura, adsorción o separación de dicho gas. Por otra parte, se quiso analizar también el cambio en la adsorción con la temperatura, observándose una caída de cerca del 25% en la capacidad a 1 bar entre 273 y 298 K (**Figura 5.9c**). Los resultados obtenidos son atractivos ya que muestran que es posible disminuir el tamaño de partícula, al menos de 200 a 100 nm, sin alterar las propiedades de adsorción de CO<sub>2</sub>. Asimismo, estos datos sugieren analizar la evolución con tamaños de partícula aún menores, lo que podría facilitar la integración de este MOF en membranas soportadas para separación de gases.

Respecto a la adsorción de vapores de MeOH (**Figura 5.9d**), la curva muestra la misma forma y tendencia que la de las partículas de 200 nm, y la pequeña diferencia observada en la adsorción se puede explicar por el uso de dos temperaturas diferentes de activación debido a limitaciones en el calentamiento del equipo empleado para las partículas de mayor tamaño. La adsorción de MeOH de NPs de 200 nm fue estudiada en KAUST en un equipo volumétrico *VStar*, mientras que las partículas de 100 nm fueron analizadas en la empresa *G2MTech* (Alicante) en un sistema *VStar 4*.



**Figura 5.9.** a) Isotherma de adsorción de CO<sub>2</sub> a 298 K para partículas de MIL-96(A1) de 100 y 200 nm. b) Detalle con la isoterma de adsorción de CO<sub>2</sub> a 298 K para las partículas de 100 nm. c) Isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 273 (◆) y 298 (●) K para las partículas de 100 nm. d) Isotherma de adsorción de MeOH a 298 K para partículas de 100 y 200 nm. e) Isotherma de adsorción de H<sub>2</sub>O a 298 K para partículas de 100 y 200 nm. En las gráficas a), b), d) y e), se representan los datos para las partículas de 100 (●) y 200 (▲) nm con el mismo código de símbolos y colores para facilitar la interpretación. Condiciones de activación para adsorción de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O: 16h 150 °C bajo vacío de aproximadamente 10<sup>-3</sup> mbar. Condiciones de activación para adsorción de MeOH: 16 h bajo vacío de aproximadamente 10<sup>-3</sup> mbar a 100 °C (NPs de 200 nm) / 150 °C (NPs de 100 nm). Los símbolos abiertos corresponden a las ramas de desorción y en algunas gráficas se omiten a efectos de claridad.

Finalmente, en relación a la adsorción de agua (**Figura 5.9e**), las curvas son idénticas difiriendo únicamente por encima de  $p/p^\circ \approx 0,8$ , lo cual puede achacarse a una condensación de agua en la superficie y entre las partículas más marcada en el caso de las NPs más pequeñas, ya que muestran mayor relación superficie exterior/volumen.

Todos estos resultados de adsorción muestran el atractivo del MOF MIL-96(Al) para adsorción de  $\text{CO}_2$ , MeOH y  $\text{H}_2\text{O}$ , así como para el sensado selectivo de estas especies frente a otros compuestos orgánicos volátiles, resultando especialmente atractivo el hecho de que las adsorciones obtenidas para el material en polvo se mantengan prácticamente sin modificar al disminuir el tamaño de partícula.

### **3. Fabricación y caracterización de películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett**

#### **3.1. Películas de Langmuir**

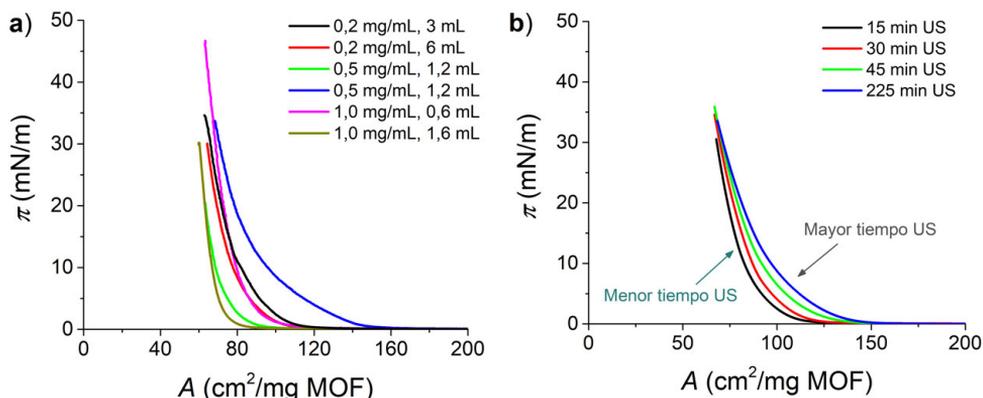
##### **3.1.1. Optimización de las suspensiones. Comparación de la influencia del tamaño de partícula**

Los primeros estudios con vistas a lograr la formación de películas de Langmuir en la interfase aire-agua pasan por la preparación de suspensiones lo más estables posibles. Dado que en el grupo de investigación se tenía experiencia en el estudio de otro compuesto de la familia MIL, en concreto el MIL-101(Cr)<sup>2-3</sup>, se decidió comenzar usando un rango de concentraciones similar. Asimismo, se optó por realizar los primeros estudios con las partículas de 200 nm ya que la agregación, por lo general, aumenta al disminuir el tamaño de partícula. De este modo, se partió del material en polvo secado al aire, que previamente había estado disperso en cloroformo, y se preparó una suspensión intermedia inicial con una concentración de 1 mg/mL. A partir de la dispersión intermedia, se prepararon sendas diluciones de 0,2 y 0,5 mg/mL y con estas tres dispersiones se registraron las isothermas  $\pi$ -A en la interfase aire-agua. En todos los casos, antes del proceso de dispersión sobre la superficie del agua, se emplearon al menos 15 minutos de sonicación en baño de ultrasonidos.

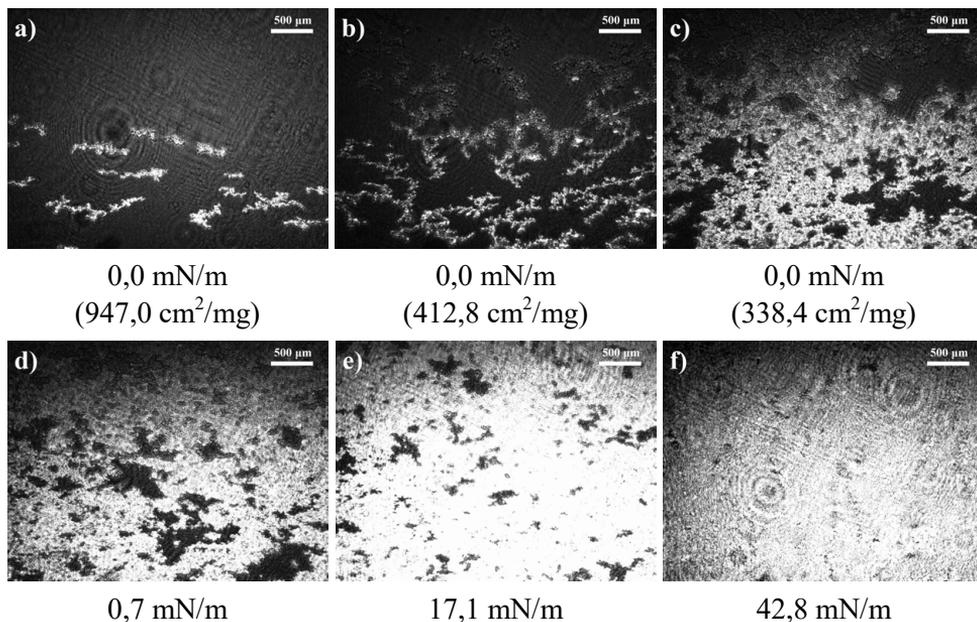
Como puede observarse en la **Figura 5.10a**, se obtuvo una marcada falta de reproducibilidad con las dispersiones más concentradas, mejorando ésta para la más diluida. Asimismo, en este último caso, se observó una expansión progresiva en las isothermas hacia mayores áreas por unidad de masa (**Figura 5.10b**). Esto sugiere la presencia en la suspensión de agregados que se van deshaciendo progresivamente con una mayor energía de sonicación.

Con vistas a tener más información de las películas de Langmuir fabricadas con estas dispersiones, se estudió su formación mediante microscopía de ángulo Brewster. Las imágenes de BAM en la **Figura 5.11** muestran la presencia de pequeños

dominios y agregados en la superficie del agua, incluso desde el inicio del experimento. Estos agregados siguen observándose durante la compresión, lo cual indica que están presentes a lo largo de toda la superficie y no se trata de una zona puntual de la película. Los dominios comienzan a compactarse a áreas de aproximadamente  $410 \text{ cm}^2/\text{mg}$  MOF.



**Figura 5.10.** a) Isothermas  $\pi$ - $A$  obtenidas usando dispersiones de NPs de MIL-96(Al) de 200 nm con diferentes concentraciones: 0,2 mg/mL (—, —), 0,5 mg/mL (—, —) y 1,0 mg/mL (—, —). b) Isothermas  $\pi$ - $A$  registradas a partir de suspensiones de partículas de MIL-96(Al) de 200 nm con una concentración de 0,2 mg/mL, sometidas a diferentes tiempos de sonicación: 15 (—), 30 (—), 45 (—) y 225 (—) minutos.



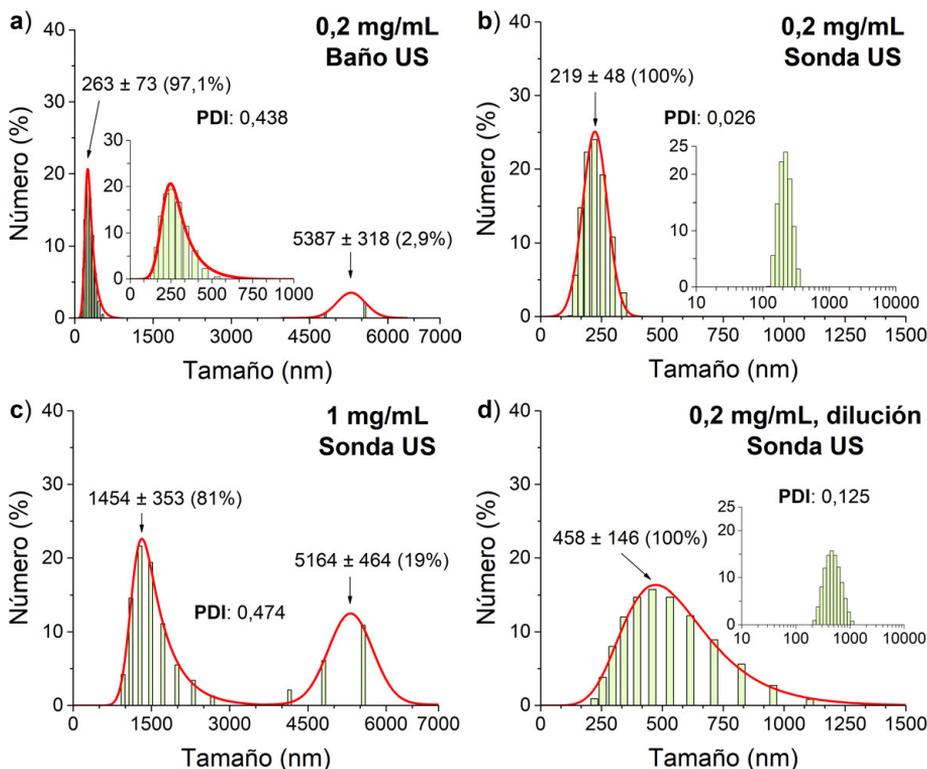
**Figura 5.11.** Imágenes de BAM obtenidas durante la formación de una película de Langmuir preparada a partir de una suspensión con una concentración 0,2 mg/mL de partículas de MIL-96(Al) de 200 nm. A efectos de claridad, se incluyen los datos de área en las imágenes correspondientes a presión superficial 0,0 mN/m.

Los resultados obtenidos indican que los agregados no se llegan a romper de manera efectiva empleando sonicación indirecta (baño de ultrasonidos). Con vistas a intentar mejorar la calidad de las dispersiones/disoluciones, una de las aproximaciones utilizadas en la fabricación de películas de Langmuir consiste en el empleo de mezclas de disolventes con diferente balance de hidrofiliicidad/hidrofobicidad<sup>2,26-27</sup>. En este caso, dada la alta robustez química y térmica del MIL-96(AI), se decidió explorar antes el uso de la sonicación directa en lugar del baño de ultrasonidos convencional. Los fundamentos de esta técnica se han presentado en el **Capítulo 2, Sección 2.2**. Brevemente, la transmisión de las ondas de ultrasonidos de manera directa al seno de la disolución/dispersión, permite una mayor potencia y energía administrada, pudiendo llegar a alcanzar valores incluso 100 veces superiores a los proporcionados de manera efectiva por un baño de ultrasonidos<sup>28</sup>.

Los estudios de sonicación directa se llevaron a cabo empleando un equipo *Hielscher UP400S* con 400 W de potencia efectiva. En primer lugar, se optó por emplear una potencia del 50% en pulsos continuos durante 30 minutos. En estas condiciones, se prepararon suspensiones de 0,2 y 1 mg/mL y se analizó la distribución de tamaños de partícula mediante DLS. Como puede observarse en la **Figura 5.12**, el uso de ultrasonicación con sonda ayuda a mejorar la homogeneidad de las dispersiones con respecto al baño de ultrasonidos convencional (**Figura 5.12a**), lo cual se refleja, por una parte, en las distribuciones de población obtenidas (tamaño promedio y número de poblaciones) y, por otra parte, en la disminución del índice de polidispersidad, un parámetro adimensional relacionado con la anchura de las distribuciones. Comparando los resultados para la suspensión más diluida, preparada directamente mediante sonda de ultrasonidos o empleando baño de ultrasonidos, puede observarse que se pasa de una distribución bimodal con una alta polidispersidad (PDI 0,438) a una distribución monomodal muy estrecha (PDI 0,026). Cabe mencionar que la población de mayor tamaño observada en la **Figura 5.12a** puede estar originada por la presencia de alguna partícula de polvo en la suspensión, debido a la baja proporción relativa en número (2,9%).

La concentración en la suspensión es un parámetro crítico, como se observa por la diferencia entre los parámetros obtenidos con ambas dispersiones preparadas mediante sonicación directa, pasando de una distribución estrecha monomodal (PDI 0,026) para la dispersión más diluida (**Figura 5.12b**) a una distribución bimodal más ancha (PDI 0,474) en la suspensión concentrada (**Figura 5.12c**). Esto se explica por el hecho de que en una dispersión demasiado concentrada, sometida a las condiciones de presión y temperatura locales alcanzadas durante la ultrasonicación, se favorece la agregación o incluso la coalescencia de las partículas en lugar de su separación<sup>29</sup>. Ello se pone de manifiesto, de igual manera, al comparar los resultados obtenidos con el uso de ultrasonicación mediante sonda para la suspensión de 0,2 mg/mL preparada directamente a partir del material en polvo (PDI 0,026, tamaño promedio  $219 \pm 48$  nm, **Figura 5.12b**) o bien por dilución de la dispersión más

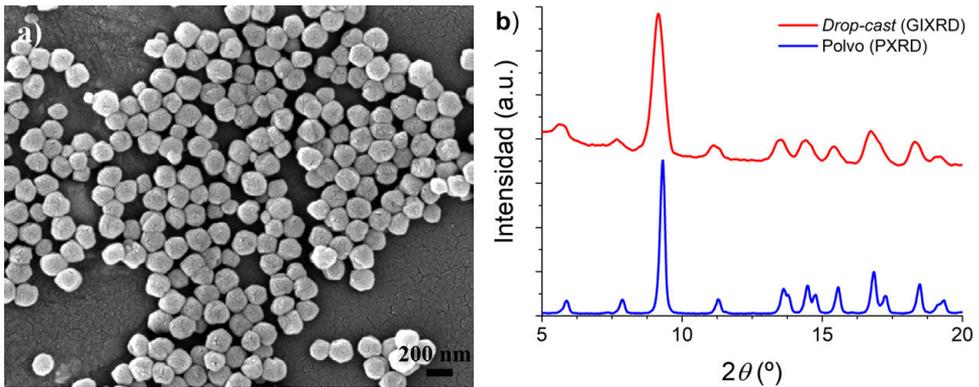
concentrada (PDI 0,125, tamaño promedio  $458 \pm 146$  nm, **Figura 5.12d**). De este modo, en resumen, los resultados óptimos se obtienen ultrasonizando con sonda suspensiones de 0,2 mg/mL preparadas directamente a partir del material en polvo.



**Figura 5.12.** Distribuciones de tamaño de partícula basadas en porcentaje de intensidad o número y obtenidas a partir de medidas de DLS en dispersiones de distinta concentración de partículas de MIL-96(A1) de 200 nm: a) 0,2 mg/mL preparada mediante baño de ultrasonidos, b) 0,2 mg/mL preparada mediante sonda de ultrasonidos, c) 1 mg/mL preparada mediante sonda de ultrasonidos, d) 0,2 mg/mL a partir de la dilución de una suspensión 1 mg/mL preparada mediante sonda de ultrasonidos. Se representan las poblaciones mediante diagramas de barras y se muestran como líneas rojas continuas los ajustes de cada población a una gaussiana. En cada gráfica se indican los valores de índice de polidispersidad, así como los tamaños promedio con su desviación estándar. Las distribuciones fueron obtenidas a partir de al menos tres medidas diferentes. Se incluyen detalles en las gráficas a), b) y d) para facilitar la visualización de los datos.

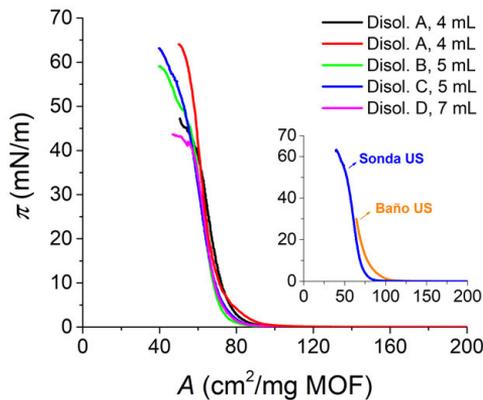
Antes de iniciar los estudios en la interfase aire-agua con estas dispersiones, se quiso comprobar la integridad del material, para lo cual se prepararon muestras *drop-cast* a partir de las mismas y se analizaron mediante SEM y GIXRD. Como puede observarse en la **Figura 5.13a**, la morfología de las partículas se mantiene inalterada y es posible apreciar una gran disminución en la agregación, de acuerdo con los resultados obtenidos mediante DLS. Asimismo, la cristalinidad no se ve alterada durante el proceso de preparación de la suspensión, manteniéndose los principales picos de difracción del material (**Figura 5.13b**). El ensanchamiento de los picos se debe al uso de la configuración de incidencia rasante por el pequeño espesor de las

películas, así como al tamaño nanométrico de las partículas. Ello provoca que algunos picos muy próximos se observen como una señal simple, como es el caso de los obtenidos a valores de  $2\theta$  de  $13,61^\circ$  y  $13,77^\circ$ ,  $14,47^\circ$  y  $14,76^\circ$ , así como  $16,81^\circ$  y  $17,24^\circ$ .



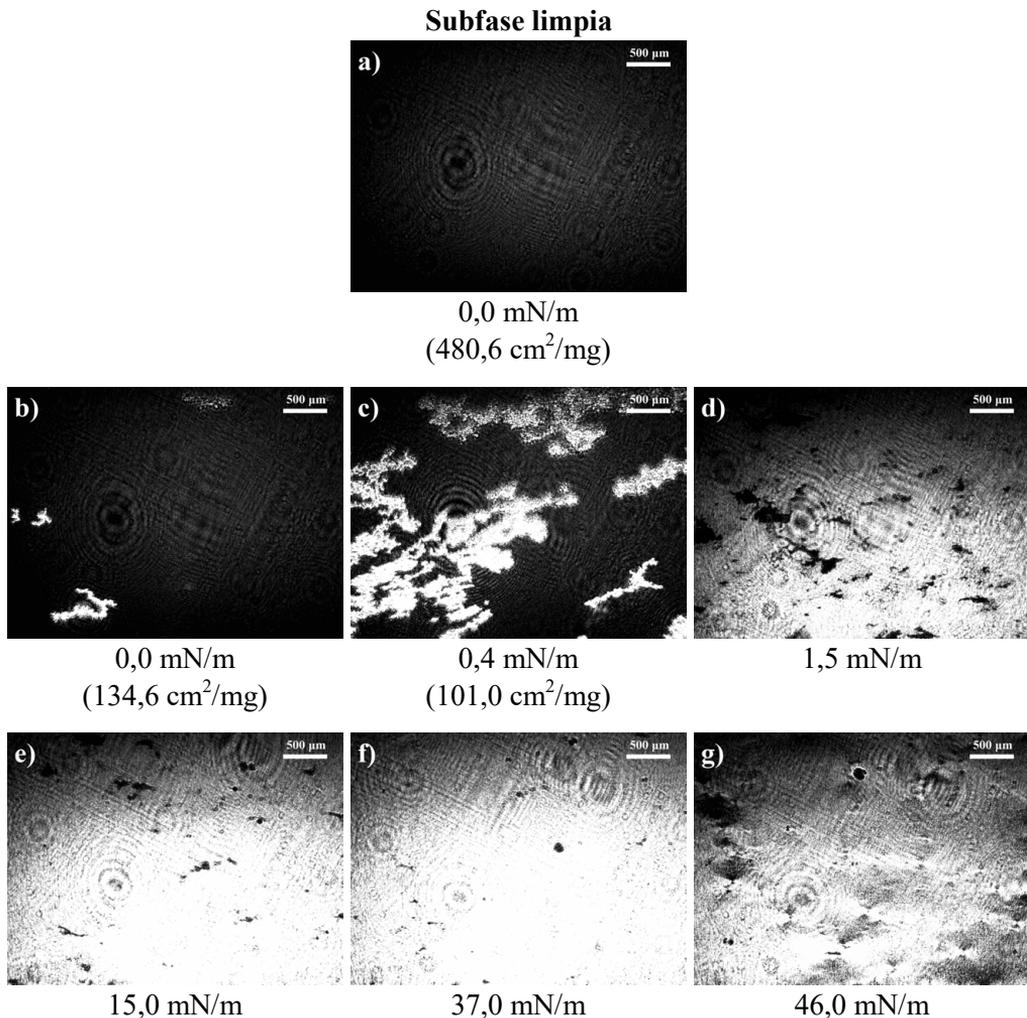
**Figura 5.13.** a) Imagen SEM representativa de una muestra *drop-cast*. b) Difractograma de rayos X registrado en configuración de incidencia rasante para una muestra *drop-cast* preparada sobre un sustrato de Si(100) (—). Ángulo de incidencia  $\omega = 0,16^\circ$ . A efectos comparativos, se incluye el difractograma del material en polvo (—). En ambos casos, las muestras fueron preparadas a partir de una suspensión de NPs de MIL-96(Al) de 200 nm con una concentración de 0,2 mg/mL tratada mediante sonicación por sonda (30 min, pulsos continuos a un 50% de la potencia total –400 W–).

Tras estos estudios, se caracterizó la formación de películas de Langmuir empleando estas dispersiones. Como puede observarse en la **Figura 5.14**, se obtienen isothermas  $\pi$ - $A$  muy reproducibles incluso empleando diferentes suspensiones y dispersando distintos volúmenes. Estos resultados confirman la mejora en la homogeneidad de las muestras utilizando la ultrasonificación por sonda



**Figura 5.14.** Isothermas  $\pi$ - $A$  obtenidas usando diferentes dispersiones de NPs de MIL-96(Al) de 200 nm con una concentración de 0,2 mg/mL y preparadas mediante ultrasonificación por sonda. Las diferentes trazas corresponden a distintos experimentos representativos escogidos para la comparación. Condiciones de sonicación: 30 min continuos a un 50% de la potencia total (400 W). *Inset:* Comparación de las isothermas  $\pi$ - $A$  obtenidas a partir de suspensiones 0,2 mg/mL procesadas mediante baño de ultrasonidos (—) o ultrasonificación por sonda (—).

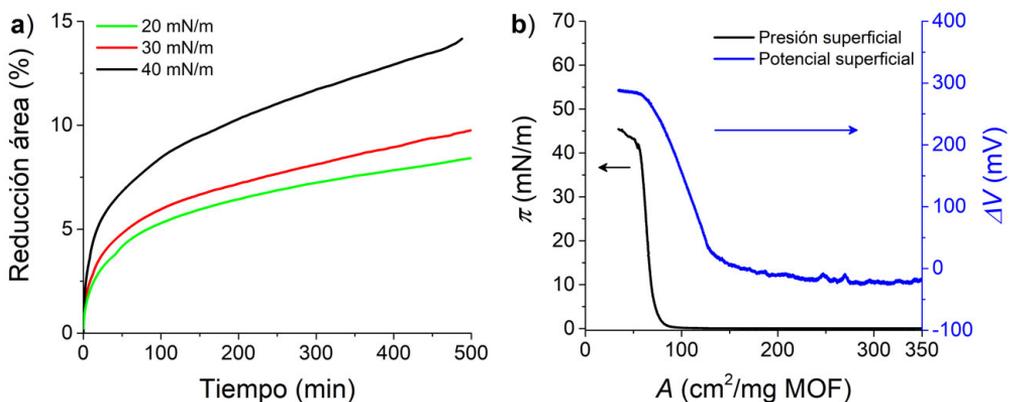
Para tener una idea del aspecto de la película en la interfase aire-agua, al igual que en el caso de las suspensiones preparadas mediante baño de ultrasonidos, se estudió su formación mediante microscopía de ángulo Brewster (**Figura 5.15**). Se puede observar cómo, en este caso, no se observan agregados desde el inicio del experimento, haciéndose visibles a áreas de en torno a  $135 \text{ cm}^2/\text{mg}$  (**Figura 5.15b**), frente a los  $947 \text{ cm}^2/\text{mg}$  en el caso de las suspensiones preparadas mediante baño de ultrasonidos y que, en ese caso, correspondían al inicio del experimento, sin haber llegado a comprimir la superficie. Además, los agregados aquí observados corresponden a pequeños dominios formados durante la compresión y no a aglomerados propios de la dispersión.



**Figura 5.15.** Imágenes de BAM obtenidas durante la formación de una película de Langmuir a partir de una suspensión con una concentración de  $0,2 \text{ mg/mL}$  de partículas de MIL-96(A1) de  $200 \text{ nm}$  preparada mediante sonicación por sonda. A efectos de claridad, se incluyen los datos de área en las imágenes correspondientes a presión superficial  $0,0 \text{ mN/m}$ .

Por otra parte, a presiones superficiales de en torno a 0,4 mN/m ya se puede observar que los dominios empiezan a unirse (**Figura 5.15c**), terminando por coalescer a una presión de 1,5 mN/m (**Figura 5.15d**), aunque todavía hay partes de la superficie acuosa sin recubrir. A presiones de aproximadamente 15 mN/m ya es posible observar una película compacta (**Figura 5.15e**), cuyo aspecto apenas se modifica en el rango de 20 a 40 mN/m (**Figura 5.15f**), sugiriendo una arquitectura sin apenas cambios en dichas condiciones. Aunque estos hechos se corroborarán en la siguiente sección mediante el análisis de películas LB preparadas a diferentes presiones superficiales, estudios de estabilidad realizados directamente en la interfase aire-agua a 20, 30 y 40 mN/m mostraron un menor porcentaje de reducción de área para la presión de 30 mN/m (**Figura 5.16a**). Ello sugiere que dicho valor es el óptimo para la preparación de películas compactas y homogéneas. Finalmente, por encima de 45 mN/m se observa el colapso, que se refleja por la aparición de zonas localizadas con mayor y menor brillo (**Figura 5.15g**), debido a la formación de agregados tridimensionales.

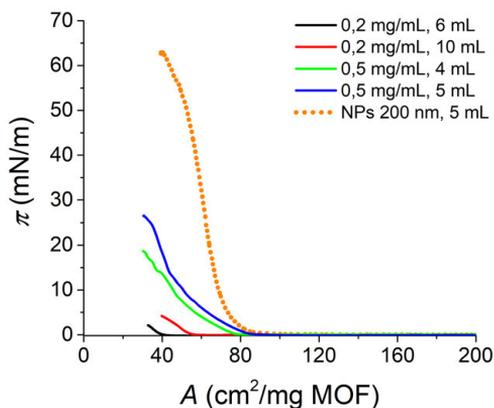
Por otra parte, estas películas se caracterizaron también mediante potencial superficial, con vistas a obtener información sobre posibles cambios de fase u ordenación y también sobre la presión de colapso. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 5.16b**. Puede observarse una ligera subida continua a partir de, aproximadamente, 250 cm<sup>2</sup>/mg, que está de acuerdo con el aumento del número de pequeños dominios por unidad de área al reducir el espacio en la superficie. Asimismo, se aprecia un cambio de pendiente en torno a 130 cm<sup>2</sup>/mg, cuando la presión superficial es aún 0 mN/m, que se puede relacionar con el inicio de la coalescencia de estos pequeños dominios en islotes más grandes (**Figura 5.15c**), que finalmente terminan compactando en una película continua. El colapso se observa a una presión superficial de en torno a 42 mN/m, lo cual está en buen acuerdo con las imágenes de BAM obtenidas.



**Figura 5.16.** a) Experimentos de estabilidad a 20 (—), 30 (—) y 40 mN/m (—) en películas de Langmuir de MIL-96(Al). b) Isotherma  $\Delta V$ - $A$  (—) obtenida durante la formación de una película de Langmuir de MIL-96(Al). A efectos comparativos, se incluye la isoterma  $\pi$ - $A$  (—) registrada simultáneamente. Los experimentos se llevaron a cabo a partir de una dispersión de concentración 0,2 mg/mL de NPs de MIL-96(Al) de 200 nm preparada en condiciones óptimas.

Una vez optimizadas las condiciones de preparación de películas de Langmuir de las partículas de 200 nm, se pasó a estudiar las NPs de 100 nm para analizar la influencia del tamaño de partícula en la arquitectura de las películas. Se descartó estudiar suspensiones preparadas mediante baño de ultrasonidos, en vista de los resultados obtenidos con las partículas más grandes. Como punto de partida para la preparación de las dispersiones mediante ultrasonificación por sonda, se escogieron las condiciones óptimas determinadas para las partículas de 200 nm, es decir, tratamiento 30 minutos con pulsos continuos al 50% de potencia (potencia total del sistema de 400 W). Con estas dispersiones iniciales, se registraron las isothermas  $\pi$ - $A$  en la interfase aire-agua para estudiar su comportamiento.

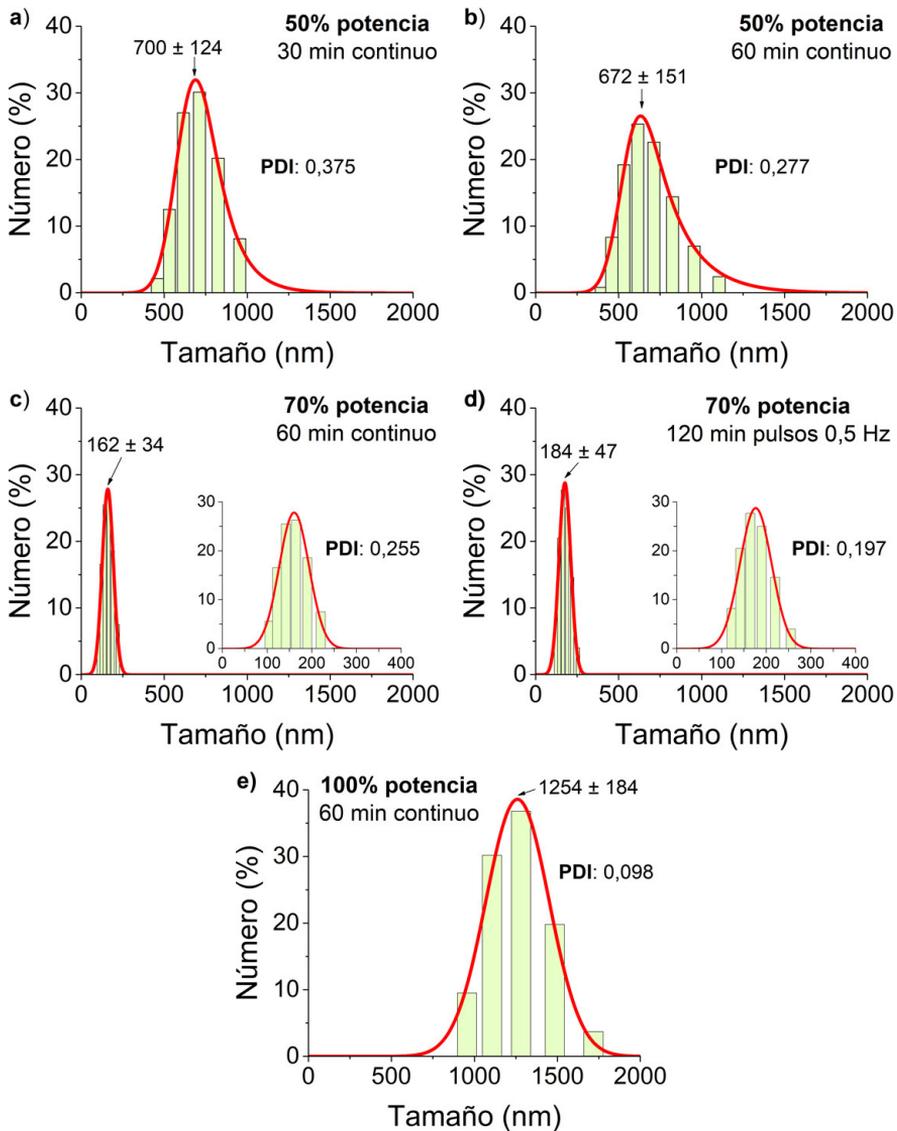
Como puede observarse en la **Figura 5.17**, en el caso de las dispersiones más diluidas se obtienen bajas presiones superficiales e isothermas muy comprimidas incluso para volúmenes dispersados tan grandes como 10 mL. El uso de suspensiones más concentradas presenta una mejora en términos de la presión superficial máxima que es posible alcanzar, pero la curva sigue mostrando una pendiente muy tendida si se compara con las partículas de 200 nm.



**Figura 5.17.** Isothermas  $\pi$ - $A$  obtenidas usando dispersiones de NPs de MIL-96(Al) de 100 nm de diferente concentración: 0,2 mg/mL (—, —) y 0,5 mg/mL (—, —). A efectos comparativos, se incluye una curva correspondiente a una película de NPs de 200 nm preparada en condiciones óptimas (•••). Condiciones de ultrasonificación: 30 min, pulsos continuos a un 50% de la potencia total (400 W).

En vistas de los resultados obtenidos, se pasó a estudiar condiciones de sonicación más energéticas, aumentando progresivamente la energía aportada al sistema. En la **Figura 5.18** se muestran las diferentes pruebas realizadas. En concreto, en primer lugar se ensayó la aplicación de una mayor cantidad de tiempo (60 minutos en lugar de 30) con la misma potencia (**Figura 5.18b**), pero esta aproximación no mejoró lo suficiente los resultados respecto a los obtenidos en las condiciones previas (**Figura 5.18a**), mostrando únicamente una ligera disminución del tamaño promedio (desde  $700 \pm 124$  nm a  $672 \pm 151$  nm) y de la polidispersidad (el PDI pasa de 0,375 a 0,277). De este modo, se pasó a emplear una potencia del 70% durante 60 minutos (**Figura 5.18c**), observándose en estas condiciones una mejoría en la homogeneidad de

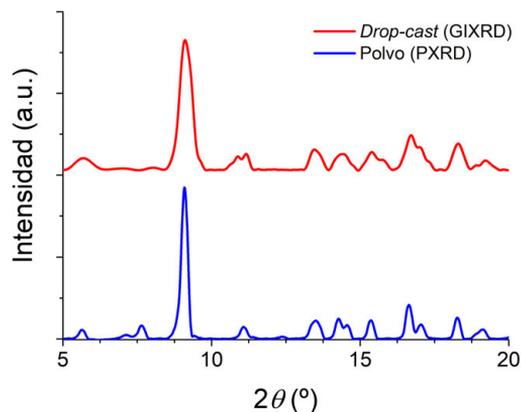
las suspensiones (PDI 0,255) y una notable disminución del tamaño promedio de la distribución ( $162 \pm 34$  nm).



**Figura 5.18.** Distribuciones de tamaño de partícula basadas en porcentaje de intensidad o número y obtenidas a partir de medidas de DLS en dispersiones de NPs de MIL-96(Al) de 100 nm preparadas mediante ultrasonificación por sonda en distintas condiciones experimentales: a) 30 minutos de pulsos continuos al 50% de potencia, b) 60 minutos de pulsos continuos al 50% de potencia, c) 60 minutos de pulsos continuos al 70% de potencia, d) 120 minutos de pulsos alternos (0,5 Hz) al 70% de potencia, e) 60 minutos de pulsos continuos al 100% de potencia. Se representan las poblaciones mediante diagramas de barras y se muestran como líneas rojas continuas los ajustes de cada población a una gaussiana. En cada gráfica se indican los valores de índice de polidispersidad, así como los tamaños promedio con su desviación estándar. Las distribuciones fueron obtenidas a partir de al menos tres medidas diferentes. Se incluyen detalles en las gráficas c) y d) para facilitar la visualización de los datos.

El uso de un programa de pulsos alterno (frecuencia de 0,5 Hz: 0,5 s de pulso y 0,5 s en reposo) durante el doble de tiempo (**Figura 5.18d**), es decir, la administración de la misma cantidad de energía al sistema pero con un tiempo de relajación entre cada pulso, condujo a resultados similares (PDI 0,197 y  $184 \pm 47$ ). Por último, se probó el suministro de la máxima potencia en continuo durante 60 minutos (**Figura 5.18e**) y, como se esperaba, estas condiciones son demasiado energéticas e inducen la agregación de las partículas (PDI 0,098 y  $1254 \pm 184$ ). Finalmente, cabe destacar que en todos los casos se obtuvieron distribuciones monomodales aunque con diferente anchura.

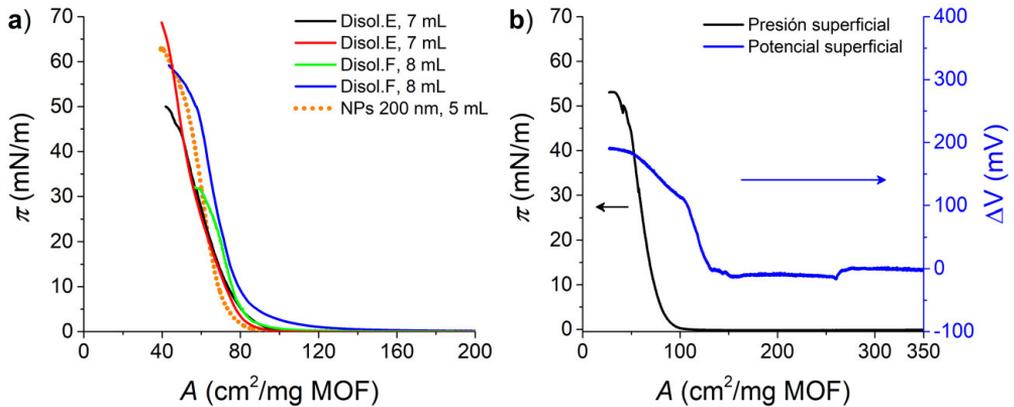
De este modo, las condiciones óptimas determinadas a partir de las medidas de DLS son una potencia del 70% durante 60 minutos en continuo (**Figura 5.18c**). Cabe reseñar que, si bien los resultados en términos de polidispersidad y tamaño promedio no son tan buenos como en el caso de las partículas de 200 nm (**Figura 5.12b**), hay que tener en cuenta que se determina el radio hidrodinámico en suspensión, que es distinto al tamaño determinado mediante SEM. Asimismo, de manera previa a iniciar los estudios en la interfase aire-agua se comprobó, al igual que en el caso de las partículas más grandes, si la estructura cristalina se había mantenido intacta durante este proceso de sonicación. Como puede observarse en la **Figura 5.19**, ninguno de los principales picos de difracción del material se modifica y el patrón es análogo al obtenido para el polvo, con la excepción del ensanchamiento de alguno de los picos y el cambio en la intensidad relativa de las señales por tratarse de una muestra *drop-cast* desordenada.



**Figura 5.19.** Diffractograma de rayos X registrado en configuración de incidencia rasante para una muestra *drop-cast* preparada sobre un sustrato de Si(100) (—) a partir de una suspensión de partículas de MIL-96(Al) de 100 nm con una concentración de 0,2 mg/mL y sometida a sonicación mediante sonda (60 min, pulsos continuos a un 70% de la potencia total –400 W–). A efectos comparativos se incluye el diffractograma del material en polvo (—). Ángulo de incidencia  $\omega = 0,15^\circ$ .

Se prepararon nuevas suspensiones en estas condiciones y se registraron las isoterms  $\pi$ -A en la interfase aire-agua. Como puede observarse en la **Figura 5.20a**, la reproducibilidad mejora apreciablemente respecto a la observada en los primeros experimentos (**Figura 5.17**), y la forma y el despegue de las curvas son muy similares

a los de las partículas de 200 nm, lo cual sugiere que la arquitectura de la película es similar en ambos casos.



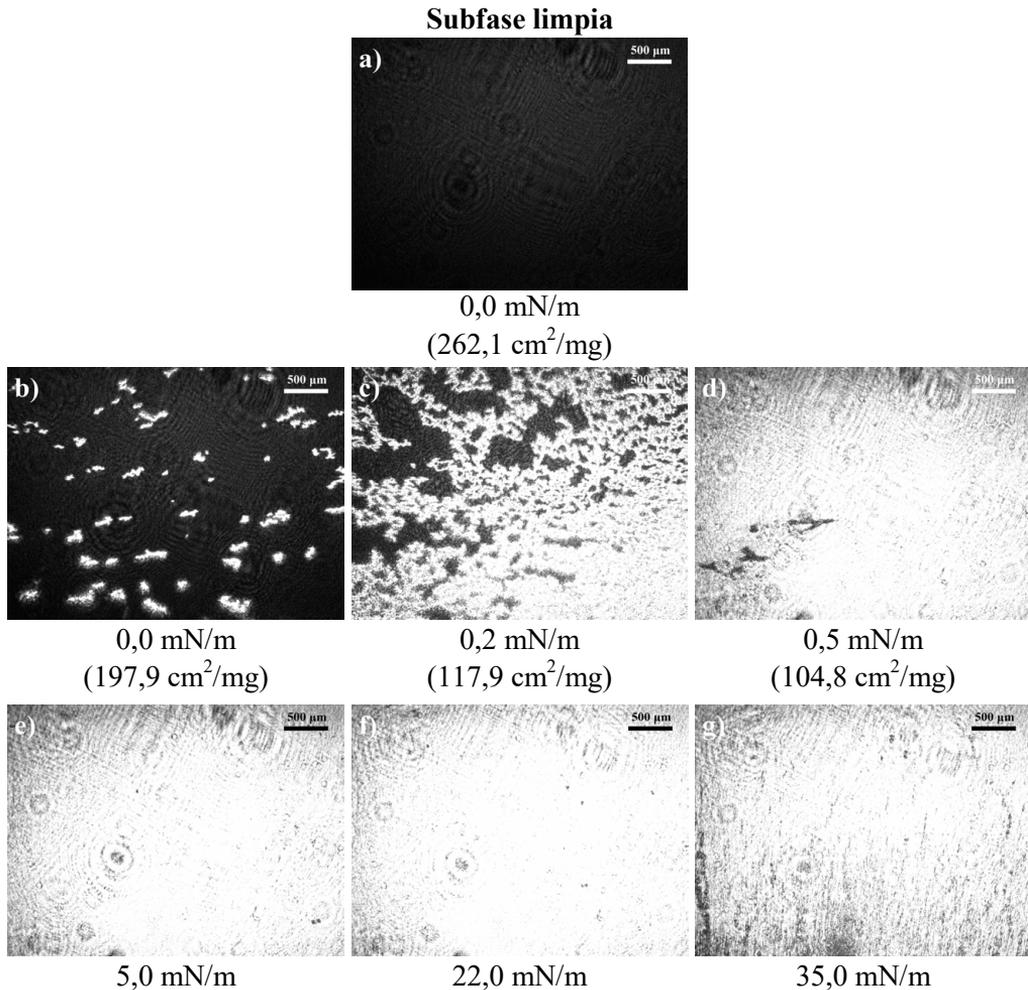
**Figura 5.20.** a) Isotermas  $\pi$ - $A$  obtenidas usando diferentes dispersiones de NPs de MIL-96(Al) de 100 nm con una concentración de 0,2 mg/mL y preparadas mediante ultrasonificación por sonda. Las diferentes trazas corresponden a distintos experimentos representativos escogidos para la comparación. Se incluye una curva correspondiente a una película de NPs de 200 nm preparada en condiciones óptimas (•••), a efectos comparativos. b) Isotherma  $\Delta V$ - $A$  (—) obtenida durante la formación de una película de Langmuir fabricada a partir de una dispersión de concentración 0,2 mg/mL de NPs de MIL-96(Al) de 100 nm preparada en condiciones óptimas. Se incluye la isoterma  $\pi$ - $A$  (—) registrada simultáneamente. Condiciones de sonicación: 60 min continuos a un 70% de la potencia total (400 W).

Por otra parte, la isoterma  $\Delta V$ - $A$  (**Figura 5.20b**) muestra, al igual que en el caso de las NPs de 200 nm, un incremento ligero en el potencial superficial a presión 0 mN/m (en torno a 155 cm<sup>2</sup>/mg), con un aumento de pendiente a áreas en torno a 130 cm<sup>2</sup>/mg que indicaría el inicio de la compactación de los pequeños dominios de partículas. Interesantemente, cuando todavía la presión superficial es cercana a 0 (0,5 mN/m, área aproximada de 103 cm<sup>2</sup>/mg), se produce otro cambio de pendiente, en este caso una disminución, que indica un cambio en la forma en la que se están empaquetando las partículas en la superficie acuosa. Una posible explicación sería que el ensamblado de las NPs en una película continua tenga lugar mucho antes que en el caso de las partículas de 200 nm y únicamente se observe el efecto del recubrimiento de los pequeños huecos que quedan en la superficie, así como una compactación progresiva de las partículas. Este hecho se comprueba a continuación mediante las imágenes de BAM.

De igual manera que con las NPs de 200 nm, se estudió la formación de las películas de Langmuir mediante microscopía de ángulo Brewster. En la **Figura 5.21** se muestran diferentes imágenes representativas obtenidas con las partículas de 100 nm.

Al inicio del experimento, no se observa ningún gran agregado ni dominio en la superficie del agua (**Figura 5.21a**), al igual que en el caso de las partículas de 200 nm. Agrupaciones de partículas de distinto tamaño comienzan a hacerse visibles a

áreas en torno a  $200 \text{ cm}^2/\text{mg}$  (**Figura 5.21b**) y empiezan a coalescer en una película continua a una presión superficial de  $0,2 \text{ mN/m}$  (**Figura 5.21c**, área aproximada de  $118 \text{ cm}^2/\text{mg}$ ), que termina por recubrir la superficie a  $0,5 \text{ mN/m}$  (**Figura 5.21d**,  $104,8 \text{ cm}^2/\text{mg}$ ). Este punto coincide con la disminución de pendiente en la isoterma  $\Delta V-A$ , confirmando la hipótesis de que el cambio se debía al recubrimiento total de la superficie y una posterior compactación de la película. Esto se refleja en un aspecto muy similar en las imágenes de BAM en el rango de  $5$  a  $30 \text{ mN/m}$  (**Figura 5.21e,f**), observándose únicamente un ligero incremento del brillo al aumentar la presión, lo cual refleja un aumento en la compactación de la película. Finalmente, el colapso se observa en torno a  $35 \text{ mN/m}$  (**Figura 5.21g**), en buen acuerdo con el valor derivado de la isoterma  $\Delta V-A$  ( $37,5 \text{ mN/m}$ ).



**Figura 5.21.** Imágenes de BAM obtenidas durante la formación de una película de Langmuir a partir de una suspensión con una concentración de  $0,2 \text{ mg/mL}$  de partículas de MIL-96(Al) de  $100 \text{ nm}$  preparada mediante sonicación por sonda en condiciones óptimas. A efectos de claridad, se incluyen los datos de área en las imágenes correspondientes a presión superficial  $0 \text{ mN/m}$ .

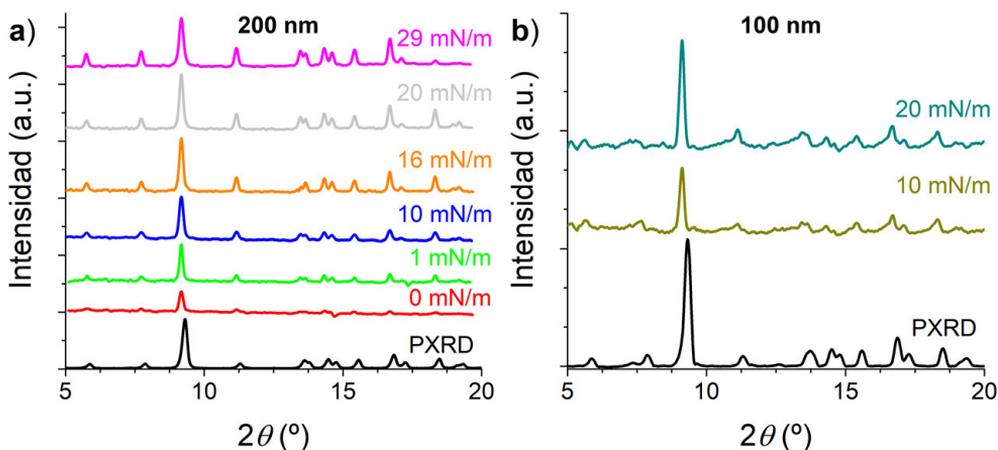
### 3.1.2. Caracterización de la interfase aire-agua mediante radiación de sincrotrón

Los experimentos descritos en la sección anterior han demostrado que es posible la fabricación de películas de Langmuir compactas a partir de partículas de 100 y 200 nm de MIL-96(Al). Antes de estudiar las películas transferidas sobre soportes sólidos, resulta interesante analizar posibles efectos de reordenamiento de las partículas o procesos en la interfase aire-agua que no es posible caracterizar una vez transferidas (p. ej.: intercambio entre especies ocluidas en los poros de las partículas y la subfase<sup>30</sup>). A este fin, la radiación de sincrotrón aporta una gran utilidad ya que hace posible estudiar *in situ* la formación de la película, entre otros, mediante análisis de la difracción, dispersión o emisión de fluorescencia de rayos X (**Capítulo 2, Sección 3.4**).

Dos propuestas (referencias 20160935 y 20180164) presentadas para tener acceso a tiempo de medida en el *Sincrotrón SOLEIL* (París, Francia) fueron aceptadas y, a lo largo de los diferentes experimentos, se registraron difractogramas GIXRD a diferentes presiones superficiales para analizar posibles cambios de cristalinidad de las partículas en la superficie del agua. En ausencia de cambios en la estructura, se esperaría que los difractogramas fueran idénticos, con un incremento en la intensidad de los picos como consecuencia del aumento en la densidad de partículas en la superficie conforme se comprime la película. Hay que tener en cuenta que es posible observar un ligero desplazamiento en las posiciones de los picos en  $2\theta$  debido al uso de plataformas distintas en las medidas sobre la superficie del agua y en el polvo.

Antes de iniciar los experimentos sobre las películas de Langmuir, se registró el difractograma de la subfase de agua pura de cara al tratamiento posterior de los datos. Dado que el equipo realiza un reglaje de altura cada vez que registra un difractograma y que las condiciones del haz están controladas, es suficiente con registrar un blanco antes de cada tanda de experimentos. Para la preparación de las películas, el procedimiento es análogo al de los experimentos descritos a lo largo de este capítulo y de esta Tesis. Una vez limpia y preparada la cuba con la subfase, se procede a dispersar el material sobre la superficie. Para ello, en este caso hay que tener en cuenta que por el diseño de la cuba específico para su uso en la línea del sincrotrón<sup>31</sup>, sólo es posible alcanzar áreas finales de en torno a 180 cm<sup>2</sup> y que se parte de un área inicial aproximada de 700 cm<sup>2</sup>. De este modo, es necesario calcular previamente el volumen a dispersar teniendo en cuenta el área normalizada por masa que se obtiene de las isoterma  $\pi$ -A, de manera que sea posible alcanzar la presión superficial máxima con cierta holgura antes del área final. Para las partículas de 100 nm se dispersaron volúmenes de entre 12 y 19 mL, mientras que para las partículas de 200 nm se emplearon volúmenes de entre 13 y 15 mL. En ambos casos, se utilizaron dispersiones con una concentración de 0,2 mg/mL preparadas en condiciones óptimas. El volumen dispersado depende también de las diferentes presiones que se quieren alcanzar y de la estabilidad de la película a cada presión, debido a la limitación del área en la cuba.

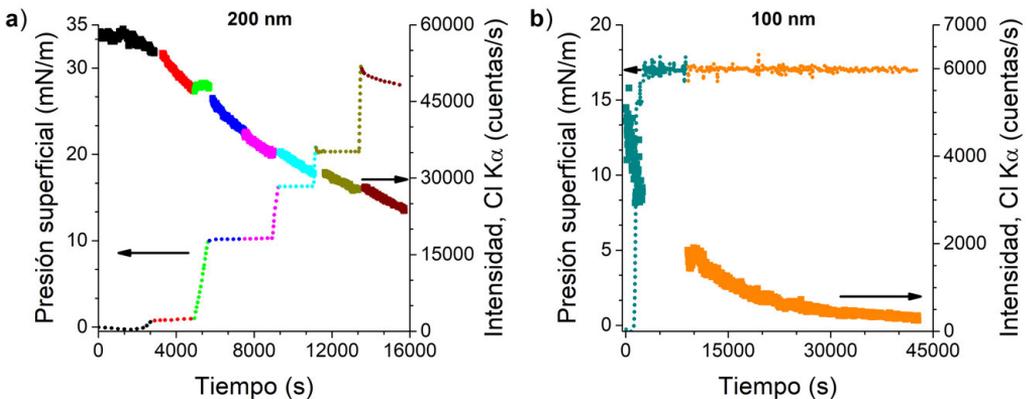
Como se refleja en la **Figura 5.22**, en efecto, en ambos casos al aumentar la presión superficial, se produce un incremento en la señal de los patrones de difracción. Cabe señalar que, antes de iniciar la compresión, a presión superficial 0 mN/m (**Figura 5.22a**), es posible observar ya alguno de los picos de difracción principales de las partículas. Esto ilustra la alta sensibilidad que proporciona la radiación de sincrotrón, que en el caso de las partículas de 200 nm permite observar ya a 1 mN/m todos los picos de difracción del material, aunque algunos de ellos muestran una muy baja señal. Además, en este caso, a una presión de 10 mN/m ya es posible observar bien definido el patrón de difracción debido a que, de acuerdo a las imágenes de BAM (**Figura 5.15**), la película ya está cercana a recubrir de manera completa toda la superficie del agua. Por tanto, la estructura cristalina de las partículas de 200 nm no sufre cambios durante el ensamblado.



**Figura 5.22.** Difractogramas GIXRD de la interfase aire-agua registrados *in situ* mediante radiación de sincrotrón en películas de Langmuir de NPs de MIL-96(Al) de 200 (a) y 100 (b) nm a diferentes presiones superficiales: a) 0 (—), 1 (—), 10 (—), 16 (—), 20 (—) y 29 (—) mN/m; b) 10 (—) y 20 (—) mN/m. Se empleó un ángulo de incidencia  $\omega$  de 1,92 mrad (aproximadamente  $0,11^\circ$ ). En ambos casos, se incluye el patrón de difracción en polvo para cada tamaño de partícula (—).

Por otra parte, para las partículas de 100 nm, los picos de difracción con valores de  $2\theta$  por debajo de  $9^\circ$  no se observan en los difractogramas tratados (**Figura 5.22b**), probablemente debido a la pérdida de resolución/sensibilidad a ángulos pequeños, donde la baja intensidad y el menor espesor de la película pueden provocar que la señal quede camuflada con el ruido de fondo de la línea base. El resto de picos intensos de difracción se mantienen inalterados, lo cual prueba que la estructura cristalina tampoco se ve modificada. No obstante, sus intensidades son menores que en el caso de las partículas grandes, debido al menor espesor de la capa. Por otra parte, en este caso también se observa un incremento en la intensidad al aumentar la presión superficial, indicando una mayor compactación del material a 20 mN/m, en concordancia también con las imágenes de BAM (**Figura 5.21**).

De manera simultánea a la determinación de los difractogramas GIXRD es posible también registrar en continuo la fluorescencia por emisión de rayos X. Durante las primeras pruebas realizadas con el material, pudo observarse un cambio en la señal de fluorescencia de Cl ( $K\alpha$ , 2,622 keV). Interesantemente, durante la síntesis del material (ver **Sección 2** en este capítulo) no se emplea ningún reactivo o disolvente que contenga Cl, lo cual indica que en nuestra película este Cl debe proceder del cloroformo empleado para la preparación de las suspensiones. Como ya se mostró en la **Figura 5.8d**, el material presenta una cierta adsorción de cloroformo y, además, al igual que ocurre con el tolueno, debido al tamaño de las moléculas del mismo, la desorción muestra una gran histéresis, quedando parte del cloroformo retenido en los poros si la desgasificación se realiza únicamente a bajo vacío. De este modo, en todos los experimentos se registró la señal de fluorescencia del pico de emisión  $K\alpha$  de Cl durante la fabricación de las películas de Langmuir. En la **Figura 5.23** se muestran dos ejemplos obtenidos para partículas de ambos tamaños. Los tramos sin datos de fluorescencia corresponden al tiempo transcurrido en iniciar un nuevo programa de adquisición de datos o a pérdidas de haz por problemas puntuales en el sincrotrón (este último caso se hace especialmente patente en la **Figura 5.23b**). También hay que señalar que los datos de fluorescencia para los experimentos de las NPs de 100 nm muestran un mayor ruido en la medida dado que en el momento en que se realizaron el detector era distinto al empleado para las partículas más grandes y también presentaba una menor sensibilidad.



**Figura 5.23.** Evolución de la intensidad de la señal de fluorescencia del pico  $K\alpha$  de Cl en la interfase aire-agua frente al tiempo para películas de Langmuir de partículas de MIL-96(Al) de 200 (a) y 100 (b) nm. Los datos de fluorescencia se representan como cuadrados sólidos (con un aspecto de línea continua gruesa debido a la cercanía entre los puntos) y la isoterma  $\pi$ - $A$  como líneas punteadas discontinuas. El código de colores corresponde a diferentes etapas durante la formación de las películas de Langmuir: a) Partículas de 200 nm: película sin comprimir y compresión hasta 1,2 mN/m (■,····), estabilidad a 1,2 mN/m (■,····), compresión hasta 10 mN/m (■,····), estabilidad a 10 mN/m (parte 1, ■,····), estabilidad a 10 mN/m (parte 2) y compresión hasta 16 mN/m (■,····), estabilidad a 16 mN/m y compresión hasta 20 mN/m (■,····), estabilidad a 20 mN/m y compresión hasta 29 mN/m (■,····), estabilidad a 29 mN/m (■,····). b) Partículas de 100 nm: película sin comprimir, compresión a 15 mN/m y estabilidad a 15 mN/m (■,····); compresión hasta 17 mN/m y estabilidad a 17 mN/m (■,····).

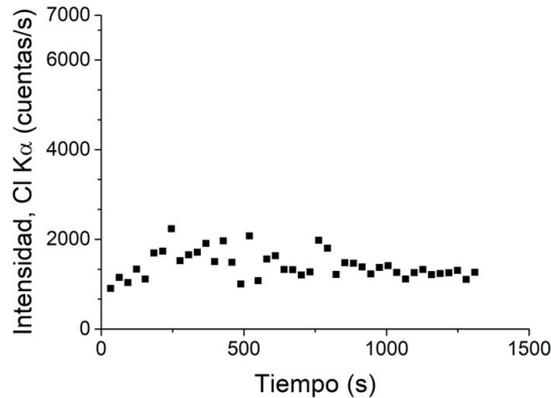
En ambos casos, se observa una caída continua de la señal de fluorescencia del Cl, siendo ésta más pronunciada en el caso de las partículas de 100 nm. Dado que tras el proceso de dispersión se espera un tiempo suficientemente largo (al menos media hora) para permitir la evaporación del disolvente y que, además, ésta se fuerza con el purgado inicial que se realiza con He antes de iniciar el experimento, la hipótesis es que esta señal proviene del  $\text{CHCl}_3$  presente inicialmente en las partículas. Como primera aproximación, considerando que las partículas están 100% saturadas de cloroformo y que todo el cloroformo no adsorbido en las mismas se evapora tras la dispersión, la cantidad total aproximada de  $\text{CHCl}_3$  retenido en todas las partículas presentes sobre la superficie del agua sería de unos 2,5 – 3 mg. No obstante, este valor probablemente esté sobreestimado ya que el cloroformo presente en la superficie más externa se evaporará fácilmente dada la alta presión de vapor del mismo (194 mmHg a  $25\text{ }^\circ\text{C}^{32}$ ), de manera que la cantidad realmente retenida será significativamente menor.

Como las partículas se encuentran flotando sobre la superficie del agua, es de esperar que la porosidad accesible del material, así como su superficie externa, se sature con agua, sobre todo si se tiene en cuenta la alta hidrofiliidad del material y su elevada capacidad de adsorción (**Figura 5.9e**, en torno a 18,8 mmol/g a  $p/p^\circ \approx 0,8$  y  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ). Por otra parte, a pesar de que cloroformo y agua son inmiscibles, la solubilidad de cloroformo en agua (aproximadamente 8 g/L a  $25\text{ }^\circ\text{C}^{33}$ ) no es despreciable en las magnitudes que se manejan en este tipo de experimentos.

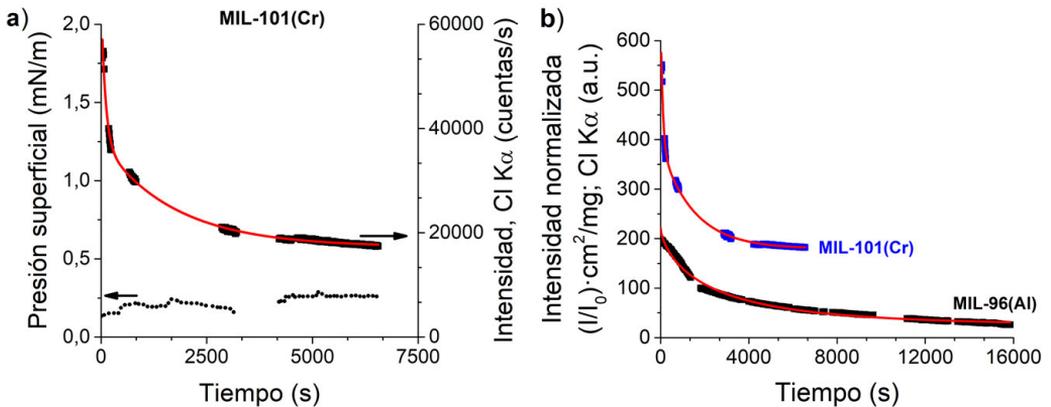
Con todo ello, la hipótesis de partida es que el agua que entra en los poros puede desplazar –por su adsorción más afín gracias a los puentes de hidrógeno que es capaz de formar con los oxoclústeres de Al en la red– y disolver progresivamente el cloroformo retenido. Parte de este cloroformo puede quedar adsorbido en la superficie del agua pero se evaporará con gran facilidad debido a la alta volatilidad y el flujo de He que se mantiene durante el experimento, mientras que otra parte tenderá a mezclarse en la subfase y a depositarse en el fondo dada la mayor densidad con respecto a las moléculas de agua. Para comprobar esta hipótesis, se realizó un experimento dispersando cloroformo puro directamente en la interfase aire-agua y se registró la señal de fluorescencia al cabo de 15 minutos (**Figura 5.24**). Puede observarse que ésta se mantiene invariante con el tiempo, dentro del nivel de ruido de la medida, lo cual muestra que el cloroformo dispersado se evapora rápidamente, de modo que la señal observada en las películas de Langmuir debe provenir del cloroformo en las partículas.

De igual modo, se estudió otro MOF de la misma familia MIL pero con cavidades mesoporosas para comprobar la posible influencia que pueda tener el tamaño de poro y las ventanas de acceso en el proceso de intercambio. El MOF MIL-101(Cr) posee en su estructura dos tipos de sitios mesoporosos, con diámetros de 29 y 34 Å aproximadamente, conectados por ventanas microporosas en el rango de 12 a 16 Å<sup>34</sup>. Cabría esperar que este mayor tamaño de poro se tradujera en una más fácil salida de

las especies retenidas. Para comprobar la influencia que tiene el tamaño de poro en la cinética del proceso de intercambio, se realizaron experimentos análogos a los mostrados en la **Figura 5.23**, registrando la señal de fluorescencia de la película de Langmuir de MIL-101(Cr) durante su compresión. Éste, al igual que el MIL-96(Al), no presenta Cl en su estructura por lo que la señal obtenida debe provenir de  $\text{CHCl}_3$  retenido en los poros. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 5.25**.



**Figura 5.24.** Evolución de la intensidad de la señal de fluorescencia del pico  $K\alpha$  de Cl frente al tiempo en la interfase aire-agua para un experimento en el que se dispersó cloroformo puro.

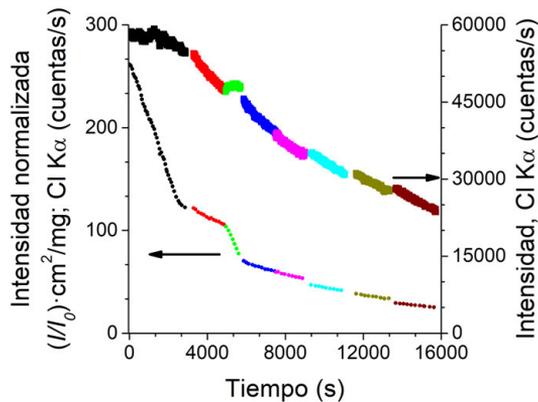


**Figura 5.25.** a) Evolución de la intensidad de la señal de fluorescencia del pico  $K\alpha$  de Cl en la interfase aire-agua frente al tiempo para películas de Langmuir de NPs de MIL-101(Cr) de 50 nm. Los datos de fluorescencia se representan como cuadrados sólidos (con un aspecto de línea continua gruesa debido a la cercanía entre los puntos) y la isoterma  $\pi$ -A como líneas punteadas discontinuas. b) Comparación de la evolución de la intensidad de la señal de fluorescencia en la interfase aire-agua mostrada en a) con la obtenida para NPs de MIL-96(Al) de 200 nm. La señal se representa corregida por la densidad de masa por unidad de área en cada instante de tiempo y normalizada respecto a la intensidad a tiempo 0. En ambas gráficas, las líneas rojas continuas corresponden al ajuste de la señal de fluorescencia a una ecuación exponencial simple (MIL-96(Al)) o una ecuación biexponencial (MIL-101(Cr), **Ec.5.2**).

Como puede observarse en la **Figura 5.25a**, la caída de la señal de fluorescencia para la película de Langmuir de las NPs de MIL-101(Cr) es muy abrupta inicialmente. Cabe señalar, además, que esta disminución se produce mientras la presión superficial es todavía muy cercana a 0 mN/m. Comparando la evolución de la fluorescencia normalizada respecto a la intensidad inicial y a la densidad de material en la superficie, esta caída es mucho más rápida que la obtenida para NPs de MIL-96(Al) de 200 nm (**Figura 5.25b**), lo cual sugiere que una disminución en el tamaño de los poros y cavidades produce una ralentización en el proceso de intercambio disolvente ocluido-agua.

El ajuste y estudio de los datos registrados en estos experimentos puede dar información útil, por ejemplo, de cara al diseño de métodos sostenibles de activación de materiales porosos, como la inmersión de películas delgadas en disolventes que favorezcan el intercambio de las especies más ocluidas por moléculas más fáciles de evacuar.

No obstante, al igual que en los estudios de reflexión en la interfase aire-agua, antes de realizar ningún ajuste es necesario normalizar la señal por la cantidad de material por unidad de superficie, para así tener en cuenta en todo momento la densidad de partículas en la superficie que están contribuyendo a la señal, corrigiendo también el efecto que puede tener la compresión de la película. Los resultados de la **Figura 5.23a** normalizados de este modo se muestran en la **Figura 5.26**.



**Figura 5.26.** Evolución de la intensidad de la señal de fluorescencia del pico  $K\alpha$  de Cl en la interfase aire-agua frente al tiempo para una película de Langmuir de partículas de MIL-96(Al) de 200 nm. Los datos de fluorescencia bruta se representan por cuadrados sólidos (con un aspecto de línea continua gruesa debido a la cercanía entre los puntos) y los datos normalizados por la intensidad inicial y la densidad de masa ( $\text{cm}^2/\text{mg}$ ) a cada instante de tiempo, se muestran como líneas punteadas discontinuas. El código de colores corresponde a diferentes etapas durante la formación de la películas de Langmuir: película sin comprimir y compresión hasta 1,2 mN/m (■, ····), estabilidad a 1,2 mN/m (■, ····), compresión hasta 10 mN/m (■, ····), estabilidad a 10 mN/m (parte 1, ■, ····), estabilidad a 10 mN/m (parte 2) y compresión hasta 16 mN/m (■, ····), estabilidad a 16 mN/m y compresión hasta 20 mN/m (■, ····), estabilidad a 20 mN/m y compresión hasta 29 mN/m (■, ····), estabilidad a 29 mN/m (■, ····).

Como puede observarse en la **Figura 5.26**, dependiendo de la velocidad de compresión de la película y la cantidad de material depositado, es posible observar un incremento en la evolución de la señal bruta de fluorescencia con el tiempo, dado que el aumento de densidad de partículas ocurre más rápido que el intercambio de cloroformo con el agua (por ejemplo, en la etapa de compresión hasta 10 mN/m, representada por la serie de datos en verde). Este efecto se corrige al tener en cuenta la densidad superficial del material que, en cada experimento, depende del volumen dispersado y de la posición de las barreras.

Para el tratamiento de los datos, en primer lugar se probó el ajuste a una ecuación exponencial simple estirada\* de la forma:

$$I = I_0 + A_1 e^{-(t/\tau_1)^\beta} = I_0 + A_1 e^{-(kt)^\beta} \quad (\text{Ec.5.1})$$

donde  $I$  representa la intensidad registrada por el detector y normalizada por la densidad superficial de material y la intensidad observada a tiempo 0,  $I_0$  es el *offset* en el eje Y y correspondería a la señal a tiempo infinito,  $A_1$  es el factor preexponencial,  $k$  es la constante cinética aparente que gobierna el decaimiento exponencial, y se expresa como la inversa del tiempo característico  $\tau_1$ ,  $t$  es el tiempo transcurrido y  $\beta$  es un parámetro que indica la desviación respecto al modelo exponencial simple, con valores menores de 1 indicando un estiramiento de la curva y valores superiores a 1 una compresión.

Empleando este modelo, pudo observarse que a tiempos largos fallaba, especialmente en el caso de las partículas más pequeñas (**Figura 5.27b**). Asimismo, en el caso de las partículas más grandes (**Figura 5.27a**), el ajuste tampoco es satisfactorio en la parte inicial. El parámetro  $\beta$  de la **Ec.5.1** en principio está comprendido entre 0 y 1, y valores iguales o próximos a 1 indican que los datos siguen un comportamiento de acuerdo a una función exponencial simple, mientras que un valor nulo implica que la función tiene un valor constante en cualquier instante. Valores intermedios entre estos dos extremos, corresponden a una distribución de diferentes estados o procesos, cada uno con un tiempo característico promedio. Puede observarse que, en ambos casos, se obtienen valores lejanos a 0 y 1, de manera que sugiere que la evolución de la señal con el tiempo resulta de una combinación de más de un proceso.

En vista de los resultados obtenidos mediante la ecuación exponencial simple estirada, se exploró el uso de un modelo biexponencial para comprobar la bondad del ajuste a una combinación de dos procesos. La fórmula empleada fue:

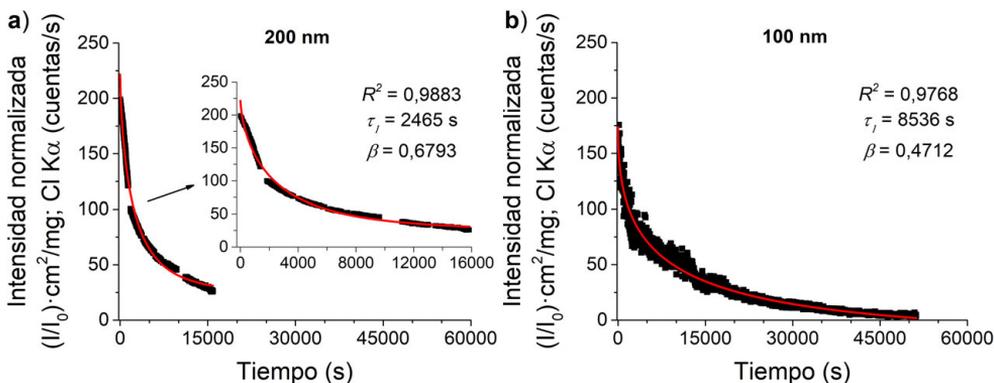
$$I = I_0 + A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} \quad (\text{Ec.5.2})$$

donde las variables tienen el mismo significado físico que en la **Ec.5.1** y los subíndices 1 ó 2 representan los dos términos de la ecuación biexponencial.

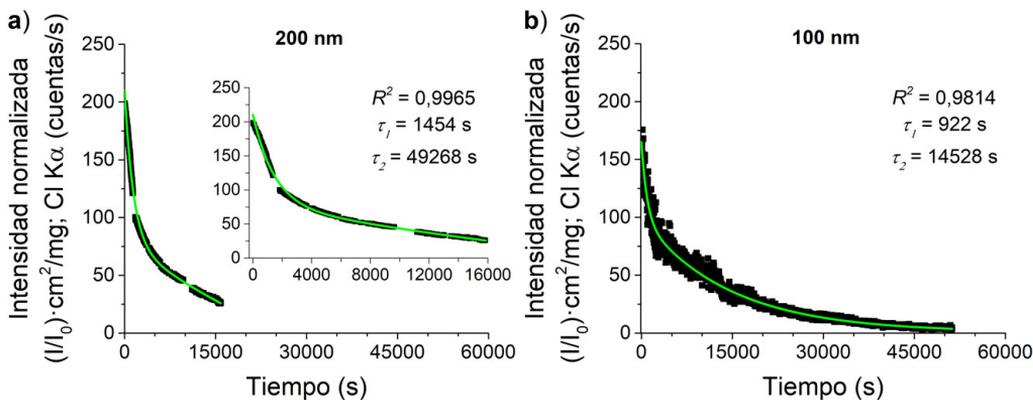
---

\* La ecuación exponencial estirada fue inicialmente propuesta en el siglo XIX por Kohlrausch para interpretar fenómenos de relajación de carga<sup>35</sup>, y su verdadero desarrollo se produjo en el siglo XX con las bases introducidas por Williams y Watts para su aplicación en procesos de relajación y dispersión<sup>36</sup>.

En este caso se obtienen mejores resultados que con la ecuación exponencial simple, como se aprecia en la **Figura 5.28**. Puede observarse cómo, al añadir un segundo término exponencial, la curva se acomoda notablemente mejor a los datos experimentales a tiempos largos. A efectos comparativos, se resumen en la **Tabla 5.3** los principales parámetros derivados del ajuste de todos los experimentos a ambos modelos.



**Figura 5.27.** Evolución de la intensidad de la señal de fluorescencia del pico  $K\alpha$  de Cl frente al tiempo en la interfase aire-agua para películas de Langmuir de partículas de MIL-96(Al) de 200 (a) y 100 (b) nm. En ambos casos, se representa la señal de fluorescencia corregida por la densidad de masa por unidad de área en cada instante de tiempo y normalizada respecto a la intensidad a tiempo inicial. Las líneas continuas rojas representan el ajuste a un modelo exponencial simple estirado de acuerdo con la **Ec.5.1**. En cada gráfica se indican los parámetros del ajuste ( $R^2$ ,  $\tau_1$  y  $\beta$ ) para mayor claridad. En la gráfica a) se incluye un detalle a tiempos más cortos para mostrar la estabilización.



**Figura 5.28.** Evolución de la intensidad de la señal de fluorescencia del pico  $K\alpha$  de Cl frente al tiempo en la interfase aire-agua para películas de Langmuir de partículas de MIL-96(Al) de 200 (a) y 100 (b) nm. En ambos casos, se representa la señal de fluorescencia corregida por la densidad de masa por unidad de área en cada instante de tiempo y normalizada respecto a la intensidad a tiempo inicial. Las líneas continuas verdes representan el ajuste a un modelo biexponencial de acuerdo con la **Ec.5.2**. En cada gráfica se indican los principales parámetros del ajuste ( $R^2$ ,  $\tau_1$  y  $\tau_2$ ) para mayor claridad. En la gráfica a) se incluye un detalle a escala de tiempos más cortos para mostrar la estabilización.

**Tabla 5.3.** Parámetros de los ajustes a un modelo exponencial simple o a un modelo biexponencial de todas las medidas de fluorescencia realizadas sobre películas de Langmuir de partículas de MIL-96(Al) de 200 y 100 nm.

	Exponencial simple estirada (Ec.5.1)			Biexponencial (Ec.5.2)		
	$R^2$	$\beta$	$\tau_1$ (s)	$R^2$	$\tau_1$	$\tau_2$ (s)
<b>200 nm (1)</b>	0,9960	0,8520	3351	0,9978	2427	$7,62 \cdot 10^{8*}$
<b>200 nm (2)</b>	0,9883	0,6793	2465	0,9965	1454	49268
<b>200 nm (3)</b>	0,8987	1	1804	0,9073	1678	$1678^\ddagger$
<b>100 nm (1)</b>	0,9768	0,4712	8536	0,9814	922	14528
<b>100 nm (2)</b>	0,9294	0,4723	4882	0,9384	1287	22619
<b>100 nm (3)</b>	0,9598	0,4772	933	0,9884	884	14533

Analizando los tiempos característicos obtenidos mediante el modelo biexponencial, puede observarse que la tendencia para ambos tamaños de partículas es presentar un  $\tau_1$  corto y un  $\tau_2$  grande. La interpretación de los resultados debe tener en cuenta que el detector de fluorescencia tiene una deriva y ruido inherentes al mismo y que, aunque se minimiza la evaporación de agua, no es posible evitar un mínimo cambio en el nivel de la misma a tiempos largos (lo cual disminuye la señal al encontrarse el detector a mayor distancia efectiva de la superficie). De este modo, se propone un proceso en dos etapas que tiene en cuenta tanto el intercambio cloroformo-agua como la deriva instrumental. El primer paso, que se ve reflejado en una rápida caída inicial caracterizada por el primer término exponencial, representaría el intercambio del cloroformo retenido más superficialmente o en poros más fácilmente accesibles. Por otra parte, la segunda etapa, que vendría caracterizada por el segundo miembro de la ecuación biexponencial, correspondería a una combinación del intercambio de las moléculas de cloroformo más fuertemente retenidas (poros menos accesibles) y de la deriva del detector de fluorescencia. Todo lo anterior explicaría los valores comparativamente menores para  $\tau_1$  y relativamente largos para  $\tau_2$ .

En relación al efecto del tamaño de partículas en  $\tau_1$ , puede observarse que las partículas más pequeñas presentan un tiempo más corto en comparación con las de mayor tamaño (promedio de  $\tau_1$  de 1010 s para 100 nm y 1853 para 200 nm). Esto sugiere que el proceso de intercambio cloroformo/agua tiene lugar más rápidamente en partículas de menor tamaño lo cual podría razonarse por el aumento de la relación

<sup>†,\*</sup> El ajuste a tiempos largos de estas series falla debido a que la medida no fue lo suficientemente larga por problemas con la línea de sincrotrón, por lo que el ajuste en el primer caso arroja un valor anormalmente alto de  $\tau_2$  y, en el segundo caso, el valor de  $\tau_2$  indica que el ajuste coincide con una ecuación exponencial simple ( $\tau_2 = \tau_1$ ).

superficie/volumen con la disminución del tamaño. Al haber una mayor proporción de superficie en relación con el volumen en contacto con el agua, el proceso tiene lugar inicialmente en una mayor extensión de la porosidad del sistema, produciéndose así una más rápida caída inicial ( $\tau_1$  aproximadamente 1,8 veces más corto, en promedio) en comparación con las partículas de 200 nm, que requieren de un mayor tiempo para perder una cantidad comparable de cloroformo. Un razonamiento similar se puede aplicar para la segunda etapa, donde se obtienen valores comparativamente mayores para las partículas más grandes. Tomando en cuenta la segunda serie de las partículas de 200 nm, debido a las anomalías del ajuste de los otros dos experimentos, se obtiene un valor de  $\tau_2$  aproximadamente 2,9 veces más largo en comparación con las NPs de 100 nm.

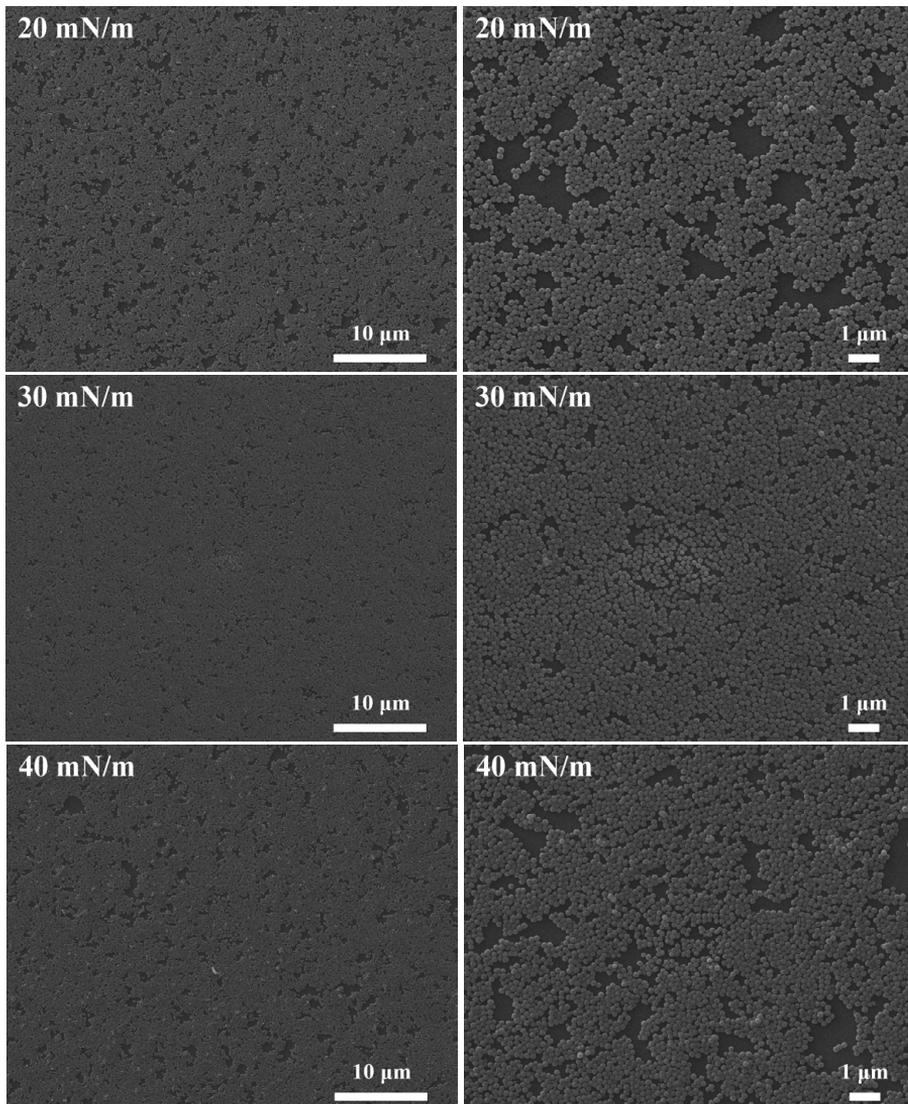
Los resultados aquí mostrados sugieren que es posible realizar una activación por inmersión en disolvente más rápida para depósitos de las partículas de 100 nm en comparación con las partículas más grandes lo que, unido a las similares capacidades de adsorción observadas para H<sub>2</sub>O, MeOH y CO<sub>2</sub>, puede resultar de gran interés para su integración en procesos de sensado y/o captura de gases. Este hecho se confirmará en los estudios de adsorción para películas LB presentados en la **Sección 4.1** de este capítulo.

### **3.2. Películas de Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer**

#### **3.2.1. Optimización de las películas LB. Estudio de la influencia del tamaño de partícula y caracterización mediante SEM**

Una vez caracterizadas las películas de Langmuir en la interfase aire-agua y determinado el rango óptimo en el que realizar las transferencias, es posible realizar un análisis más detallado de su arquitectura a diferentes presiones superficiales, así como estudiar posibles procesos de reordenamiento durante la transferencia o la influencia de la naturaleza del sustrato en la calidad de la película obtenida. En concreto, resulta de gran interés comprobar la influencia del tamaño de partícula en las películas LB en aspectos como, por ejemplo, una mayor presencia de huecos o agregados o el carácter monocapa/multicapa de cada depósito.

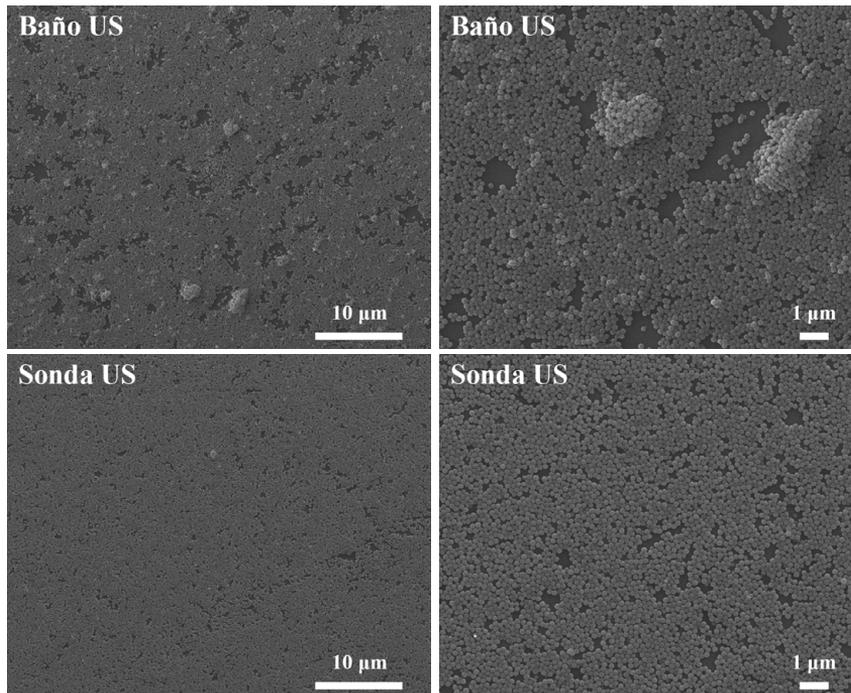
Con el objetivo de determinar la presión de transferencia óptima, se prepararon películas LB sobre sustratos de vidrio en diferentes condiciones experimentales y se caracterizaron mediante SEM. Inicialmente se estudiaron las partículas de 200 nm y se prepararon depósitos a 20, 30 y 40 mN/m mediante transferencia LB durante la emersión, dado que se esperaba una buena interacción entre el MOF, con una gran afinidad por el agua, y el vidrio, un sustrato de carácter hidrófilo. En la **Figura 5.29** se muestran imágenes SEM representativas de estas muestras obtenidas.



**Figura 5.29.** Imágenes SEM representativas para películas LB fabricadas a distintas presiones superficiales a partir de suspensiones de partículas de MIL-96(Al) de 200 nm preparadas en condiciones óptimas. Las películas fueron transferidas a 20, 30 y 40 mN/m sobre sustratos de vidrio.

En las imágenes SEM puede apreciarse que el aspecto de las películas a las tres presiones de transferencia ensayadas es similar, aunque se observa un recubrimiento más completo a 30 mN/m. Estos resultados confirman que la película en el rango de 20 a 40 mN/m se encuentra en una fase condensada y están de acuerdo con los resultados obtenidos a partir de las medidas de estabilidad en la interfase aire-agua (**Figura 5.16a**), que mostraban que la película a una presión de 30 mN/m es más estable que a 20 ó 40 mN/m. De este modo, gran parte de la caracterización posterior con las partículas de 200 nm se realizará a la presión óptima de transferencia de 30 mN/m.

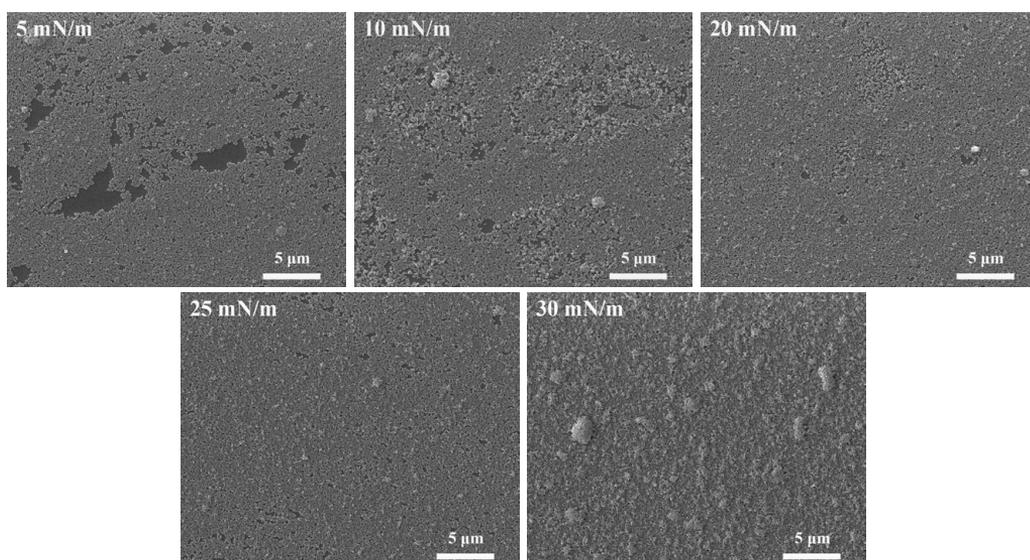
Además, se quiso comparar el impacto de la sonicación en la arquitectura de la película. En la **Figura 5.30** se muestran imágenes SEM representativas de películas LB de MIL-96(Al) transferidas a 30 mN/m empleando suspensiones preparadas bien por baño de ultrasonidos convencional o bien mediante sonicación por sonda. Puede observarse que, las películas obtenidas empleando suspensiones preparadas en condiciones óptimas (ultrasonicación directa) presentan un mayor recubrimiento de la superficie, así como la ausencia de grandes agregados, en buen acuerdo con los resultados obtenidos mediante DLS (**Figura 5.12**).



**Figura 5.30.** Imágenes SEM representativas para películas LB fabricadas a 30 mN/m sobre sustratos de vidrio empleando suspensiones de partículas de MIL-96(Al) de 200 nm con una concentración de 0,2 mg/mL preparadas mediante baño de ultrasonidos (arriba) o bien por sonicación directa con sonda (abajo).

Con vistas al estudio de la influencia del tamaño de las partículas, se caracterizaron también películas LB de NPs de MIL-96(Al) de 100 nm. Para ello, en primer lugar, se prepararon muestras a 5, 10, 20, 25 y 30 mN/m para determinar el valor óptimo de presión de transferencia. En la **Figura 5.31** se muestran imágenes SEM representativas de estas muestras.

Las imágenes muestran que el recubrimiento aumenta progresivamente de 5 a 25 mN/m, siendo muy similar a 20 y 25 mN/m. Por otra parte, a 30 mN/m apenas se observan zonas sin recubrir pero la presencia de agregados aumenta de manera notoria, lo cual indica el inicio del colapso o bien que se está muy próximo a alcanzarlo. De cara al resto de caracterización de los depósitos, la presión óptima de transferencia se tomará como 25 mN/m por la mayor compactación del depósito.



**Figura 5.31.** Imágenes SEM representativas para películas LB fabricadas a distintas presiones superficiales a partir de suspensiones de NPs de MIL-96(Al) de 100 nm preparadas en condiciones óptimas. Las películas fueron transferidas a 5, 10, 20, 25 y 30 mN/m sobre sustratos de vidrio.

De este modo, en conclusión, se demuestra que es posible obtener recubrimientos comparables empleando condiciones optimizadas con ambos tamaños de partícula del MOF MIL-96(Al). A lo largo de las siguientes secciones se analizará si, a pesar de no verse modificada la arquitectura de la película, algunas de sus propiedades varían con el tamaño.

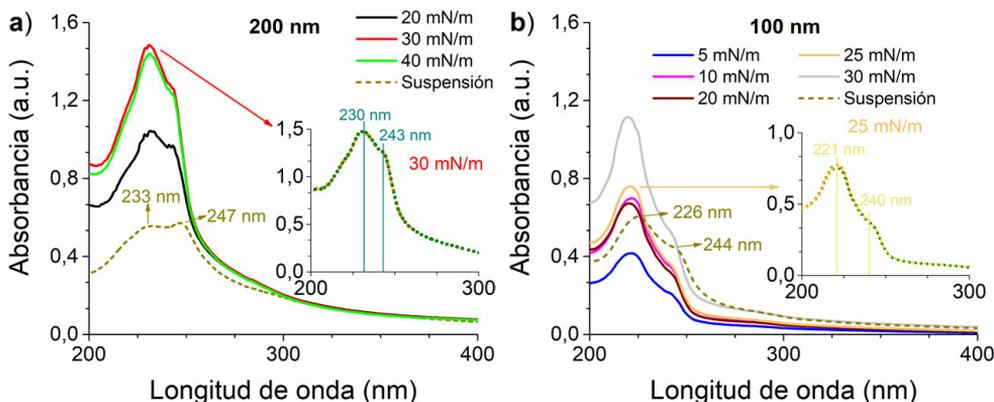
### 3.2.2. Caracterización de las películas LB: XRD, UV-Vis y ángulo de contacto. Estudio de la influencia de la dirección de transferencia y naturaleza del sustrato

De cara a estudiar la posible influencia del tamaño de partícula en las películas, se caracterizaron las propiedades electrónicas mediante espectroscopia UV-Vis, así como la cristalinidad de los depósitos mediante difracción de rayos X en incidencia rasante.

Para el estudio mediante UV-Vis, se prepararon películas LB de las partículas de 100 y 200 nm sobre sustratos de cuarzo y se registraron sus espectros. Estas muestras se prepararon a las mismas presiones superficiales que en los estudios de SEM para comprobar la influencia del recubrimiento y agregación en esta propiedad óptica. En la **Figura 5.32** se recogen los espectros obtenidos.

En ambos casos, los espectros de los depósitos LB son muy similares a los de las suspensiones, dado que la naturaleza del material no se altera durante el proceso de fabricación de la película ni se produce ningún tipo de estructura especial que pudiera alterarlo. Atendiendo a la influencia de la presión de transferencia en los espectros de

absorción, es posible observar que, para las partículas de 200 nm (**Figura 5.32a**), la absorbancia aumenta de 20 a 30 mN/m, debido al incremento en el recubrimiento, y disminuye ligeramente de 30 a 40 mN/m, en buen acuerdo con las imágenes de SEM (**Figura 5.29**). En el caso de las NPs de 100 nm, los cambios en el espectro son mayores (**Figura 5.32b**), en línea también con la notable diferencia entre las imágenes de SEM (**Figura 5.31**). Hay un gran aumento al incrementar la presión de 5 a 10 mN/m, de acuerdo al menor recubrimiento observado a 5 mN/m. Por otra parte, la absorbancia de las muestras preparadas a 10, 20 y 25 mN/m es similar, siendo ligeramente superior para 25 mN/m, con un recubrimiento sensiblemente mejor en las imágenes SEM. El incremento en la señal de absorción de la muestra preparada a 30 mN/m se puede razonar por la presencia de un recubrimiento completo con una gran cantidad de agregados, de manera que la cantidad de material es mayor que la presente en los recubrimientos monocapa preparados a 25 mN/m.

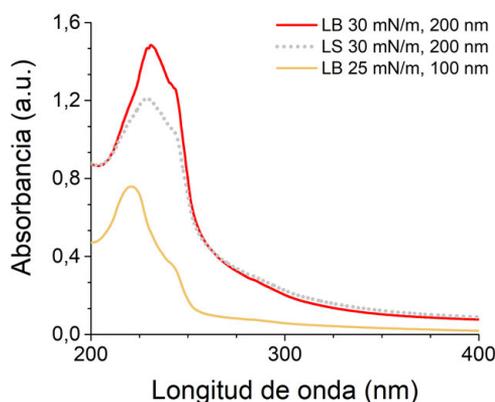


**Figura 5.32.** Espectros de absorción UV-Vis de películas LB de partículas de MIL-96(Al) de 100 y 200 nm transferidas sobre cuarzo a distintas presiones superficiales: a) NPs de 200 nm: 20 (—), 30 (—) y 40 (—) mN/m. b) NPs de 100 nm: 5 (—), 10 (—), 20 (—), 25 (—) y 30 (—) mN/m. En ambas gráficas se incluye un *inset* mostrando la reproducibilidad de los espectros registrados a diferentes alturas, para muestras preparadas en las condiciones óptimas determinadas para cada tamaño de partícula: sustrato apoyado en el fondo del portacubetas (····) o sujeto por una pinza colocada a 1 (····) ó 2 (····) cm por debajo del borde superior del sustrato. A efectos comparativos, se incluyen los respectivos espectros del material en suspensión en metanol (---). Para las películas LB, se representa la absorbancia registrada dividida entre 2 para tener en cuenta sólo la señal de 1 capa porque la película LB se deposita por las 2 caras del cuarzo.

Analizando el comportamiento de las partículas de ambos tamaños, puede comprobarse cómo, en ambos casos, se observa un pico de absorción ancho e intenso en la zona de 220-250 nm, con un máximo y un pequeño hombro, que corresponde al solapamiento de los dos picos de absorción observados en suspensión a aproximadamente 230 y 245 nm (**Figura 5.6**). En el caso de las NPs de 100 nm, estos dos picos se encuentran más separados por lo que aparecen algo más definidos, sobre todo la señal principal. Los espectros registrados a partir de muestras LB preparadas en condiciones óptimas mostraron una muy buena reproducibilidad para ambos tamaños

de partícula (*inset* **Figura 5.32a,b**). Por otra parte, comparando las intensidades de estos espectros, puede apreciarse una menor señal para las partículas pequeñas. Dado que el recubrimiento es comparable con ambos tamaños y los espectros en suspensión son similares, una posible causa sería una mayor contribución a la dispersión de luz por parte de los depósitos de las partículas más grandes, así como un menor espesor de muestra que absorbe en el caso de las partículas pequeñas. Asimismo, cabe destacar que también se observa, en ambos casos, un desplazamiento en la posición de los picos de las películas de aproximadamente 4-5 nm hacia longitudes de onda menores, en comparación con las suspensiones, probablemente debido a la influencia del disolvente en éstas.

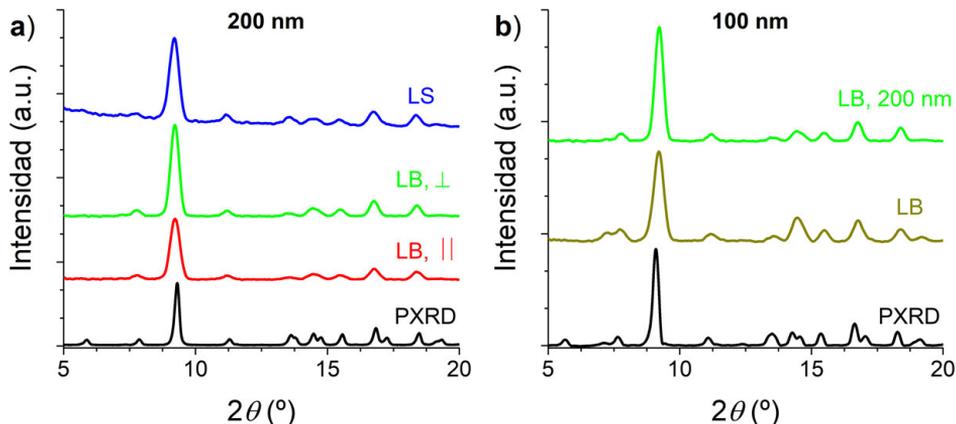
Finalmente, de cara a estudiar la viabilidad de la transferencia LS para la preparación de películas delgadas de MIL-96(Al), se ensayó la deposición horizontal sobre sustratos de cuarzo. En la **Figura 5.33** se muestra el espectro obtenido para un depósito LS de partículas de 200 nm transferido a 30 mN/m y se compara con los registrados para muestras LB preparadas en condiciones óptimas con ambos tamaños de partícula.



**Figura 5.33.** Espectros de absorción UV-Vis de películas LB de partículas de MIL-96(Al) de 100 (—) y 200 (—) nm transferidas sobre cuarzo en condiciones óptimas. A efectos comparativos, se incluye también el espectro determinado a partir de una muestra transferida por deposición horizontal LS de partículas de 200 nm sobre cuarzo a 30 mN/m (····). Para las películas LB, se representa la absorbancia registrada dividida entre 2 para tener en cuenta sólo la señal de 1 capa porque la película LB se deposita por las 2 caras del cuarzo.

En el espectro UV-Vis mostrado en la **Figura 5.33**, se produce un ligero ensanchamiento del pico principal de absorción a 230 nm para la muestra LS, pero el patrón pico-hombro se mantiene. Por otra parte, se obtiene una absorbancia ligeramente menor que la de las muestras LB, lo cual sugiere la presencia de algún defecto en la película LS. A pesar de esta pequeña diferencia, se comprueba que es posible emplear este método de transferencia para la preparación de depósitos delgados. Esto se estudiará en detalle más adelante en esta sección, mediante la caracterización por SEM.

Por otra parte, se estudiaron los depósitos mediante GIXRD para comprobar si se produce alguna reordenación del material durante la transferencia o cambio en la cristalinidad. Ya se comprobó mediante radiación de sincrotrón que la película de Langmuir en la interfase aire-agua no sufre ningún cambio respecto al material en polvo. Para estas pruebas, se depositaron películas LB de ambos tamaños de partícula sobre sustratos de Si(100). En la **Figura 5.34** se muestran los difractogramas obtenidos.



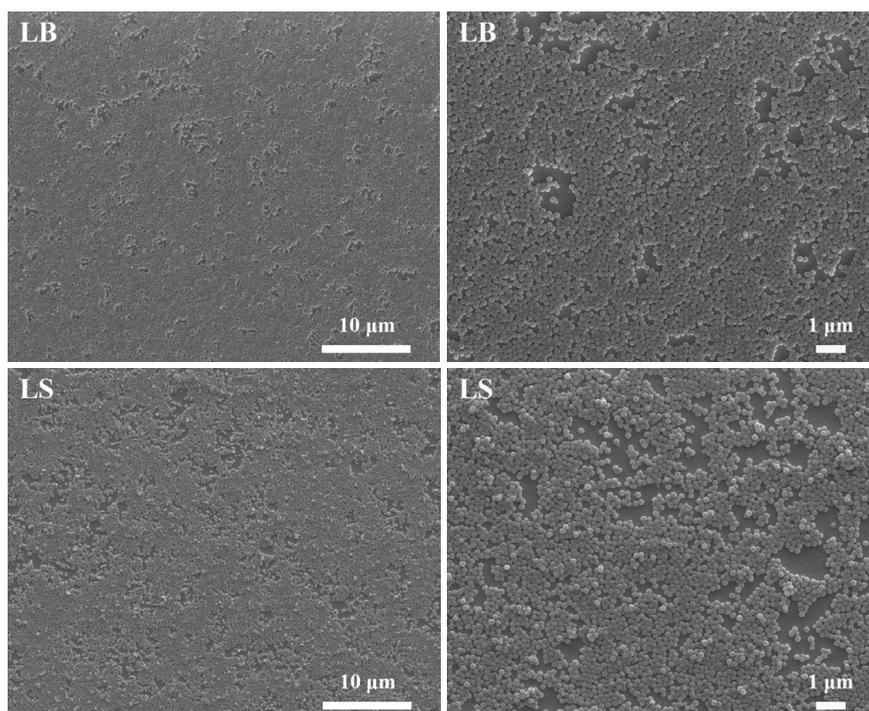
**Figura 5.34.** Difractogramas de rayos X registrados en configuración de incidencia rasante para diferentes muestras LB y LS de partículas de MIL-96(Al) de 100 y 200 nm depositadas sobre sustratos de Si(100). Se emplearon ángulos de incidencia  $\omega$  de entre  $0,13$  y  $0,16^\circ$ . a) Partículas de 200 nm: LB (—, —) y LS (—). Los difractogramas para el depósito LB se determinaron orientándolo de manera paralela (—) o perpendicular (—) a la radiación incidente, con respecto a la dirección de transferencia, para estudiar posibles orientaciones preferenciales. b) Partículas de 100 nm: LB (—). Se representa también una muestra LB de partículas de 200 nm a modo comparativo (—). En las dos gráficas se incluye también el patrón de difracción en polvo correspondiente (—).

En ambos casos, los patrones de difracción son análogos a los obtenidos para el material en polvo y en la película de Langmuir (**Figura 5.22**), de modo que la cristalinidad del material se mantiene. Asimismo, en el caso de las partículas de 200 nm, se estudió la difracción con el sustrato orientado de dos maneras diferentes de manera que la radiación seguía una trayectoria, en relación a la dirección de transferencia, bien paralela (línea verde en la **Figura 5.34**) o bien perpendicular (línea roja en la **Figura 5.34**). Tampoco se apreció ningún efecto de orientación, como cabría esperar dada la forma esférica de las partículas.

Una vez determinadas las propiedades electrónicas de los depósitos y la conservación de la cristalinidad durante todo el proceso de fabricación, se quiso estudiar en detalle la influencia de la naturaleza del sustrato en la calidad del depósito. Los estudios previamente descritos en este capítulo han demostrado la posibilidad de transferir películas LB de gran calidad, con ambos tamaños de partícula y de manera reproducible, sobre sustratos hidrófilos como cuarzo, Si(100) y vidrio. También se ensayó la deposición sobre láminas de mica observándose a simple vista un

recubrimiento completo de la misma y con valores de ratio de transferencia muy próximos a 1 (0,955 en condiciones óptimas) y muy similares a los obtenidos sobre vidrio (0,954).

A la vista de los buenos resultados obtenidos con sustratos hidrófilos y de cara a la realización de estudios de sensado y adsorción de gases y vapores, se exploró la deposición de películas LB y LS sobre discos de microbalanza de cristal de cuarzo y las muestras se analizaron mediante SEM (**Figura 5.35**).

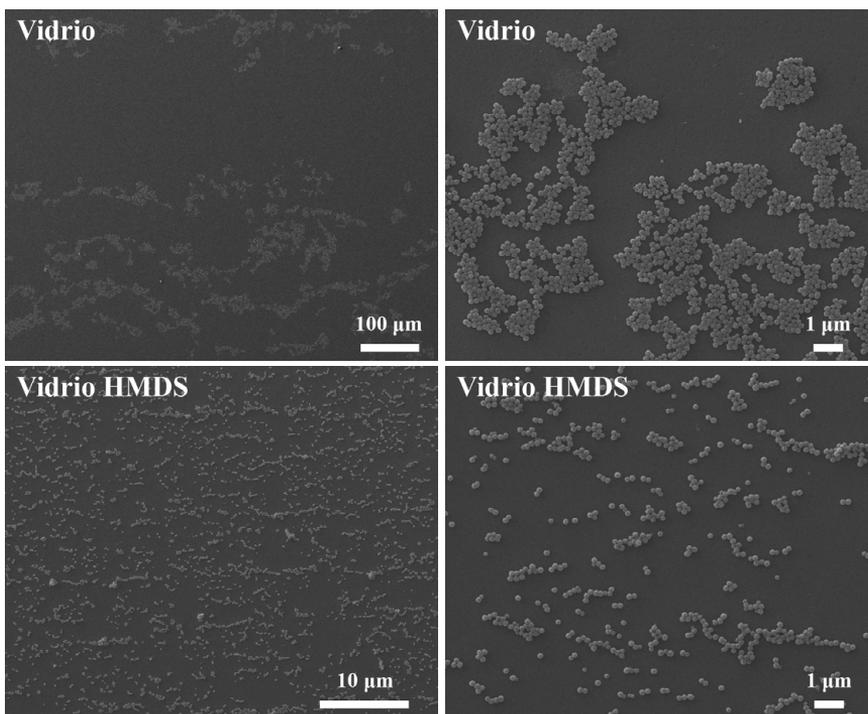


**Figura 5.35.** Imágenes SEM representativas para películas LB (arriba) y LS (abajo) fabricadas a una presión de transferencia de 30 mN/m sobre discos de microbalanza de cristal de cuarzo a partir de suspensiones de partículas de MIL-96(Al) de 200 nm preparadas en condiciones óptimas.

Las imágenes SEM muestran un buen recubrimiento para ambos tipos de transferencia (vertical y horizontal), si bien las muestras preparadas mediante deposición LS parecen presentar una cantidad de defectos ligeramente superior, así como algún pequeño agregado de pocas partículas, que probablemente se forme durante la retirada del sustrato tras contactar la superficie. Los buenos resultados obtenidos en la deposición sobre discos QCM llevaron a explorar la preparación de películas LB y LS de MIL-96(Al) sobre sustratos de Si/SiO<sub>2</sub> con electrodos interdigitados de Au. Estos resultados se recogen en el **Capítulo 10** del **Bloque III**.

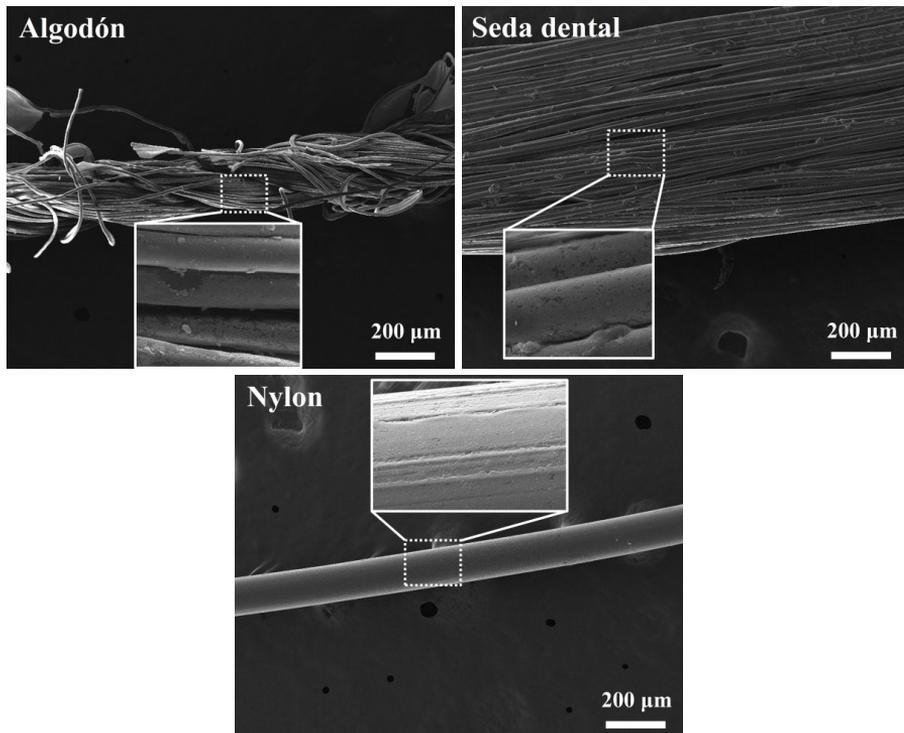
De igual modo, se analizó la transferencia de películas delgadas de MIL-96(Al) sobre superficies hidrófobas, empleando para ello sustratos de vidrio funcionalizados mediante autoensamblaje del silano 1,1,1,3,3,3-hexametildisilazano (HDMS), con el

doble objetivo de analizar no sólo la influencia de la naturaleza de los sustratos sino también la dirección de transferencia. Para la preparación de los depósitos, dada la naturaleza hidrófoba de la superficie de los sustratos modificados, la transferencia se produjo en el sentido arriba-abajo, con el sustrato inicialmente fuera de la subfase. En la **Figura 5.36** se presentan imágenes SEM representativas de estas muestras, en las cuales es posible apreciar que los recubrimientos obtenidos son muy pobres. Además, se observan pequeños islotes aislados y distribuidos de manera no uniforme, en el caso de los sustratos de vidrio sin tratar, y pequeñas hileras de MOF distribuidas homogéneamente, en el caso de los sustratos de vidrio funcionalizados. Estos resultados demuestran que la interacción más favorable del MOF se produce en el sentido de emersión empleando sustratos de naturaleza hidrófila.



**Figura 5.36.** Imágenes SEM representativas para películas LB fabricadas a una presión de transferencia de 30 mN/m sobre sustratos de vidrio sin tratar (etiquetadas como *Vidrio*) y sustratos de vidrio funcionalizados hidrofóbicamente (etiquetadas como *Vidrio HMDS*) a partir de suspensiones de partículas de MIL-96(Al) de 200 nm preparadas en condiciones óptimas. Los depósitos se realizaron en el sentido de inmersión, con los sustratos inicialmente fuera de la subfase.

Finalmente, también se exploró la deposición de películas LB sobre diferentes fibras convencionales, con vistas al empleo de películas LB de MOF en sensores textiles. Para ello, se llevó a cabo la transferencia sobre tres tipos de fibras de distinto material y apariencia, si bien se escogieron materiales de carácter hidrófilo en vista de los buenos resultados obtenidos con soportes sólidos de análoga naturaleza. Como fibras a estudiar se escogieron seda dental de nylon sin cera, hilo de nylon e hilo de algodón y se caracterizaron estas muestras mediante SEM (**Figura 5.37**).



**Figura 5.37.** Imágenes SEM representativas para películas LB fabricadas a una presión de transferencia de 30 mN/m sobre diferentes fibras convencionales, a partir de suspensiones de partículas de MIL-96(Al) de 200 nm preparadas en condiciones óptimas: hilo de algodón, seda dental de Nylon e hilo de Nylon. En todas las imágenes se muestra un detalle de las fibras a mayor número de aumentos para mostrar el recubrimiento con la película LB de MOF.

Las imágenes SEM mostraron la viabilidad de la preparación de este tipo de depósitos sobre estos materiales poco convencionales para la técnica LB, lo cual es un resultado muy interesante. En concreto, se observa un buen recubrimiento sobre las tres fibras estudiadas, lo cual resulta de interés dado el diferente aspecto de las mismas, que se presentan como haces enrollados de pequeñas hebras (algodón y seda dental), o bien como un filamento único (nylon). Este proyecto se realizó en colaboración con el *Grupo de Sensores de KAUST* con vistas a implementar sensores capacitivos en textiles para fabricar tejidos inteligentes (en inglés, *smart textiles*), y sus perspectivas y resultados se describen detalladamente en el **Capítulo 10 del Bloque III**.

Finalmente, se quiso determinar la mojabilidad de los recubrimientos LB a partir de medidas de ángulo de contacto. Para ello, se analizaron muestras LB de partículas de 200 nm depositadas sobre sustratos de vidrio mediante un tensiómetro óptico. El ángulo de contacto obtenido fue de  $87,3 \pm 2,8^\circ$ . La alta dispersión de las medidas se debe a la disminución del ángulo de contacto con el tiempo en los instantes iniciales de la medida, alcanzando después el valor asintótico de aproximadamente  $87^\circ$ .

Una posible explicación a este fenómeno sería, por una parte, la absorción de parte de la gota a través de la superficie porosa externa del MIL-96(Al), un MOF que,

como ya se ha descrito en la **Sección 2** de este capítulo, muestra una gran afinidad por el agua; y, por otra parte, la presencia de pequeños defectos en la película, de manera que parte de la gota moja el sustrato. Los resultados obtenidos sugieren también que el valor observado se debe principalmente a la rugosidad introducida a través del recubrimiento por las partículas.

Los resultados aquí descritos han mostrado la gran versatilidad que ofrece la técnica LB y las buenas propiedades del MOF MIL-96(Al) para recubrir gran variedad de superficies. Una de las aplicaciones de mayor interés, como ya se ha mencionado a lo largo del capítulo, es el empleo de estos depósitos como capa activa en adsorción y sensado de gases y vapores. La aplicación para adsorción se describe en la siguiente sección de este capítulo, mientras que los sensores basados en películas LB de MIL-96(Al) se describen detalladamente en el **Capítulo 10 del Bloque III**.

## **4. Determinación de las propiedades de adsorción de los depósitos LB/LS**

### **4.1. Adsorción de CO<sub>2</sub>. Optimización del proceso de activación**

Como ya se ha indicado en la introducción y en la **Sección 2** de este capítulo, el MOF MIL-96(Al) presenta valores de adsorción de CO<sub>2</sub> moderados a presión atmosférica y temperatura ambiente, así como una baja pérdida de su capacidad de adsorción en presencia de humedad en comparación con otros MOF<sup>5-7</sup>. Asimismo, resulta interesante también la buena calidad de los depósitos transferidos directamente sobre discos de microbalanza de cristal de cuarzo sin la necesidad de añadir ningún aditivo auxiliar (p. ej.: surfactantes). Ello está en contraste con la deposición de NPs de MIL-101(Cr), en las cuales se hace necesario el uso de ácido behénico, el cual reducía la capacidad de adsorción de los depósitos<sup>2</sup>, o con el MOF UiO-66-COOH(Zr), descrito en el **Capítulo 4**, y que, si bien no veía afectada su capacidad de adsorción por la presencia del ácido octadecilfosfónico<sup>37</sup>, mostraba capacidades de adsorción muy bajas para los depósitos LB (cerca de 0,3 mmol/g a 1 bar de presión de CO<sub>2</sub> y 298 K).

De este modo, se llevó a cabo una caracterización completa de las propiedades de adsorción de CO<sub>2</sub>, analizando distintas condiciones experimentales con el objetivo de mejorar la adsorción de las películas delgadas preparadas en condiciones óptimas (30 y 25 mN/m para NPs de 200 y 100 nm, respectivamente). Este estudio pretende no sólo limitar los resultados a este MOF, sino también establecer un protocolo que pueda generalizarse a otros MOF y materiales porosos. Gran parte del trabajo descrito a lo largo de esta sección está recogido en un artículo publicado en la literatura<sup>37</sup>.

En primer lugar, se compararon las capacidades de adsorción de películas LB (o LS, en su caso) y depósitos *drop-cast* del MOF con la adsorción del material en polvo (*bulk*) determinada en un equipo convencional (generalmente volumétrico). Este paso tiene como doble objetivo analizar, por una parte, posibles diferencias de

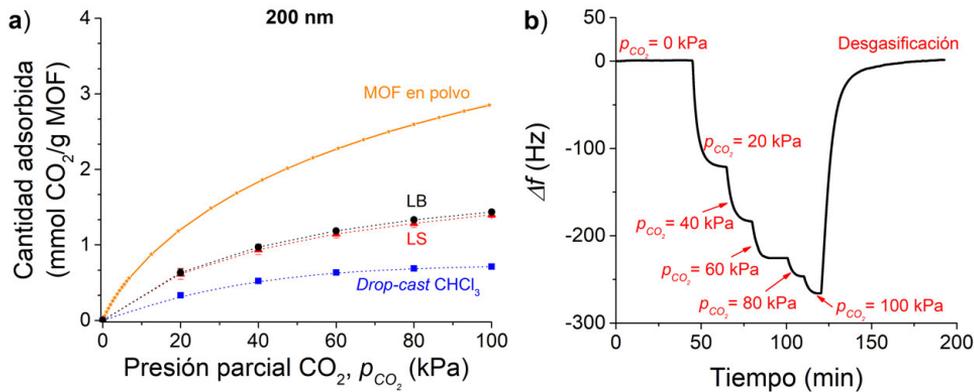
activación en las películas delgadas del MOF en función de su ordenamiento y, por otra parte, las limitaciones que pueda introducir el montaje QCM empleado para los estudios, que sólo permite llevar a cabo la activación a una temperatura máxima de 80 °C y no es posible realizar vacío (**Capítulo 2, Sección 5.1**). Aun así, resulta interesante también estudiar el comportamiento de estos depósitos delgados activados en condiciones menos energéticas, ya que la aplicación real en sensores o captura de gases debe buscar un equilibrio entre rendimiento y consumo energético.

En la **Figura 5.38a** se muestran los resultados obtenidos para muestras LB/LS y *drop-cast* de dispersiones en CHCl<sub>3</sub> preparadas con partículas de 200 nm. En todos los casos, la adsorción determinada para los depósitos delgados es menor que la obtenida con el material en polvo, muy probablemente debido a la peor activación. No obstante, puede verse que la adsorción de las películas LB/LS es mayor que para las muestras *drop-cast*, lo cual indica una activación más eficiente. Esto podría explicarse por el hecho de que el mayor ordenamiento de las primeras facilite una desorción de las especies retenidas y posterior adsorción de CO<sub>2</sub> más eficientes en comparación con los depósitos desordenados, donde el gas debe atravesar caminos tortuosos y hay una menor cantidad de superficie de las partículas expuesta directamente hacia el exterior. De igual modo, la adsorción de las muestras LB y LS es idéntica, de acuerdo al idéntico ordenamiento del material alcanzado en la película transferida. Este resultado, asimismo, permitió comprobar que en nuestro sistema la adsorción se produce por ambas caras del disco QCM, a pesar del diseño de los *holder* en el interior de la celda (ver **Figura 2.28b, Capítulo 2, Sección 5.1**), que fijan el disco dejando únicamente el electrodo más grande expuesto a la atmósfera de la celda. Esta observación es importante ya que permite comparar directamente los resultados de depósitos LB y LS de otros materiales, como los MOP que se describirán en el Bloque II de esta Tesis Doctoral, sin necesidad de tener en cuenta únicamente el recubrimiento de material por una de las caras del disco.

Por otra parte, hay que tener en cuenta el efecto que pueda tener el agua en las películas LB/LS en cuanto a la eliminación de moléculas de cloroformo retenidas en los poros, de acuerdo a los resultados obtenidos en las medidas de fluorescencia de rayos X en sincrotrón sobre las películas de Langmuir en la interfase aire-agua (**Sección 3.1.2** de este capítulo), puesto que durante todo el proceso de fabricación y transferencia de la película, las partículas están entre 2 y 3 horas sobre la superficie del agua. Este posible efecto se estudiará más en detalle en las próximas páginas.

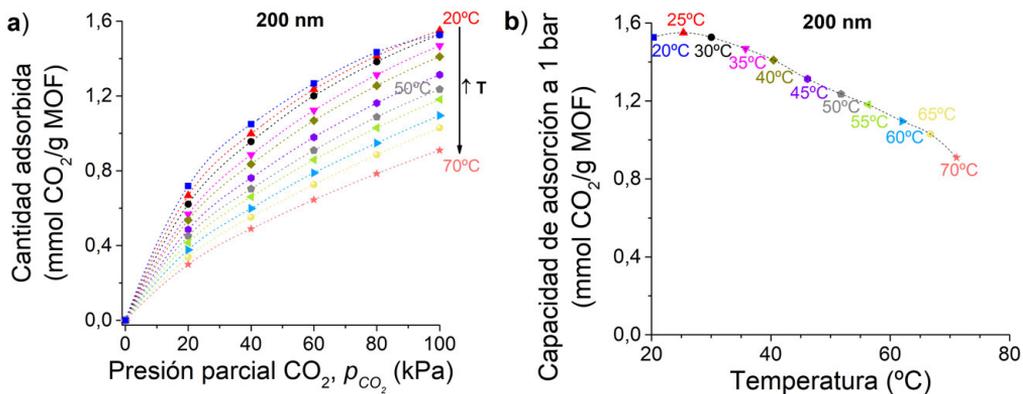
A pesar de la menor adsorción observada, cabe destacar que es posible regenerar los depósitos simplemente con una corriente de He puro, sin necesidad de calentamiento, así como realizar sucesivos ciclos de adsorción-desorción con una gran estabilidad, lo cual se describirá más adelante en este capítulo. En la **Figura 5.38b** se muestra, a modo de ejemplo, una curva de respuesta de cambio de frecuencia de resonancia frente al tiempo. Las recuperaciones observadas tras la desgasificación final

con He son de entre el 97 y 99%, de manera que se alcanza una regeneración prácticamente completa sin necesidad de enérgicas condiciones de temperatura o vacío, con el coste económico que implicarían en la aplicación real.



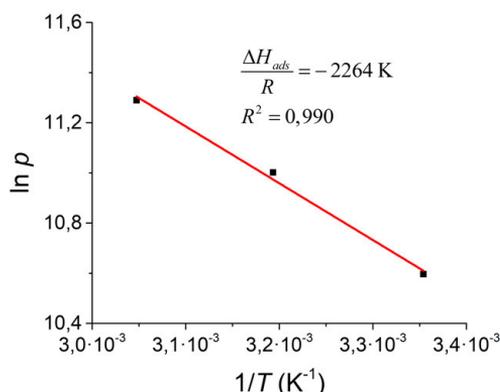
**Figura 5.38.** a) Isothermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  obtenidas mediante un sistema basado en QCM para muestras LB (●), LS (▲) y *drop-cast* (■) depositadas a partir de suspensiones de partículas de MIL-96(Al) de 200 nm preparadas en condiciones óptimas en cloroformo. b) Evolución de la frecuencia de resonancia con el tiempo en función de la presión parcial de  $\text{CO}_2$  en la celda de medida. En la Figura a) se incluye, a efectos comparativos, la adsorción para el MOF en polvo determinada mediante un método volumétrico clásico (—★—). Las barras de error fueron determinadas a partir de la medida de, al menos, dos muestras diferentes y, en algunos casos, no son visibles debido al tamaño de los símbolos.

La adsorción de los gases suele disminuir con el aumento de temperatura. Con vistas a caracterizar el comportamiento de las películas LB de MIL-96(Al) con la temperatura a la cual se determina la adsorción, esta se llevó a cabo en el rango de 20 a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  (**Figura 5.39**).



**Figura 5.39.** a) Isothermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  obtenidas mediante un sistema basado en QCM para muestras LB fabricadas a partir de suspensiones de partículas de MIL-96(Al) de 200 nm preparadas en condiciones óptimas y determinadas a diferentes temperaturas:  $20\text{ }^\circ\text{C}$  (■),  $25\text{ }^\circ\text{C}$  (▲),  $30\text{ }^\circ\text{C}$  (●),  $35\text{ }^\circ\text{C}$  (▼),  $40\text{ }^\circ\text{C}$  (◆),  $45\text{ }^\circ\text{C}$  (●),  $50\text{ }^\circ\text{C}$  (◆),  $55\text{ }^\circ\text{C}$  (◀),  $60\text{ }^\circ\text{C}$  (▶),  $65\text{ }^\circ\text{C}$  (●) y  $70\text{ }^\circ\text{C}$  (★). b) Valores de adsorción de  $\text{CO}_2$  a 1 bar de presión ( $\chi_{\text{CO}_2} = 1$ ) en función de la temperatura para las curvas mostradas en a).

Los resultados obtenidos para la adsorción a diferentes temperaturas muestran que, en el sistema QCM, se obtiene un valor aproximadamente constante en el intervalo de 20 a 30 °C, temperatura a partir de la cual la adsorción empieza a disminuir de manera lineal hasta 65 °C, a una razón de unos 0,07 mmol/g por cada 5 °C de incremento. De este modo, las muestras LB conservan una capacidad de adsorción aceptable hasta, al menos, 65 °C (1,03 mmol/g). Asimismo, es posible emplear parte de estos datos para estimar un valor para el cambio de entalpía asociado a la adsorción de CO<sub>2</sub> mediante el método isostérico, ya que este valor es un indicador de la afinidad y fortaleza de la interacción entre adsorbato y adsorbente<sup>38-39</sup>. Este método indirecto se basa en el empleo de la ecuación de Clausius-Clapeyron sobre los datos derivados de isotermas de adsorción registradas a diferentes temperaturas. Estos puntos, normalmente, deben estar en un rango no muy amplio de temperaturas (algunos autores recomiendan un intervalo de 10 K) y el valor de entalpía obtenido es muy sensible a errores en la determinación de la adsorción<sup>39</sup>. Asimismo, los puntos elegidos deben corresponder a grados de recubrimiento idénticos o muy similares, ya que el calor isostérico es, generalmente, dependiente de la cantidad adsorbida. En la **Figura 5.40** se representan los valores de  $\ln p$  frente a  $1/T$  para los puntos elegidos, correspondientes a un grado de recubrimiento de, aproximadamente, 1 mmol/g.



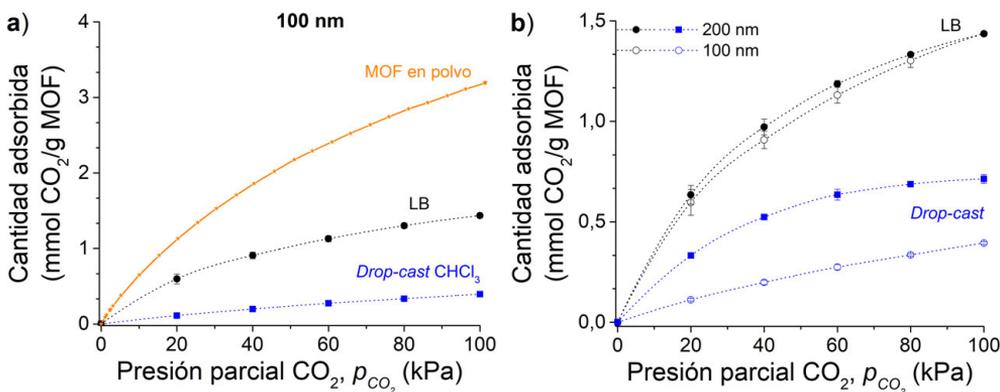
**Figura 5.40.** Determinación de la entalpía de adsorción de CO<sub>2</sub> obtenida empleando el método isostérico indirecto en un sistema basado en QCM para muestras LB fabricadas a partir de suspensiones de partículas de MIL-96(Al) de 200 nm preparadas en condiciones óptimas en CHCl<sub>3</sub>. Datos correspondientes a grados de recubrimiento de, aproximadamente, 1 mmol/g para 25, 40 y 55 °C. Los datos de presión se han expresado en Pa.

El valor de la pendiente ( $\Delta H_{\text{ads}}/R$ ) obtenido en la **Figura 5.40** permite derivar la entalpía de adsorción. El valor estimado (-18,8 kJ/mol) es inferior al reportado para estudios con el material en polvo (aproximadamente -34 kJ/mol)<sup>5</sup>, probablemente debido a las condiciones de activación limitadas de nuestro sistema. Estas condiciones conducen a la presencia de una importante cantidad de moléculas de agua preadsorbidas, que alteran apreciablemente el valor determinado mediante este método indirecto. A pesar de ello, el valor determinado está dentro del mismo orden de

magnitud y muestra que, bajo unas condiciones de activación más efectivas, las medidas de adsorción obtenidas mediante microbalanza de cristal de cuarzo pueden permitir derivar diferentes magnitudes termodinámicas para depósitos delgados.

Por otra parte, se quiso analizar también el comportamiento de los depósitos delgados preparados con partículas de 100 nm, para estudiar la posible influencia del tamaño en la adsorción. Como ya se mostró en la **Figura 5.9a**, la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> del material en polvo es casi idéntica para ambos tamaños de partícula por lo que si el tamaño de partícula, y la forma de preparación de las películas no tienen influencia en la activación-adsorción en nuestro sistema, deberían obtenerse iguales resultados para las muestras LB y *drop-cast*.

En la **Figura 5.41b**, puede observarse que para las muestras LB se obtiene una adsorción idéntica, indistintamente del tamaño de partícula, mientras que los depósitos *drop-cast* de NPs de 100 nm muestran una adsorción que es, aproximadamente, la mitad de la obtenida con las partículas más grandes. Una posible explicación a este fenómeno sería un mayor bloqueo de la porosidad en las partículas pequeñas por las moléculas de cloroformo, que es más difícil de eliminar en los depósitos multicapa desordenados porque las partículas de menor tamaño pueden empaquetarse más compactamente, de manera que se dificulta aún más la salida del mismo del interior de las partículas o su desorción de la superficie. Por el contrario, los depósitos monocapa LB, además de carecer de este problema debido a su ordenamiento, están en contacto con el agua de la subfase, lo cual ayudaría a eliminar parte de este cloroformo durante la fabricación y deposición de la película.



**Figura 5.41.** a) Isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 30 °C obtenidas mediante un sistema basado en QCM para muestras LB (●) y *drop-cast* (■) depositadas a partir de suspensiones de partículas de MIL-96(Al) de 100 nm preparadas en condiciones óptimas en cloroformo. b) Comparación de las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> obtenidas para muestras LB (●,○) y *drop-cast* (■, □) de partículas de MIL-96(Al) de 100 y 200 nm. Los símbolos coloreados corresponden a las partículas de 200 nm y los símbolos sin rellenar a las de 100 nm. En la Figura a), a efectos comparativos, se incluye también la medida para el MOF en polvo determinada mediante un método volumétrico clásico (—★—). Las barras de error fueron determinadas a partir de la medida de, al menos, dos muestras diferentes y, en algunos casos, no son visibles debido al tamaño de los símbolos.

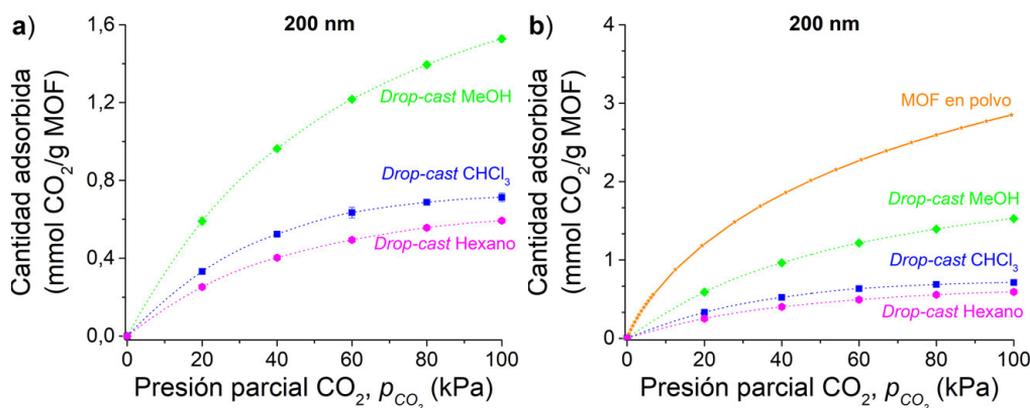
En vistas de que aún se estaba en valores de absorción bastante alejados respecto del material en polvo (**Figura 5.41a**), se decidió explorar diferentes alternativas con la finalidad de intentar reducir esa diferencia: empleo de otros disolventes, calentamiento de las muestras o del polvo en una estufa e inmersión de los depósitos tras su preparación para el intercambio de especies ocluidas. A lo largo de las siguientes páginas se describen estas estrategias y los resultados obtenidos.

#### Efecto del disolvente utilizado en la preparación de las suspensiones

El disolvente empleado para la preparación de las suspensiones tiene influencia en los depósitos ya que, en caso de que su punto de ebullición no sea lo suficientemente bajo o bien sus características hagan que sea difícil desorberlo en condiciones de activación moderadas, puede disminuir su capacidad de adsorción. Para analizar si era posible mejorar los resultados con las suspensiones en cloroformo, se exploró el uso de otros disolventes. Se escogieron dos candidatos: hexano y MeOH, ya que ambos presentan puntos de ebullición por debajo de 80 °C (temperatura límite de activación en nuestro sistema) y una elevada volatilidad a temperatura ambiente.

Se prepararon muestras *drop-cast* empleando estos dos disolventes y se compararon los valores de adsorción con los obtenidos con las muestras preparadas a partir de suspensiones en cloroformo (**Figura 5.42a**). Se obtienen dos comportamientos opuestos: por una parte, el hexano sigue la tendencia observada con cloroformo, mientras que las suspensiones preparadas en metanol permitieron obtener una mayor capacidad de adsorción, casi dos veces superior a la de los otros disolventes. Teniendo en cuenta el complejo entramado poroso del MOF así como los tamaños moleculares de las tres especies<sup>24-25</sup> (MeOH 3,6 Å, CHCl<sub>3</sub> 5,4 Å y hexano 5,9 Å), una posible explicación de este fenómeno se basa en el confinamiento de las moléculas en las diferentes cavidades, ya que sus puntos de ebullición son similares. En relación al comportamiento del material en polvo, el MIL-96(Al) adsorbe MeOH y CHCl<sub>3</sub>, como se muestra en este capítulo en la **Figura 5.8c,d**. Por otra parte, Maes *et al.* reportan que este MOF también muestra adsorción de hidrocarburos de diferentes tamaños<sup>40</sup>.

En base a estos tamaños, los tres disolventes pueden ser, en principio, adsorbidos en cavidades tipo A y B del MOF, además de en la superficie externa de las NPs. La tendencia obtenida está relacionada con el tamaño de las moléculas de disolvente, ya que las muestras preparadas empleando el disolvente cuyas moléculas eran menos voluminosas (metanol) presentaron una capacidad de adsorción muy superior frente a aquellas preparadas empleando disolventes con un mayor tamaño (cloroformo y hexano). Asimismo, tomando en consideración que, de manera previa a los estudios de adsorción es necesario eliminar las moléculas de disolvente adsorbidas en el MOF, los diámetros cinéticos de estas dos últimas especies dificultan su desorción de los poros bajo condiciones poco enérgicas, como en nuestro sistema QCM.



**Figura 5.42.** a) Isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 30 °C obtenidas mediante un sistema basado en QCM para muestras *drop-cast* fabricadas a partir de suspensiones diluidas de partículas de MIL-96(Al) de 200 nm preparadas en diferentes disolventes: hexano (●), cloroformo (■) y metanol (◆). b) Comparación de la adsorción de las diferentes muestras *drop-cast* con el MOF en polvo medido mediante un método volumétrico clásico (—★—). Las barras de error fueron determinadas a partir de la medida de, al menos, dos muestras diferentes y, en algunos casos, no son visibles debido al tamaño de los símbolos.

Por otra parte, hay que tener en cuenta que la adsorción y confinamiento de las moléculas de hexano, con un carácter bastante apolar, está gobernada por interacciones de van der Waals, las cuales pueden generar entalpías de adsorción elevadas, del orden de 30-100 kJ/mol<sup>41</sup>, y superiores a las de cloroformo y metanol. De este modo, la presencia de estos dos factores limitantes (energético y estérico) en el caso del hexano, posiblemente es responsable de la menor adsorción en comparación con cloroformo. Asimismo, es probable también que la naturaleza de los disolventes pueda influir en la agregación de las partículas en las suspensiones y que ésta se mantenga en los depósitos *drop-cast*, dificultando la salida de las moléculas de disolvente y la entrada de las moléculas de CO<sub>2</sub>, en comparación con el polvo activado (**Figura 5.42b**).

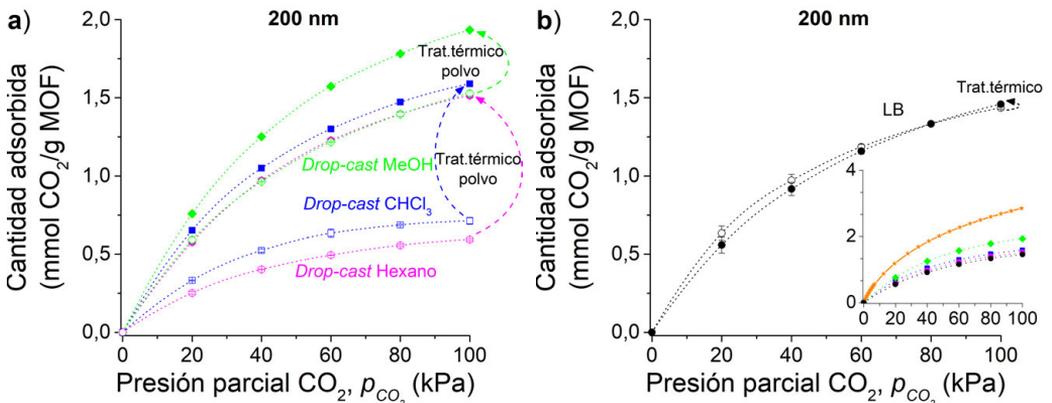
Finalmente, para la interpretación de los resultados hay que considerar también que hay reportados casos en los que moléculas polares con capacidad para formar puentes de hidrógeno con grupos –OH en los oxoclústeres metálicos de MOF (p. ej.: alcoholes de cadena corta<sup>42</sup> y moléculas de agua<sup>6</sup>), pueden conducir a un incremento en la adsorción debido al establecimiento de interacciones con el cuadrupolo de las moléculas de CO<sub>2</sub>. Este efecto no se espera para las moléculas hidrófobas de cloroformo y hexano, mientras que es posible que, en el caso del metanol, además de eliminarse de manera más eficiente que las otras dos especies, pequeñas cantidades residuales contribuyan a una mayor adsorción de CO<sub>2</sub>.

De este modo, poniendo en perspectiva los resultados con el objetivo de los estudios, se exploraron otras alternativas para intentar incrementar la adsorción de los depósitos. A pesar de la mejora introducida por el empleo de metanol, la preparación de películas LB debería realizarse con mezclas MeOH-CHCl<sub>3</sub>, ya que éste es miscible

con el agua, por lo que probablemente el efecto se vería disminuido. Asimismo, probablemente sería necesario volver a optimizar las condiciones de sonicación.

Calentamiento *ex situ* de las muestras y secado del material en polvo

Además de que parte del disolvente pueda quedar retenido en los poros del MOF, hay que tener en cuenta que, dada la gran afinidad del MIL-96(Al) por el agua, es posible que el polvo que se emplea para preparar las suspensiones esté saturado de humedad y ello contribuya también a la disminución en la capacidad de adsorción. Por otra parte, las muestras LB, una vez preparadas, es de esperar que también contengan adsorbida una cantidad indeterminada de agua, ya que las partículas están en la interfase aire-agua durante aproximadamente 3 horas hasta que la película es transferida sobre los soportes. Así, se exploraron dos aproximaciones: por una parte, se calentó previamente el polvo en una estufa a 150 °C (misma temperatura empleada para la activación en el equipo volumétrico) durante 21 horas e inmediatamente después se suspendió en cloroformo, metanol o hexano para la preparación de muestras *drop-cast*; y, por otra parte, se realizó *ex situ* el mismo tratamiento térmico a muestras LB recién preparadas. En la **Figura 5.43** se comparan los resultados obtenidos con los de las muestras o polvo sin tratar.



**Figura 5.43.** Isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 30 °C obtenidas mediante un sistema basado en QCM: a) Muestras *drop-cast* fabricadas a partir de suspensiones diluidas de partículas de MIL-96(Al) de 200 nm previamente secadas en una estufa a 150 °C durante 21 h y preparadas en diferentes disolventes: hexano (●), cloroformo (■) y metanol (◆). b) Películas LB (●) activadas previamente en una estufa a 150 °C durante 21 h y fabricadas a partir de suspensiones de partículas de MIL-96(Al) de 200 nm preparadas en condiciones óptimas en cloroformo. *Inset*: Comparación con las muestras *drop-cast* de polvo tratado térmicamente y con la adsorción para el MOF en polvo determinada mediante un método volumétrico clásico (—★—). En ambas gráficas, las adsorciones correspondientes a muestras sin tratar se muestran, a modo comparativo, mediante el mismo código de colores pero símbolos sin relleno. Las barras de error fueron determinadas a partir de la medida de, al menos, dos muestras diferentes y, en algunos casos, no son visibles debido al tamaño de los símbolos.

Como se presenta en la **Figura 5.43a**, las muestras *drop-cast* preparadas a partir de polvo secado previamente en estufa mostraron capacidades de adsorción superiores a aquellas en las que se empleó el material sin ningún tipo de tratamiento previo. El aumento observado en el caso de MeOH es de cerca de un 30%, pasando de 1,51 mmol/g a 1,93 mmol/g a una presión parcial de 1 bar de CO<sub>2</sub>; mientras que el cambio se hace aún más notorio en el caso de hexano y cloroformo, con una capacidad de adsorción más de 2 veces superior a la del polvo sin tratar (aumento de 0,70 mmol/g a 1,59 mmol/g para cloroformo y de 0,59 mmol/g a 1,51 mmol/g para hexano, valores todos ellos a 1 bar de presión parcial de CO<sub>2</sub>). Resulta de interés el gran cambio observado para hexano y cloroformo, que sugiere que el agua retenida en la red porosa del MOF juega un papel determinante en la capacidad de adsorción observada, debido al gran incremento observado tras someter a tratamiento térmico el polvo. Por otra parte, nuevamente se vuelve a observar la tendencia mostrada por el material sin tratar: una adsorción muy similar para las muestras preparadas con material seco en CHCl<sub>3</sub> y hexano, siendo menor la correspondiente al hexano; y, a su vez, ambas capacidades de adsorción inferiores a la mostrada por el metanol. Esto vuelve a sugerir nuevamente el confinamiento de parte de las moléculas de hexano y CHCl<sub>3</sub>, así como el efecto sinérgico producido por las moléculas residuales de MeOH retenidas en la red.

A pesar de la mejora de los resultados en el caso de hexano y cloroformo (como ya se ha comentado previamente, el uso de metanol en la técnica LB debería ir acompañado de mezcla con otros disolventes inmiscibles con el agua), el secado total del material en estufa condujo a agregación de las partículas y una menor reproducibilidad en las isothermas  $\pi$ -A. Este es un problema recurrente de los MOF por lo que, generalmente, se trabaja a partir de dilución de suspensiones intermedias o bien mediante un secado del material al aire, como en el caso del MIL-96(Al) empleado en estos estudios. Por ello, se exploró la aplicación del tratamiento térmico de una manera alternativa. En lugar de realizarlo antes de la preparación de las películas, se realizó una vez transferidas las películas LB sobre los discos de QCM, introduciendo estos en el interior de una estufa, soportándolos verticalmente en el interior de un vaso de vidrio. Una vez terminado el programa térmico, el disco se extrae de la estufa y se coloca directamente en la celda de medida, ya que durante el transporte se produce un enfriamiento rápido del disco de cuarzo.

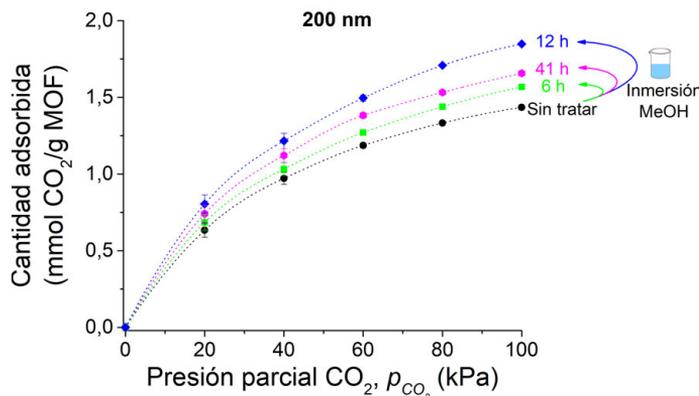
Esta alternativa, sin embargo, condujo a resultados análogos a los obtenidos con la muestra LB sin tratar (**Figura 5.43b**). Probablemente, debido a la gran afinidad por el agua, la muestra se satura muy rápidamente una vez retirada de la estufa. No obstante, hay que tener en cuenta también el efecto barrera superficial<sup>8</sup>, un problema recurrente en películas delgadas de materiales porosos. De este modo, también podría ocurrir que el tratamiento térmico produjera una eliminación más eficiente de disolvente y moléculas ocluidas de agua pero que, a su vez, se indujera la formación de óxidos superficiales que limitaran la difusión de las moléculas de gas hacia el interior del material, de manera que la más eficiente activación se vería eclipsada por este

efecto. Estas hipótesis vienen soportadas por el hecho de que la adsorción mostrada por la muestra *drop-cast* preparada a partir de polvo seco redispersado en cloroformo sea ligeramente superior a la de la muestra LB sometida a tratamiento térmico, en la que cabría esperar que no quedara cloroformo retenido, dado que a 150 °C se está muy por encima de su punto normal de ebullición.

A la vista de que las mejoras obtenidas mediante este post-tratamiento térmico eran pequeñas, además de que el protocolo va aparejado a un mayor consumo energético en el caso de aplicaciones reales del dispositivo, se exploró el uso de métodos de activación sostenibles con un muy bajo o nulo gasto de energía.

### Inmersión de las muestras en disolventes

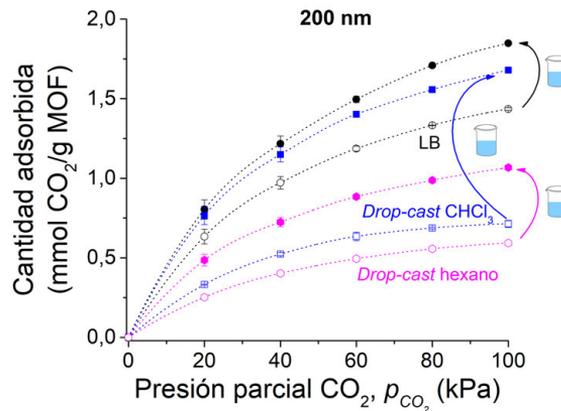
Un método eficaz y económico para eliminar o intercambiar disolventes ocluidos en el interior de materiales porosos es la inmersión del mismo en un disolvente capaz, por una parte, de disolver las moléculas retenidas y, por otra parte, que pueda ser evacuado más eficientemente durante la etapa de activación. Para esta estrategia, se exploró la inmersión en metanol de los depósitos tras su fabricación. Dado que metanol y cloroformo son miscibles y que, como ya se ha observado en los resultados descritos en esta sección, el MeOH permite una activación más eficientemente de las películas, además de que pequeñas cantidades remanentes del mismo pueden ejercer un efecto sinérgico en la adsorción de CO<sub>2</sub>, cabría esperar un incremento notorio en la adsorción de CO<sub>2</sub> respecto a las muestras LB sin tratar. Para ello, se sumergieron diferentes muestras en MeOH durante distintos tiempos y se estudió su adsorción. En la **Figura 5.44** se muestran los resultados obtenidos.



**Figura 5.44.** a) Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 30 °C obtenidas mediante un sistema basado en QCM para muestras LB fabricadas a partir de suspensiones de partículas de MIL-96(Al) de 200 nm preparadas en condiciones óptimas en cloroformo, y sumergidas en MeOH durante diferentes tiempos antes de la medida: 6 (■), 12 (◆) y 41 (●) h de inmersión. A efectos comparativos, se incluye también la adsorción correspondiente a las muestras LB sin tratar (●). Las barras de error fueron determinadas a partir de la medida de, al menos, dos muestras diferentes y, en algunos casos, no son visibles debido al tamaño de los símbolos.

Con este tratamiento, se produce un ligero aumento en la adsorción de la muestra sumergida durante 6 horas con respecto a la LB sin tratar, siendo este incremento más notorio cuando la muestra se deja sumergida durante un total de 12 h. Sin embargo, tiempos de inmersión más largos conducen a un menor efecto de activación, y la capacidad de adsorción observada es muy similar a la obtenida a tiempos cortos de inmersión. Una posible hipótesis sería un equilibrio entre dos procesos ocurriendo simultáneamente. Por una parte, se produce un proceso de intercambio-disolución en el interior de los poros, por el cual moléculas de cloroformo son disueltas por metanol y pasan a la fase líquida. Por otra parte, las moléculas de MeOH saturan progresivamente el interior de los poros del MOF y pueden formar puentes de hidrógeno con los oxoclústeres de Al en la red. Es necesario buscar un compromiso entre ambos procesos, ya que una eliminación poco eficiente del cloroformo retenido llevará a cambios pequeños en la adsorción mientras que, en el caso de una sobresaturación del interior de los poros con MeOH, podría ocurrir que el metanol pudiera bloquear parte de las ventanas que conectan las cavidades B-C por la formación de interacciones por puente de H muy favorables, limitando así la adsorción de CO<sub>2</sub>. De este modo, el equilibrio de estos dos procesos se encontraría para un tiempo de inmersión de 12 horas.

En línea con los objetivos de la química verde, una de las tendencias seguidas consiste en sustituir, siempre que sea posible, el uso de disolventes contaminantes o nocivos por otros menos perjudiciales, o idealmente por agua ya que ésta es muy abundante y no supone impacto ambiental o en la salud. De este modo, en vista de los resultados obtenidos en los experimentos de sincrotrón (**Sección 3.1.2** de este capítulo), que sugerían el intercambio-disolución de cloroformo con la subfase acuosa, se decidió explorar la inmersión de los depósitos delgados empleando agua como disolvente y comparar los resultados con los obtenidos empleando metanol. Así, se ensayó la adsorción de muestras *drop-cast* y LB sumergidas tras su preparación durante 12 horas en agua, tiempo óptimo inferido a partir de los estudios con MeOH. Como puede observarse en la **Figura 5.45**, las muestras *drop-cast* sumergidas que fueron preparadas a partir de hexano y cloroformo, muestran un incremento en la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> que, a diferencia de las pruebas realizadas secando el polvo de manera previa a suspenderlo (**Figura 5.43a**), ocurre en distinta extensión. Mientras que las muestras que emplearon cloroformo como disolvente mostraron un incremento similar e incluso ligeramente superior (1,68 mmol/g para la inmersión en agua frente a 1,59 mmol/g para el material secado previamente, valores a 1 bar de presión parcial de CO<sub>2</sub>), los depósitos preparados a partir de suspensiones en hexano arrojaron una mejora bastante inferior (aumento desde los 0,59 mmol/g para la muestra sin tratar hasta 1,07 mmol/g para la muestra sumergida en agua, frente al aumento hasta 1,51 mmol/g para el polvo secado previamente a la suspensión, datos a 1 bar de presión parcial de CO<sub>2</sub>).



**Figura 5.45.** Isothermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  a  $30^\circ\text{C}$  obtenidas mediante un sistema basado en QCM para muestras *drop-cast* depositadas a partir de suspensiones diluidas de partículas de MIL-96(AI) de 200 nm preparadas en hexano (●) y cloroformo (■), así como películas LB (●) fabricadas a partir de suspensiones en condiciones óptimas. En los tres casos, se sumergieron las muestras durante 12 horas en agua inmediatamente después a su preparación. A modo comparativo, se incluyen las adsorciones correspondientes a las muestras sin tratar, representadas con símbolos abiertos siguiendo el mismo código de colores. Las barras de error fueron determinadas a partir de la medida de al menos dos muestras diferentes y, en algunos casos, no son visibles debido al tamaño de los símbolos.

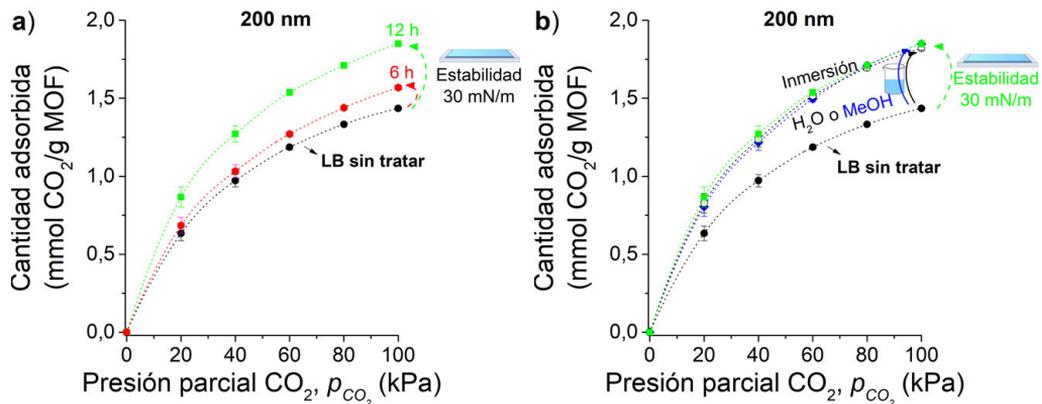
Teniendo en cuenta tanto las observaciones en las pruebas en el sincrotrón *in situ* sobre las películas de Langmuir, como los valores de solubilidad de hexano y cloroformo en agua, es posible razonar los resultados en base al proceso de intercambio-disolución propuesto. A pesar de que hexano y cloroformo son insolubles en agua, ambos muestran una ligera y pequeña solubilidad que es comparativamente diferente para las dos especies. Mientras que en el caso del hexano es posible disolver hasta 0,14 g por 1 litro de agua a temperatura ambiente<sup>43</sup>, este valor se ve incrementado casi en un factor 60 si se atiende a la solubilización de cloroformo en agua (7,95 g de cloroformo por 1 litro de agua a  $25^\circ\text{C}$ <sup>33</sup>). En base al modelo propuesto para la activación por inmersión, esto indicaría que el proceso de intercambio-disolución es mucho más efectivo en el caso del cloroformo porque es posible eliminar una mucha mayor cantidad del mismo de los poros del material.

Con vistas a confirmar la hipótesis del intercambio-disolución del cloroformo retenido en las partículas, se diseñó un experimento teniendo en cuenta las conclusiones obtenidas en los estudios llevados a cabo en el sincrotrón y en las medidas de adsorción mediante QCM. Por una parte, las pruebas de inmersión de las muestras LB sugieren que es posible realizar el intercambio *ex situ*, una vez preparada la película sobre el soporte y que, en todo caso, se produce un aumento en la adsorción; mientras que las medidas de sincrotrón, llevadas a cabo directamente sobre la superficie del agua, prueban que el proceso tiene lugar *in situ*, durante la fabricación de la película de Langmuir. De este modo, en lugar de llevar a cabo la inmersión posterior de las muestras, se prepararon películas de Langmuir de modo que, una vez alcanzada la presión superficial de 30 mN/m (presión de transferencia para las partículas de

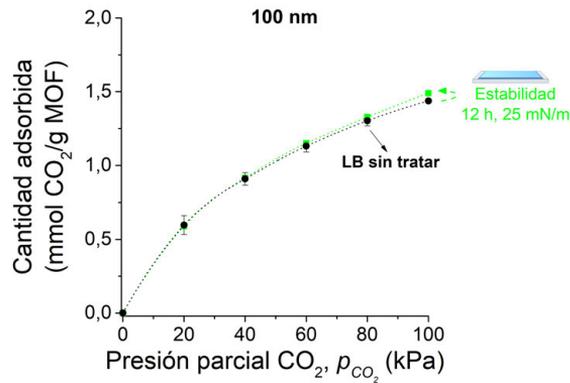
200 nm), se mantuvieron a esa misma presión durante 12 h en la superficie del agua. Este proceso se conoce coloquialmente como “película en estabilidad”, ya que el software de control de las cubas de Langmuir controla en todo momento la posición de las barreras y la sensibilidad con la que tiene que corregirla para mantener la presión al valor deseado. De acuerdo a todas las observaciones indicadas previamente, sería de esperar que la adsorción mostrada por estas muestras tratadas *in situ* fuera análoga a aquellas sometidas a tratamiento *ex situ*.

Efectivamente, como se muestra en la **Figura 5.46b**, se obtiene una adsorción idéntica para las muestras tratadas durante 12 horas bien sobre la superficie del agua o por inmersión posterior, probando la hipótesis propuesta. Igualmente, si se mantiene la película en estabilidad durante un tiempo inferior a 12 horas, se observa un menor incremento en la capacidad de adsorción (**Figura 5.46a**), de análoga manera a los resultados presentados anteriormente para las muestras tratadas por inmersión en MeOH (**Figura 5.44**).

Por otra parte, de acuerdo con los resultados de sincrotrón presentados en la **Sección 3.1.2** de este capítulo, se había observado que, en el caso de las partículas de 100 nm, el proceso de disolución-intercambio se producía más rápidamente que en las partículas más grandes (ver **Tabla 5.3** y **Figura 5.28**). Así, en vista de los resultados obtenidos para las muestras de 200 nm por inmersión y tratamiento *in situ*, se decidió ensayar el mismo protocolo de activación sobre películas LB preparadas a partir de NPs de 100 nm. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 5.47**.

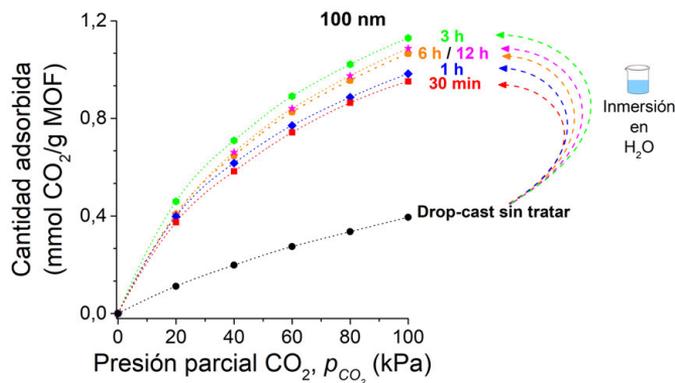


**Figura 5.46.** a) Isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 30 °C obtenidas mediante un sistema basado en QCM para películas LB fabricadas a partir de suspensiones de partículas de MIL-96(Al) de 200 nm preparadas en condiciones óptimas en cloroformo, y mantenidas en estabilidad a 30 mN/m sobre la superficie del agua durante 6 (●) ó 12 (■) h antes de ser transferidas sobre los discos QCM. b) Comparación de los valores de adsorción de CO<sub>2</sub> para muestras LB activadas por inmersión *ex situ* (◆) o sobre la superficie del agua *in situ* (■) durante 12 horas. A efectos comparativos se incluye también en ambas gráficas la adsorción correspondiente a las muestras LB sin tratar (●). Las barras de error fueron determinadas a partir de la medida de, al menos, dos muestras diferentes y, en algunos casos, no son visibles debido al tamaño de los símbolos.



**Figura 5.47.** Isotermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  a  $30^\circ\text{C}$  obtenidas mediante un sistema basado en QCM para películas LB fabricadas a partir de suspensiones de partículas de MIL-96(Al) de 100 nm preparadas en condiciones óptimas en cloroformo, y mantenidas en estabilidad a 25 mN/m sobre la superficie del agua durante 12 h (■) antes de ser transferidas sobre los discos QCM. A efectos comparativos, se incluye también la adsorción correspondiente a las muestras LB sin tratar (●). Las barras de error fueron determinadas a partir de la medida de, al menos, dos muestras diferentes y, en algunos casos, no son visibles debido al tamaño de los símbolos.

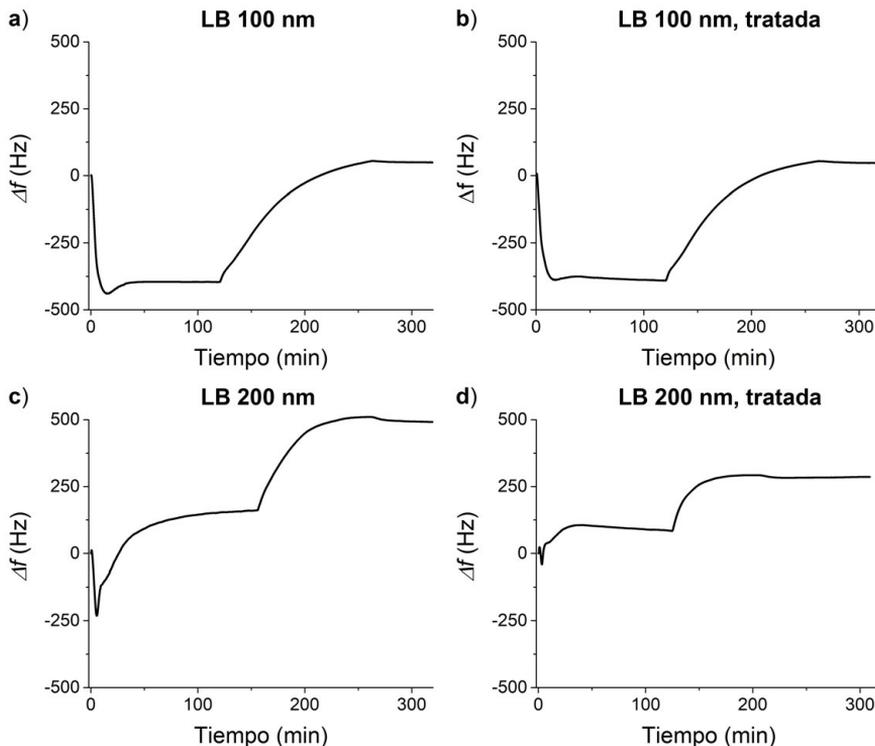
Los resultados muestran que, en el caso de las partículas de 100 nm, apenas hay modificación en la capacidad de adsorción al tratar la película *in situ* sobre la superficie del agua durante 12 horas. En vista del comportamiento observado para las partículas más grandes, en las que había un tiempo óptimo por encima o por debajo del cual la mejora era menor debido al balance de los procesos disolución-intercambio y saturación de los poros con moléculas de disolvente, se decidió estudiar la activación de muestras *drop-cast* preparadas a partir de suspensiones en  $\text{CHCl}_3$  y tratadas posteriormente por inmersión durante diferentes tiempos hasta 12 horas. En la **Figura 5.48** se presentan los resultados obtenidos.



**Figura 5.48.** Isotermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  a  $30^\circ\text{C}$  obtenidas mediante un sistema basado en QCM para muestras *drop-cast* fabricadas a partir de suspensiones de partículas de MIL-96(Al) de 100 nm preparadas en condiciones óptimas en cloroformo, y sumergidas en  $\text{H}_2\text{O}$  durante diferentes tiempos antes de la medida: 30 min (■), 1 (◆), 3 (●), 6 (◆) y 12 (★) h de inmersión. A efectos comparativos, se incluye también la adsorción correspondiente a la muestra *drop-cast* sin tratar (●). Las barras de error fueron determinadas a partir de la medida de, al menos, dos muestras diferentes y, en algunos casos, no son visibles debido al tamaño de los símbolos.

Interesantemente, se observa un comportamiento análogo al de las partículas más grandes aunque a diferentes tiempos. En este caso, se produce un incremento en la capacidad de adsorción bastante notorio con sólo 30 minutos de inmersión, y que continúa aumentando para tiempos de tratamiento de hasta 3 horas, disminuyendo posteriormente hasta alcanzar un valor constante a 6 h y tiempos más largos. Estos resultados muestran que las partículas de 100 nm se activan en un tiempo mucho menor en comparación con las de 200 nm, de acuerdo con el hecho de obtenerse menores valores de  $\tau_l$  para las primeras en el proceso de intercambio-disolución caracterizado mediante radiación de sincrotrón en las películas de Langmuir.

Estos resultados sugieren que, en el caso de las partículas más pequeñas, la activación se produce durante el proceso de compresión de la película, obteniéndose depósitos ya activados, sin ser necesario el tratamiento posterior como con las partículas de 200 nm. De igual modo, si se comparan las curvas de cambio de frecuencia de resonancia frente al tiempo en el proceso de activación para ambos tamaños de partícula (**Figura 5.49**), es posible igualmente observar este fenómeno dado que la diferencia relativa entre la frecuencia de resonancia inicial (tiempo = 0 min en las gráficas) y tras el proceso de calentamiento (final de la curva) permite estimar la masa desorbida (*Ecuación de Sauerbrey, Ec.2.17, Capítulo 2*).



**Figura 5.49.** Curvas de variación de frecuencia de resonancia ( $\Delta f$ ) frente al tiempo características para la etapa de activación de diferentes muestras: a) LB 100 nm sin tratamiento previo, b) LB 100 nm 12 h en estabilidad a 25 mN/m sobre agua, c) LB 200 nm sin tratamiento previo, d) LB 200 nm 12 h en estabilidad a 25 mN/m sobre agua.

En el caso de las partículas de 100 nm (**Figura 5.49a,b**), únicamente se produce un ligero incremento de, aproximadamente, 23 Hz por  $\mu\text{g}$  MOF (0,04  $\mu\text{g}/\mu\text{g}$  de MOF), tanto en la muestra tratada como en la no tratada, probablemente debido a la eliminación de una pequeña parte del agua retenida ya que el cloroformo posiblemente ha sido eliminado de manera completa en la interfase aire-agua durante la fabricación de la película. En contraste, las partículas de 200 nm sin tratar (**Figura 5.49c**) muestran una gran pérdida de masa (aproximadamente 62 Hz por  $\mu\text{g}$  de MOF ó 0,12  $\mu\text{g}/\mu\text{g}$  de MOF) por contribución del cloroformo retenido en los poros y parte del agua que se elimina. Esta pérdida es ligeramente superior en las NPs de 200 nm tratadas (**Figura 5.49d**), probablemente por una mayor retención de agua, mostrando un cambio de 77 Hz por  $\mu\text{g}$  de MOF o 0,15  $\mu\text{g}/\mu\text{g}$  de MOF.

Los resultados obtenidos mediante este tratamiento simple y sostenible con agua son muy prometedores, ya que abren las puertas a su generalización para mejorar las capacidades de adsorción en otros tipos de materiales porosos y aplicaciones, con el consiguiente menor impacto ambiental en comparación a métodos clásicos de activación, como el tratamiento térmico a altas temperaturas o el empleo de vacío, que requieren un considerable consumo energético en muchos casos.

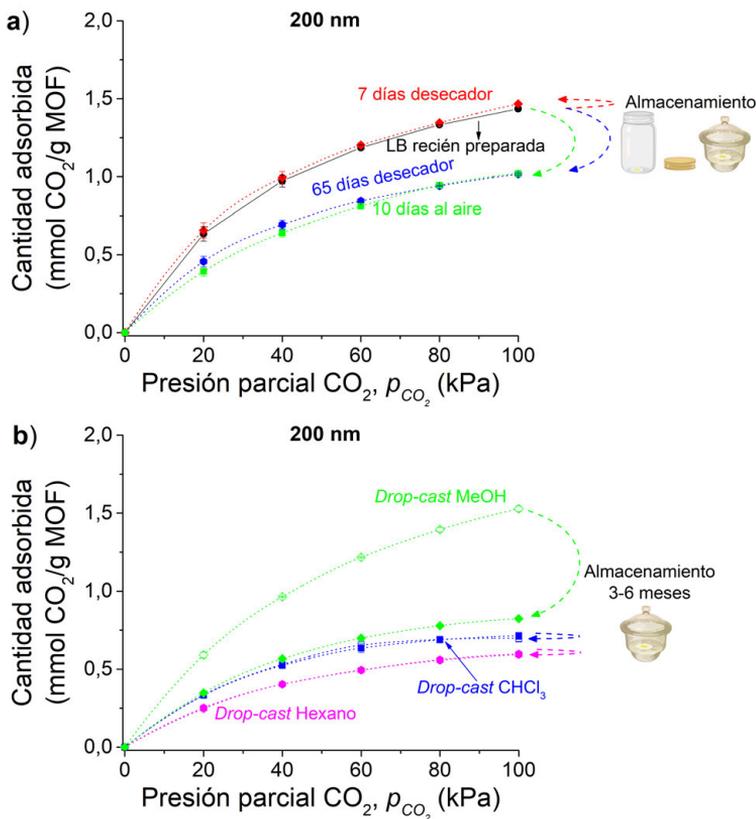
#### **4.2. Envejecimiento de las muestras. Reciclabilidad y regeneración**

Una vez caracterizadas las propiedades de adsorción de las muestras bajo distintas condiciones de activación, resulta de interés estudiar tres parámetros de gran importancia para la aplicación real de este tipo de dispositivos: envejecimiento, reciclabilidad y regeneración.

##### Envejecimiento

El envejecimiento, generalmente, se produce por la adsorción de especies que quedan fuertemente ancladas en el interior de los poros y no son eliminadas fácilmente sin emplear condiciones enérgicas de activación. También puede venir influido por la estabilidad química del compuesto, que puede reaccionar o degradarse lentamente en presencia de aire o humedad. Este último factor tiene un gran impacto en el caso de películas delgadas de materiales porosos<sup>44</sup>, ya que la formación de óxidos superficiales o amorfización de la superficie puede limitar no sólo la difusión de las moléculas de gas al interior de los poros –con la consiguiente disminución en la capacidad de adsorción o limitación de la cinética de adsorción–, sino también la evacuación y regeneración del material. Este fenómeno se conoce como efecto barrera superficial y son numerosos los estudios que han caracterizado su impacto<sup>8,45-47</sup> y mostrado que éste es mayor al disminuir el tamaño de las moléculas o el espesor de los depósitos<sup>47</sup>.

Con la finalidad de caracterizar el efecto del envejecimiento de las muestras LB en su rendimiento, se determinó la capacidad de adsorción bajo distintas condiciones de almacenamiento: al aire y en un ambiente con un bajo grado de humedad (**Figura 5.50**).



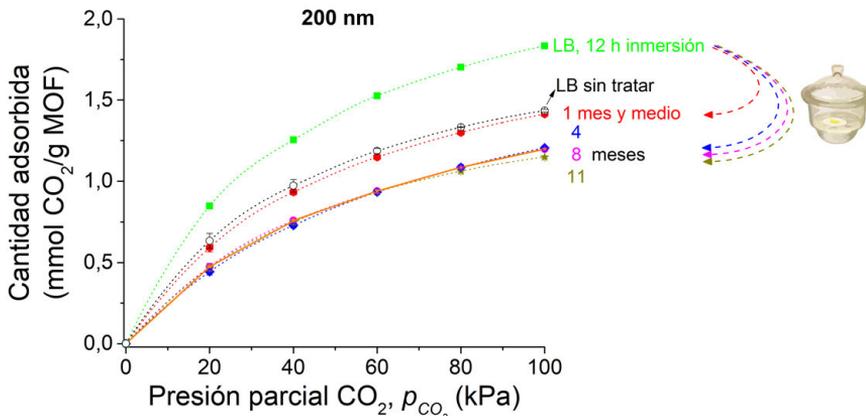
**Figura 5.50.** a) Evolución en función de las condiciones de almacenamiento para la adsorción de CO<sub>2</sub> determinada a 30 °C mediante un sistema basado en QCM para muestras LB fabricadas a partir de suspensiones de partículas de MIL-96(Al) de 200 nm preparadas en condiciones óptimas en cloroformo: 7 (♦) y 65 (●) días almacenadas en desecador ó 10 días al aire (■), antes de ser medidas. A efectos comparativos se incluye también la adsorción correspondiente a una muestra LB sin tratar (●). b) Adsorción de CO<sub>2</sub> de muestras *drop-cast* envejecidas preparadas a partir de suspensiones diluidas de partículas de MIL-96(Al) de 200 nm preparadas en cloroformo (■), hexano (●) y metanol (♦). Estas muestras se almacenaron entre 3 y 6 meses en un desecador. A efectos comparativos, se incluye también la adsorción correspondiente a las muestras sin tratar, representada mediante símbolos abiertos siguiendo el mismo código de colores. Las barras de error fueron determinadas a partir de la medida de, al menos, dos muestras diferentes y, en algunos casos, no son visibles debido al tamaño de los símbolos.

Como se muestra en la **Figura 5.50a**, las muestras mantienen inalterada su capacidad de adsorción si son almacenadas por cortos períodos de tiempo (unos pocos días) en un ambiente controlado (desecador) pero, por el contrario, si se guardan durante un tiempo largo, su adsorción disminuye. Además, muestras expuestas durante

pocos días al aire también presentan una idéntica disminución, cercana al 30% de pérdida de capacidad. Estas observaciones pueden razonarse a partir del efecto barrera, que se ve ralentizado en el caso de almacenar las muestras en un desecador debido a la menor humedad relativa en su interior (aproximadamente 8% a 25 °C). A pesar de esta disminución, resulta interesante que la capacidad de adsorción alcance un valor mínimo límite, de cara al empleo de estos dispositivos como sensores de gases, ya que la detección simultánea de diferentes vapores requiere que tanto la señal como el patrón de respuesta se mantengan inalterados para poder ser computadas correctamente mediante redes neuronales artificiales<sup>48</sup>.

El análisis de las muestras *drop-cast* envejecidas (**Figura 5.50b**), reveló que la adsorción se mantiene inalterada para las películas preparadas usando dispersiones en hexano o cloroformo, mientras que el empleo de suspensiones en metanol conduce a una elevada pérdida de capacidad (aproximadamente un 45%). Estos resultados muestran, por una parte, la influencia de las moléculas de disolvente retenidas en el interior de los poros que, en el caso del metanol, son probablemente responsables de que estas muestras no alcancen valores tan bajos como los observados para los otros dos disolventes. Por otra parte, revelan la limitación a la difusión que impone el ordenamiento de los depósitos que, en el caso de las muestras *drop-cast*, puede llegar a prevalecer sobre la disminución generada por el efecto barrera.

Asimismo, en línea con la importancia de tener un límite inferior constante para la adsorción en muestras envejecidas, se analizó el envejecimiento de muestras LB tratadas por inmersión (**Figura 5.51**).



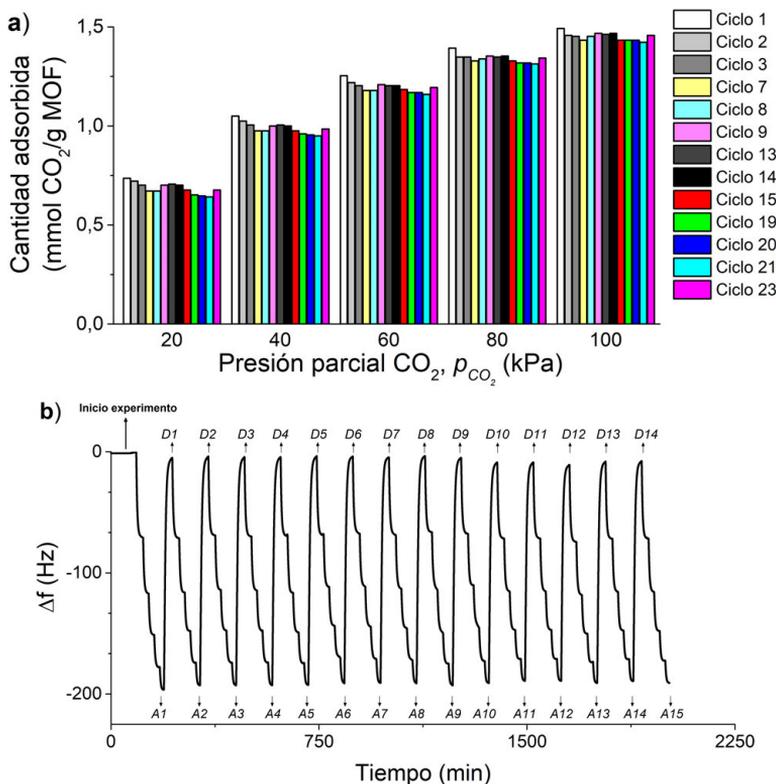
**Figura 5.51.** Evolución en función de las condiciones de almacenamiento para la adsorción de CO<sub>2</sub> a 30 °C determinada mediante un sistema basado en QCM para muestras LB fabricadas a partir de suspensiones de partículas de MIL-96(Al) de 200 nm preparadas en condiciones óptimas en cloroformo y sumergidas durante 12 h en agua inmediatamente tras su preparación: 1 mes y medio (●), 4 (◆), 8 (●) y 11 (★) meses almacenadas en desecador, antes de ser medidas. A efectos comparativos se incluye también la adsorción correspondiente a una muestra LB tratada determinada tras su preparación (■). Las barras de error fueron determinadas a partir de la medida de al menos dos muestras diferentes y, en algunos casos, no son visibles debido al tamaño de los símbolos.

Los resultados mostrados en la **Figura 5.51** son atractivos ya que muestran que las películas tratadas también mantienen un valor mínimo constante al menos tras 4 meses de almacenamiento en condiciones controladas, y que éste es un 20% superior al de las muestras LB sin tratar.

Los resultados presentados con respecto al envejecimiento de las muestras prueban la posible aplicación de estos depósitos tanto para el estudio de procesos de adsorción como para sensado de gases.

### Regeneración

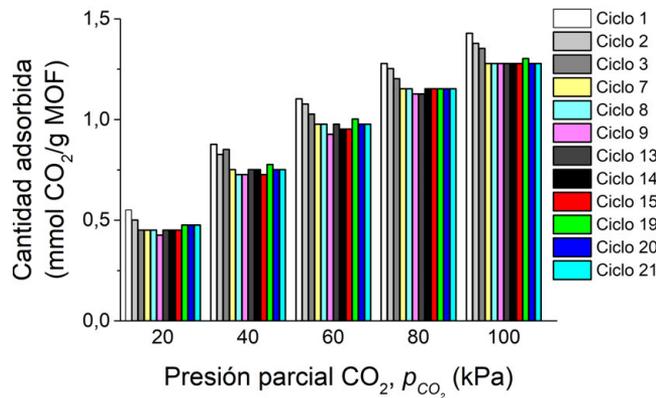
Otro aspecto importante consiste en comprobar si el valor mínimo constante de adsorción observado en las muestras envejecidas se mantiene cuando las películas delgadas son sometidas a sucesivos ciclos de adsorción/desorción, como en una aplicación real. En primer lugar, se estudió el comportamiento de películas LB recién preparadas de partículas de 200 nm (**Figura 5.52**).



**Figura 5.52.** a) Capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a 30 °C de una muestra LB fabricada a partir de una suspensión de NPs de MIL-96(A1) de 200 nm preparada en condiciones óptimas en cloroformo y sometida a sucesivos ciclos de adsorción-desorción. b) Curva  $\Delta f$  frente al tiempo para experimentos de ciclación de CO<sub>2</sub>. Se indican con flechas los puntos finales de cada ciclo de adsorción ( $A_i$ ) y desorción ( $D_i$ ). La desorción entre ciclos se realizó empleando He puro. A efectos de claridad, se muestran únicamente los 15 primeros ciclos de adsorción-desorción.

Puede observarse que, en el caso de las partículas de 200 nm, la adsorción mantiene un valor más o menos constante durante, al menos, 23 ciclos (**Figura 5.52a**). Cabe destacar que esta alta reproducibilidad en sucesivos ciclos se alcanza realizando la activación después de cada ciclo únicamente con una corriente de He puro, sin necesidad de calentar la muestra (**Figura 5.52b**). De igual modo, se caracterizó el comportamiento de las películas LB fabricadas a partir de las partículas de 100 nm, para comprobar si su menor tamaño imponía algún efecto en la regeneración sucesiva del material (**Figura 5.53**).

En el caso de las partículas más pequeñas, la regeneración con He produce una ligera pérdida de capacidad de adsorción durante los tres primeros ciclos de adsorción (un 8% de pérdida en total) pero ésta, posteriormente, se mantiene estable durante, al menos, un total de 21 ciclos de operación. La disminución inicial puede justificarse por la limitación en la difusión que impone el menor tamaño de partícula, ya que pueden empaquetarse más en la película, siendo de este modo menor la superficie libre en comparación con las partículas más grandes.

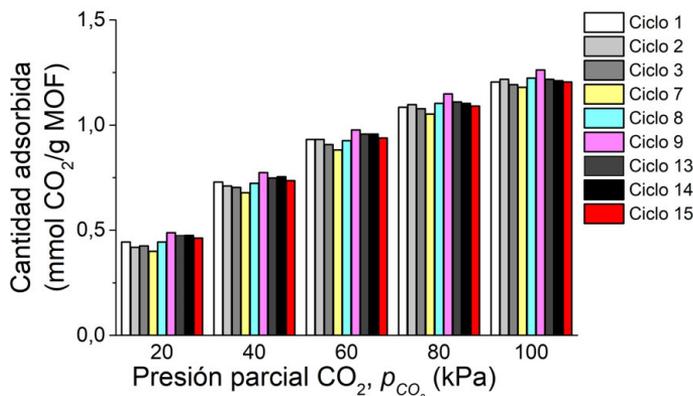


**Figura 5.53.** Capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a 30 °C de una muestra LB fabricada a partir de una suspensión de NPs de MIL-96(Al) de 100 nm preparada en condiciones óptimas en cloroformo y sometida a sucesivos ciclos de adsorción-desorción. La desorción entre ciclos se realizó empleando una corriente pura de He.

Esta estabilidad mostrada por los depósitos LB de MIL-96(Al) refleja que las películas recién preparadas serían candidatos aptos para el uso en aplicaciones reales que requirieran de un dispositivo regenerable. Por otra parte, resulta de interés comprobar si el valor mínimo límite de adsorción alcanzado para las muestras envejecidas, se mantiene también durante estas condiciones reales de operación. Para ello, se procedió de igual modo que con las muestras recién preparadas, y se caracterizó la ciclación con CO<sub>2</sub> (**Figura 5.54**).

Los resultados mostrados en la **Figura 5.54** reflejan que las muestras envejecidas siguen manteniendo la estabilidad en la adsorción con sucesivos ciclos de operación. Por otra parte, estos estudios se realizan en continuo pero resulta importante

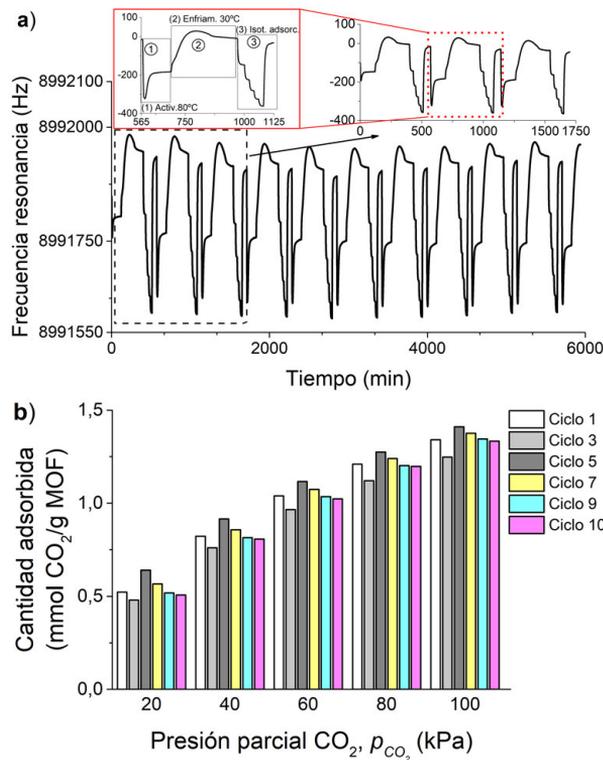
también analizar el comportamiento de las muestras en discontinuo. Antes de cada experimento de adsorción presentado en este capítulo, las muestras se someten a una activación térmica *in situ* durante 2 h a 80 °C con una corriente de He, para eliminar la mayor cantidad posible de humedad y otras especies captadas por el material. Una posible aplicación real de estos dispositivos requeriría, idealmente, llevar a cabo una etapa similar antes de la operación. Por ejemplo, en el caso de un sensor en continuo localizado en una instalación como un aeropuerto o un lugar de trabajo, sería suficiente con realizar la activación antes de su primer uso en el día y mantener posteriormente el sensor bajo un ambiente controlado (p. ej.: flujo continuo de He) cuando no esté siendo utilizado.



**Figura 5.54.** Capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a 30 °C de una muestra LB envejecida fabricada a partir de una suspensión de partículas de MIL-96(Al) de 200 nm preparada en condiciones óptimas en cloroformo y sometida a sucesivos ciclos de adsorción-desorción. La desorción entre ciclos se realizó empleando una corriente pura de He.

Con el fin de evaluar la estabilidad térmica a largo plazo, se llevaron a cabo experimentos análogos a los descritos a lo largo de estas últimas páginas, pero las sucesivas desorciones entre los ciclos de captura se realizaron calentando la muestra bajo flujo de He (**Figura 5.55**). Estos resultados muestran que se obtiene una respuesta bastante estable, al menos, durante 10 ciclos seguidos de calentamiento, lo cual prueba la estabilidad térmica de los depósitos LB de MIL-96(Al).

Todos los resultados mostrados en esta sección prueban la alta estabilidad en la respuesta de las películas LB de MIL-96(Al) tras sucesivos ciclos de adsorción de CO<sub>2</sub>, empleando únicamente una corriente de He para su regeneración. Estas propiedades son de gran interés para el desarrollo de sensores químicos reutilizables y económicos, que puedan ser regenerados fácilmente. Por otra parte, el hecho de que los depósitos sean estables también a sucesivas regeneraciones térmicas a 80 °C resulta igualmente interesante, ya que este resultado podría ser extrapolado a estudios con otras especies con una más difícil desorción: en ausencia de procesos secundarios, las películas LB podrían ser reutilizadas sucesivamente sometiéndolas a calentamiento.



**Figura 5.55.** a) Evolución de la frecuencia de resonancia frente al tiempo para los experimentos de ciclación de CO<sub>2</sub>. El detalle en la parte superior derecha muestra un zoom correspondiente a 3 ciclos completos para presentar la reproducibilidad de la curva de respuesta (variación de frecuencia) entre sucesivos ciclos. El detalle en la parte superior izquierda muestra un ciclo completo con la activación a 80 °C (1), el enfriamiento a 30 °C (2) y la determinación de la isoterma de adsorción (3). b) Capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de una muestra LB fabricada a partir de una suspensión de partículas de MIL-96(Al) de 200 nm preparada en condiciones óptimas en cloroformo y sometida a sucesivos ciclos de adsorción-desorción. La desorción entre ciclos se realizó bajo calentamiento durante 2 h a 80 °C empleando una corriente pura de He. La adsorción se determinó a 30 °C.

### 4.3. Adsorción de vapores

Una vez caracterizada de manera completa la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> y el comportamiento de los depósitos delgados de MIL-96(Al) bajo distintas condiciones de operación, el siguiente paso consistió en estudiar las propiedades de adsorción de vapores. A diferencia del CO<sub>2</sub>, apenas hay estudios para el material en *bulk*, limitándose éstos a la adsorción de H<sub>2</sub>O<sup>6-7</sup> y compuestos aromáticos con un anillo bencénico<sup>23</sup>. También es posible encontrar estudios de adsorción en fase líquida de diferentes derivados de la piridina y otros compuestos nitrogenados<sup>49</sup>, así como olefinas C<sub>5</sub><sup>40</sup>. Además de analizar los depósitos bajo diferentes condiciones experimentales, resultaba interesante tener medidas de adsorción a bajas concentraciones de vapor para explorar el uso de los dispositivos basados en películas LB sobre QCM como sensores de gases y vapores. A lo largo del **Capítulo 10** del

**Bloque III**, se describirán estos resultados y se compararán con los obtenidos para sensores basados en electrodos interdigitados (IDEs, del inglés *Interdigitated Electrodes*). A efectos de claridad, esta sección se ha dividido en dos apartados, ya que fue necesario en primer lugar realizar una serie de modificaciones en nuestro sistema para permitir la medida de vapores.

#### 4.3.1. Modificación del sistema para la medida de vapores

Nuestro sistema inicialmente estaba diseñado para medir una corriente de gas diluyéndola con He como gas portador. Todos los estudios hasta el momento se han realizado empleando CO<sub>2</sub> pero se podría haber determinado cualquier otro gas conectándolo a la línea correspondiente. Sin embargo, esta modificación directa no es posible en el caso de la operación con vapores, ya que hay dos modos para introducir los mismos en un sistema de operación en continuo: vapores puros o vapores diluidos en una corriente de gas portador.

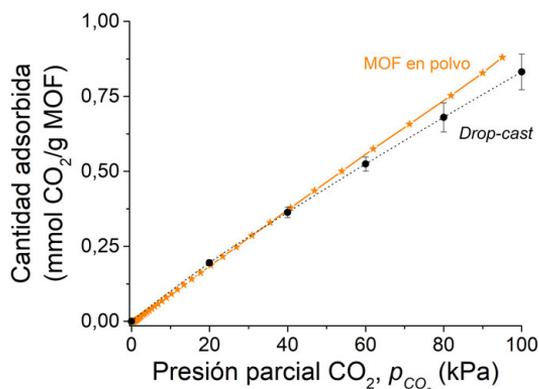
La introducción de vapores puros sólo es posible en un sistema conectado a una fuente de vacío y un sistema de electroválvulas, ya que el propio sistema controla el equilibrio entre el reservorio de líquido, a partir del cual se genera el vapor y la presión en el interior de la celda de medida. Este modo de operación está presente, por ejemplo, en el equipo volumétrico empleado en esta Tesis para la determinación de las capacidades de adsorción del MIL-96(Al) en polvo. La otra alternativa consiste en el arrastre del vapor en equilibrio con un líquido puro, en el interior de un borboteador, mediante un gas portador que se borbotea a través. De este modo, la corriente a la salida del borboteador está formada por la suma del flujo introducido de gas portador y la cantidad de vapor retirada, que depende del flujo de gas portador y de la relación entre la presión de vapor del líquido y la presión de trabajo (ver **Ec.2.23** y **Ec.2.24** en el **Capítulo 2, Sección 5.1**).

La modificación realizada (explicada en detalle en el **Capítulo 2, Sección 5.1**), brevemente, consistió en la adición de una tercera línea independiente en el sistema, controlada por un MFC también independiente y conectada a la línea general de He. La corriente de He se hace pasar a través de un borboteador de PFA, sumergido en una camisa termostatzada, y se combina con la corriente de He puro antes de la entrada a la celda para diluir el vapor a la concentración final deseada

Una vez modificado físicamente el sistema, es necesario comprobar con un material de referencia que la corriente de vapor que estamos introduciendo en el interior de la celda no condensa, así como la ausencia de fugas a lo largo del sistema de tuberías. Uno de los problemas de nuestro sistema es la limitación en las condiciones de activación por lo que se hizo un *screening* de MOF estudiados en el grupo y otros posibles materiales porosos candidatos. Se escogió el MOF ZIF-8(Zn), ampliamente estudiado en la literatura, por su alta estabilidad e hidrofobicidad, de

manera que el bajo contenido de agua retenida se esperaba que facilitara la activación del mismo<sup>50-51</sup>. En primer lugar, se comprobó esta hipótesis determinando la adsorción de CO<sub>2</sub> de muestras *drop-cast* de NPs de 30 nm (**Figura 5.56**) sintetizadas por el Dr. Inhar Imaz del *Grupo de Nanoquímica Supramolecular y Materiales del ICN2*, y comparándola con la del material en polvo.

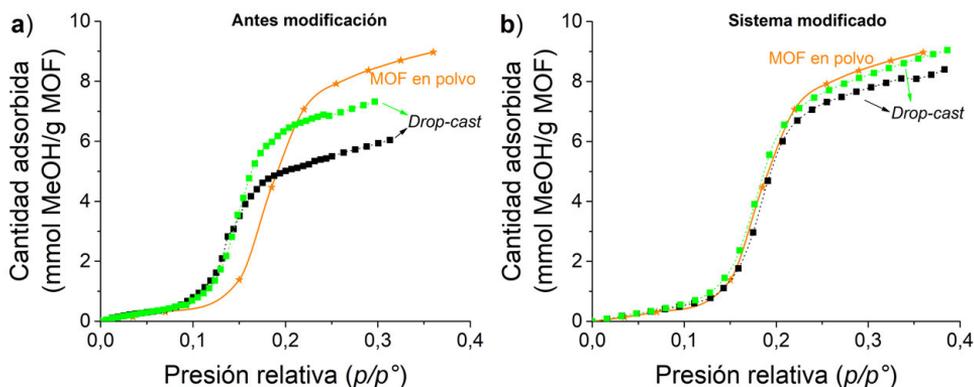
Pudo observarse una buena correlación de los resultados hasta una presión parcial de CO<sub>2</sub> de 60 kPa, mientras que a presiones superiores la adsorción es ligeramente menor, probablemente por quedar parte de cloroformo retenido en los poros del material. Asimismo, estos resultados están en buen acuerdo con los datos reportados en la literatura para nanopartículas de ZIF-8(Zn)<sup>52</sup>. Los valores obtenidos con nuestro sistema se pueden dar por satisfactorios ya que, de cara al calibrado con vapores, el rango de presiones de vapor en el que es posible trabajar en el sistema no requiere que el material adsorba hasta saturación. El siguiente paso consistió, en primer lugar, en determinar la adsorción de MeOH del material en polvo. Se eligió MeOH ya que su adsorción está caracterizada en la literatura<sup>51,53</sup>, presentando el ZIF-8(Zn) una isoterma tipo S con una pendiente muy pronunciada, cuya posición relativa a  $p/p^\circ$  permite comprobar la sobresaturación o no de la corriente de vapor. Además, el metanol presenta altas presiones de vapor en comparación con el agua, lo que dará una idea del calibrado con una mayor precisión ya que pequeños cambios en el flujo de He borboteado, producirán cambios comparativamente superiores en la composición del vapor en comparación con lo que se tendría para agua.



**Figura 5.56.** Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 30 °C obtenidas mediante un sistema basado en QCM para muestras *drop-cast* (●) preparadas a partir de suspensiones de NPs de ZIF-8(Zn) en CHCl<sub>3</sub>. La muestra fue activada previamente a 80 °C durante 2 h en presencia de He. A efectos comparativos, se incluye también la medida para el MOF en polvo determinada mediante un método volumétrico clásico (—★—). Las barras de error fueron determinadas a partir de la medida de, al menos, dos muestras diferentes y, en algunos casos, no son visibles debido al tamaño de los símbolos.

Las pruebas iniciales con MeOH se realizaron de igual modo a los estudios con CO<sub>2</sub>, empleando muestras *drop-cast* preparadas en cloroformo, ya que el material fue suministrado como una muestra concentrada dispersa en el mismo. La activación se realizó también durante 2 h a 80 °C, en presencia de un flujo continuo de He, y luego

se emplearon distintos flujos He puro + He saturado con MeOH para ajustar la concentración de MeOH en el interior de la celda. La corriente de VOC se generó a partir de vapores saturados a 8 °C. Los resultados se muestran en la **Figura 5.57a**.



**Figura 5.57.** Isothermas de adsorción de MeOH a 25 °C obtenidas mediante un sistema basado en QCM para muestras *drop-cast* (■, ■) preparadas a partir de suspensiones de partículas de ZIF-8(Zn) en CHCl<sub>3</sub> o MeOH: a) Antes de modificar la salida del borboteador, b) tras la incorporación de un tramo de serpentín metálico sumergido en un baño termostatzado a la salida del borboteador. Las muestras fueron activadas a 80 (a) ó 30 °C (b) durante 2 h bajo una corriente de He antes de adsorber los vapores. A efectos comparativos se incluye también la medida para el MOF en polvo mediante un método volumétrico clásico (—★—). Se emplearon vapores saturados de MeOH a 8 °C, que se diluyeron convenientemente con una corriente de He seco hasta la concentración deseada en la celda.

Puede observarse que la zona de pendiente máxima aparece desplazada hacia menores valores de  $p/p^\circ$ , lo cual indica que la corriente está sobresaturada de MeOH y la concentración calculada es menor que la fracción molar introducida en la celda. Una revisión en la bibliografía<sup>54</sup> y de un sistema comercial basado también en QCM (BELQCM<sup>55</sup>), sugirieron la inclusión de un tramo extra de tubería tras la salida del vapor del borboteador. Este tramo se configuró en forma de serpentín circular y se introdujo en otra camisa termostatzada conectada en serie a la primera, y en su interior se colocó una sonda de temperatura para poder registrar y controlar en todo momento la temperatura real del baño, que siempre es unas décimas de grado superior a la indicada por el equipo refrigerante debido a la temperatura ambiente. Asimismo, se dispuso de un nuevo lote de partículas dispersas en metanol, más fácil de evacuar que el cloroformo. Los resultados obtenidos tras esta modificación en el sistema se muestran en la **Figura 5.57b**. Éstos resultados muestran un buen acuerdo en la posición del tramo de pendiente máxima con respecto al material en polvo, indicando ello la ausencia de sobresaturación en la corriente de gas. Las pequeñas diferencias observadas en la adsorción por encima de valores de  $p/p^\circ \approx 0,25$ , pueden venir producidas por la incompleta activación, como ya se ha indicado anteriormente.

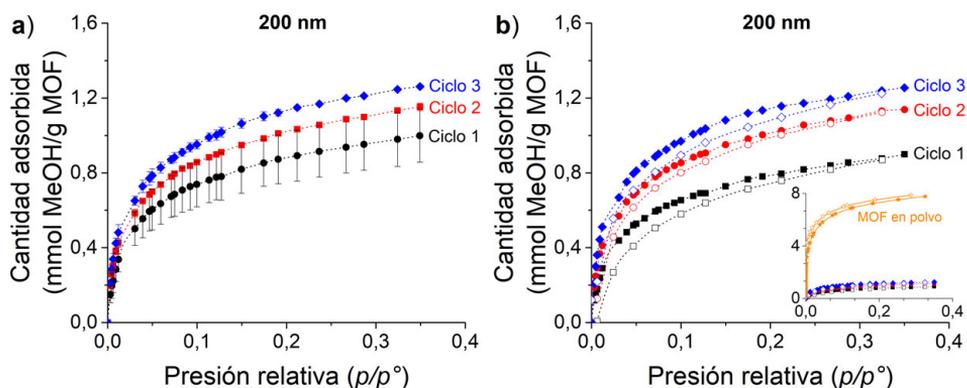
De este modo, mediante una sencilla modificación, se ha logrado adaptar satisfactoriamente el sistema para poder determinar adsorción de vapores en películas LB/LS y *drop-cast*. Futuras mejoras del montaje irán encaminadas a hacer posible la

medida de otros vapores orgánicos como, por ejemplo, acetona, cloroformo y tolueno. Para ello es necesario, entre otros, sustituir los tramos de tubería de plástico por tubería metálica, así como sustituir los *holder*, juntas y *O-ring* en la celda de medida por otros de mayor resistencia química. La modificación de los *holder* podrá aprovecharse también para hacer posible el uso de vacío en el sistema. Una vez comprobado el funcionamiento satisfactorio del sistema, se llevaron a cabo los experimentos descritos a lo largo de la siguiente sección con el MOF MIL-96(Al).

#### 4.3.2. Adsorción de MeOH

Las pruebas llevadas a cabo con vapores de metanol tuvieron como objetivo, por una parte, determinar la capacidad de adsorción de los depósitos y analizar la dependencia del tratamiento previo de la muestra, así como del tamaño de partícula; y, por otra, caracterizar la regeneración del material y su reciclabilidad. A este fin, para todas las muestras se registraron 3 ciclos de adsorción-desorción, realizando la adsorción hasta valores de  $p/p^\circ$  de, aproximadamente, 0,40 y realizando la desorción mediante una disminución progresiva del valor  $p/p^\circ$ , hasta terminar el ciclo haciendo pasar He puro.

En primer lugar, se caracterizaron muestras *drop-cast* preparadas a partir de suspensiones en cloroformo. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 5.58**.



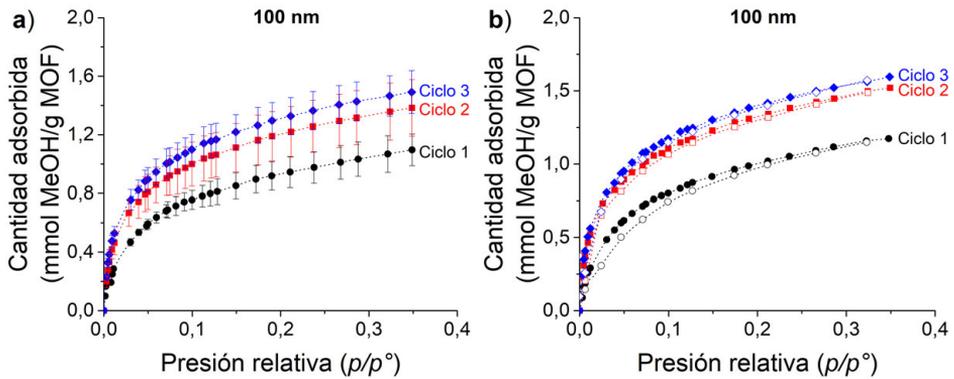
**Figura 5.58.** a) Isothermas de adsorción de MeOH a 25 °C obtenidas mediante un sistema basado en QCM para muestras *drop-cast* fabricadas a partir de suspensiones de partículas de MIL-96(Al) de 200 nm preparadas en condiciones óptimas en cloroformo. Los datos corresponden a los promedios de diferentes muestras para tres ciclos sucesivos de adsorción. Las correspondientes ramas de desorción se omiten a efectos de claridad. Las barras de error fueron determinadas a partir de la medida de, al menos, dos muestras diferentes y, en algunos casos, no son visibles debido al tamaño de los símbolos. b) Isothermas de adsorción-desorción de MeOH para una muestra *drop-cast* para tres ciclos sucesivos de adsorción. *Inset*: Comparación con la adsorción para el MOF en polvo determinada mediante un método volumétrico clásico (—★—). Los símbolos cerrados corresponden a la rama de adsorción y los símbolos abiertos a la desorción. Se emplearon vapores saturados de MeOH a 8 °C, que se diluyeron convenientemente con una corriente de He seco hasta la concentración deseada en la celda. Leyenda en ambas gráficas: Ciclo 1 (●), 2 (■) y 3 (◆).

La activación sigue siendo limitada en nuestro sistema QCM (*inset* de la **Figura 5.58b**), si se comparan los valores obtenidos para las muestras *drop-cast* con la capacidad de adsorción determinada para el material en polvo en un equipo volumétrico clásico (valores de 1,3 y 7,8 mmol/g a  $p/p^\circ \approx 0,33$ , respectivamente). Puede observarse que hay una gran variabilidad en el primer ciclo de adsorción, mejorando muy apreciablemente en los subsiguientes ciclos (**Figura 5.58a**). Este hecho sugiere una gran variabilidad en la activación de las muestras *drop-cast* en las condiciones de activación estudiadas, lo cual puede razonarse a partir del ordenamiento aleatorio de las muestras en el depósito, de manera que la estructura de distintas muestras es diferente y ello puede influir especialmente en la cantidad de disolvente ocluido que pueda quedar en las partículas. No obstante, la alta reproducibilidad observada en los ciclos 2 y 3 sugiere que la corriente de gas es capaz de arrastrar parte de las moléculas de cloroformo (y/o de otras especies) retenidas en los poros.

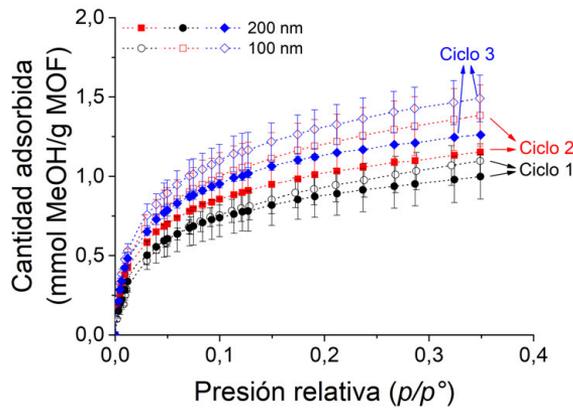
Para analizar la anterior hipótesis, se compararon las ramas de desorción obtenidas. Atendiendo a las ramas de desorción (**Figura 5.58b**), éstas quedan por debajo de la de adsorción en todos los casos, al contrario de lo observado para el material en polvo (*inset* **Figura 5.58b**). En la interpretación de estos resultados hay que tener en cuenta el distinto modo de operación de los dos equipos. Mientras que en nuestro sistema la desorción se realiza disminuyendo progresivamente la concentración de vapor en la corriente de He, en el equipo volumétrico se lleva a cabo sometiendo al sólido a un vacío creciente, que tiene como efecto una disminución de la cantidad de vapor en equilibrio en la celda de medida. Por tanto, estos resultados muestran que, en cada ciclo sucesivo de desorción en nuestro sistema, además de eliminarse gran parte del MeOH adsorbido, también se produce el arrastre de otras especies no eliminadas durante la activación de las muestras *drop-cast*.

Por otra parte, al igual que en el caso de los estudios de adsorción de CO<sub>2</sub>, resulta de interés analizar el efecto que puede introducir el tamaño de partícula en el comportamiento de los depósitos delgados. Para ello, se realizaron idénticos estudios a los presentados más arriba, empleando para ello partículas de 100 nm. Como puede observarse en la **Figura 5.59a**, en las partículas más pequeñas la dispersión aparece en todos los ciclos de adsorción, lo cual indica que la activación es peor que en el caso de las partículas grandes, llevando a una gran variabilidad en los valores de adsorción determinados. En este caso, también se observa la rama de desorción por debajo de la de adsorción (**Figura 5.59b**).

A pesar de la mayor variabilidad observada para los depósitos preparados con las partículas más pequeñas, comparando la adsorción de las muestras *drop-cast* fabricadas con ambos tamaños de partícula, puede observarse que, en términos absolutos, la de las partículas de 100 nm es superior en los tres ciclos (**Figura 5.60**). Aun así, ésta sigue siendo hasta 5 veces inferior a la del material en polvo, por lo que la activación continúa estando bastante limitada en nuestro sistema.

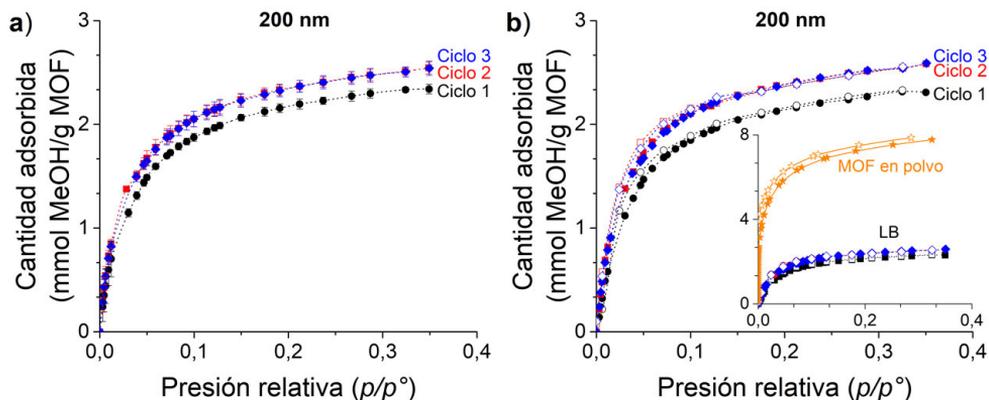


**Figura 5.59.** a) Isothermas de adsorción de MeOH a 25 °C obtenidas mediante un sistema basado en QCM para muestras *drop-cast* fabricadas a partir de suspensiones de partículas de MIL-96(Al) de 100 nm preparadas en condiciones óptimas en cloroformo. Los datos corresponden a los promedios de diferentes muestras para tres ciclos sucesivos de adsorción. Las correspondientes ramas de desorción se omiten a efectos de claridad. Las barras de error fueron determinadas a partir de la medida de, al menos, dos muestras diferentes y, en algunos casos, no son visibles debido al tamaño de los símbolos. b) Isothermas de adsorción-desorción de MeOH para una muestra *drop-cast* para tres ciclos sucesivos de adsorción. Los símbolos cerrados corresponden a la rama de adsorción y los símbolos abiertos representan el sentido de desorción. Se emplearon vapores saturados de MeOH a 8 °C, que se diluyeron convenientemente con una corriente de He seco hasta la concentración deseada en la celda. Leyenda en ambas gráficas: Ciclo 1 (●), 2 (■) y 3 (◆).



**Figura 5.60.** Isothermas de adsorción de MeOH a 25 °C obtenidas mediante un sistema basado en QCM para muestras *drop-cast* fabricadas a partir de suspensiones de partículas de MIL-96(Al) de 100 y 200 nm preparadas en condiciones óptimas en cloroformo. Se representan los promedios de diferentes muestras para tres ciclos sucesivos de adsorción: ciclo 1 (●,○), 2 (■,□) y 3 (◆,◇). Las correspondientes ramas de desorción se omiten a efectos de claridad. Los símbolos abiertos corresponden a la adsorción de las muestras de 100 nm y los símbolos cerrados a las partículas de 200 nm. Se emplearon vapores saturados de MeOH a 8 °C, que se diluyeron convenientemente con una corriente de He seco hasta la concentración deseada en la celda.

Una vez analizadas las muestras *drop-cast* de MIL-96(Al), se pasó a analizar las películas LB. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 5.61**.

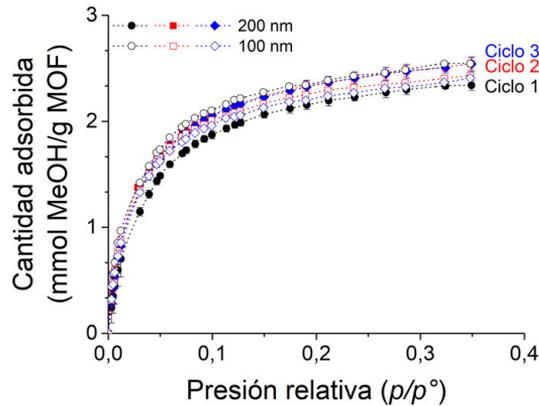


**Figura 5.61.** a) Isothermas de adsorción de MeOH a 25 °C obtenidas mediante un sistema basado en QCM para muestras LB fabricadas a partir de suspensiones de partículas de MIL-96(Al) de 200 nm preparadas en condiciones óptimas en cloroformo. Los datos corresponden a los promedios de diferentes muestras para tres ciclos sucesivos de adsorción. Las correspondientes ramas de desorción se omiten a efectos de claridad. Las barras de error fueron determinadas a partir de la medida de, al menos, dos muestras diferentes y, en algunos casos, no son visibles debido al tamaño de los símbolos. b) Isothermas de adsorción-desorción de MeOH para una muestra LB para tres ciclos sucesivos de adsorción. *Inset:* Comparación con la adsorción para el MOF en polvo determinada mediante un método volumétrico clásico (—★—). Los símbolos cerrados corresponden a la rama de adsorción y los símbolos abiertos representan el sentido de desorción. Se emplearon vapores saturados de MeOH a 8 °C, que se diluyeron convenientemente con una corriente de He seco hasta la concentración deseada en la celda. Leyenda en ambas gráficas: Ciclo 1 (●), 2 (■) y 3 (◆).

Interesantemente, en comparación con los depósitos *drop-cast*, puede observarse una mucha mejor reproducibilidad de las medidas, incluso en el primer ciclo, así como una muy pequeña diferencia entre las curvas correspondientes a los tres ciclos (**Figura 5.61a**). De nuevo, la mayor diferencia se presenta en el primer ciclo, indicando de nuevo el barrido hacia el exterior con vapor de agua durante el primer ciclo de especies ocluidas en los poros. Por otra parte, en este caso las ramas de desorción quedan situadas por encima de las de adsorción (**Figura 5.61b**). Asimismo, comparando los valores de adsorción con los determinados para el material en polvo (*inset* **Figura 5.61b**), puede concluirse que las muestras LB se activan mucho más eficientemente que los depósitos *drop-cast*, obteniéndose capacidades de adsorción de 2,6 y 1,3 mmol/g a  $p/p^\circ \approx 0,33$ , respectivamente. Estos resultados ponen de nuevo en relieve la importancia del ordenamiento de los depósitos y del tratamiento de la muestra para el proceso de activación.

Por otra parte, se caracterizó también la influencia del tamaño de las NPs en las películas LB en el proceso de adsorción de MeOH. Como se recoge en la **Figura 5.62**, la adsorción en ambos tamaños de partícula es muy similar, y con las NPs pequeñas también se logra una gran reproducibilidad y una muy pequeña diferencia entre los tres ciclos de adsorción. Estos resultados quedan en contraste con los mostrados para las muestras *drop-cast*, activadas de manera mucho menos eficiente y originando una mayor variabilidad entre diferentes muestras y entre los distintos ciclos. De este modo,

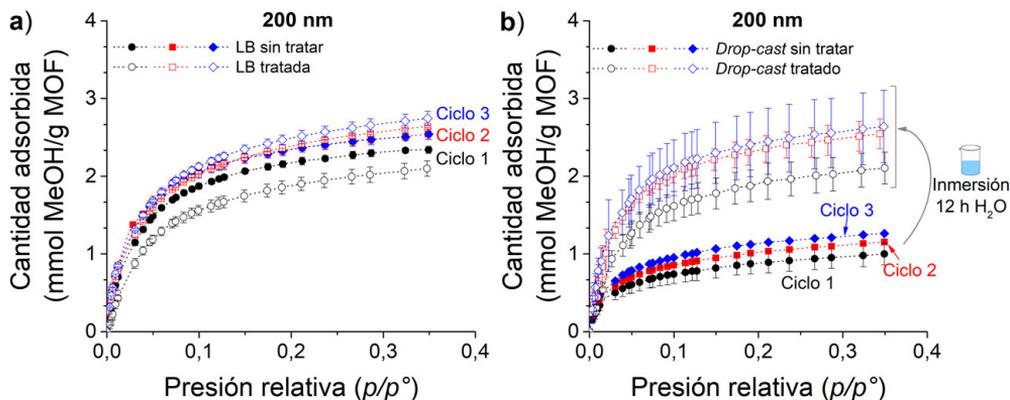
el razonamiento de estos resultados con las partículas pequeñas apunta, nuevamente, a que el proceso de activación por inmersión/contacto con el agua tiene lugar de manera más rápida en comparación con las partículas de 200 nm, de manera que ocurre durante el propio proceso de fabricación de la película en la superficie del agua.



**Figura 5.62.** Isotermas de adsorción de MeOH a 25 °C obtenidas mediante un sistema basado en QCM para muestras LB fabricadas a partir de suspensiones de partículas de MIL-96(Al) de 100 y 200 nm preparadas en condiciones óptimas en cloroformo. Se representan los promedios de diferentes muestras para tres ciclos sucesivos de adsorción: ciclo 1 (●,○), 2 (■,□) y 3 (◆,◇). Las correspondientes ramas de desorción se omiten a efectos de claridad. Los símbolos abiertos corresponden a la adsorción de las muestras de 100 nm y los símbolos cerrados a las partículas de 200 nm. Se emplearon vapores saturados de MeOH a 8 °C, que se diluyeron convenientemente con una corriente de He seco hasta la concentración deseada en la celda.

Finalmente, quiso analizarse el efecto de la activación por inmersión de las muestras LB y *drop-cast* de partículas de 200 nm. Como puede observarse en la **Figura 5.63a**, en el caso de las muestras LB, la mayor diferencia se produce en el primer ciclo. Este resultado puede razonarse por el hecho de que, a pesar de que la inmersión en agua tiene por efecto el intercambio-disolución de las especies ocluidas en el interior de los poros, ello también lleva a que moléculas de agua pasen hacia la red porosa, y es de esperar que agua y metanol compitan por los mismos sitios de adsorción. Por ello, durante el primer ciclo, se realiza un barrido de parte del agua retenida en el interior de los poros, de manera que la adsorción del segundo ciclo ya es idéntica con respecto a la muestra LB sin tratar.

Por otra parte, esta hipótesis se hace más patente al analizar los resultados para las muestras *drop-cast* sumergidas tras su preparación (**Figura 5.63b**). Es posible observar tanto una mayor variabilidad, como una mayor diferencia entre el primer y segundo ciclo de adsorción ya que, en este caso, también hay una limitación a la difusión por parte de la disposición desordenada del material en el depósito. A pesar de ello, en cómputo global, la adsorción resulta muy superior a la observada en las muestras *drop-cast* sin tratamiento, llegando a alcanzarse en el tercer ciclo valores promedio muy similares a los de las muestras LB tratadas y sin tratar.



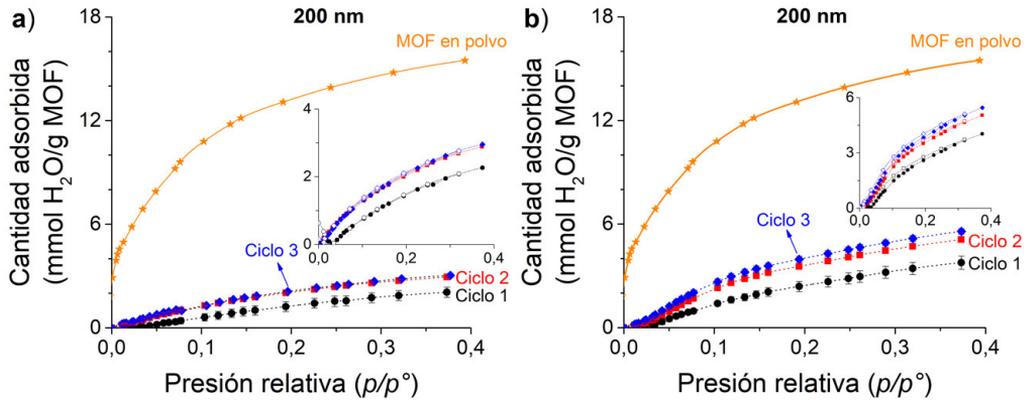
**Figura 5.63.** a) Isothermas de adsorción de MeOH a 25 °C obtenidas mediante un sistema basado en QCM para muestras LB fabricadas a partir de suspensiones de partículas de MIL-96(Al) de 200 nm preparadas en condiciones óptimas en cloroformo. Se representan los promedios de diferentes muestras para tres ciclos sucesivos de adsorción: ciclo 1 (●,○), 2 (■,□) y 3 (◆,◇). b) Isothermas de adsorción de MeOH obtenidas mediante un sistema basado en QCM para muestras *drop-cast* fabricadas a partir de suspensiones de partículas de MIL-96(Al) de 200 nm preparadas en condiciones óptimas en cloroformo. Se representan los promedios de diferentes muestras para tres ciclos sucesivos de adsorción: ciclo 1 (●,○), 2 (■,□) y 3 (◆,◇). Las correspondientes ramas de desorción se omiten a efectos de claridad. En ambos casos, los símbolos cerrados corresponden a la adsorción de las muestras sin tratar y los símbolos abiertos a muestras sumergidas durante 12 horas en agua. Asimismo, las barras de error fueron determinadas a partir de la medida de, al menos, dos muestras diferentes y, en algunos casos, no son visibles debido al tamaño de los símbolos. Se emplearon vapores saturados de MeOH a 8 °C, que se diluyeron convenientemente con una corriente de He seco hasta la concentración deseada en la celda.

En resumen, estos resultados soportan la hipótesis del proceso de intercambio-disolución y muestran que este fenómeno también puede transcurrir bajo una corriente continua de vapor de disolvente. Asimismo, se hace patente la gran influencia del ordenamiento de las NPs en los depósitos en la capacidad de adsorción.

### 4.3.3. Adsorción de H<sub>2</sub>O

En primer lugar, se caracterizó la adsorción sobre muestras *drop-cast* (Figura 5.64a), obteniéndose una gran variabilidad en los valores para el primer ciclo, que se veía mejorada notoriamente al pasar a sucesivos ciclos de adsorción. Asimismo, la adsorción se mantuvo prácticamente constante entre el segundo y tercer ciclo. Al igual que en el caso del MeOH, esto se debe al arrastre con vapor de agua de las especies retenidas en el interior de los poros, principalmente cloroformo, mostrando que es posible el proceso de intercambio-disolución también empleando vapor de agua. Por otra parte, los resultados obtenidos para las muestras LB (Figura 5.64b) mostraron una variabilidad ligeramente superior aunque este hecho es lógico, ya que se está determinando la adsorción de una especie que ya está presente en los poros de la

muestra antes de iniciar los ciclos de adsorción, puesto que no todo el agua adsorbida durante la fabricación de la película LB puede ser eliminada en nuestras condiciones de activación térmica.



**Figura 5.64.** a) Isothermas de adsorción de H<sub>2</sub>O a 25 °C obtenidas mediante un sistema basado en QCM para muestras *drop-cast* fabricadas a partir de suspensiones de partículas de MIL-96(Al) de 200 nm preparadas en condiciones óptimas en cloroformo. b) Isothermas de adsorción de H<sub>2</sub>O obtenidas mediante un sistema basado en QCM para muestras LB fabricadas a partir de suspensiones de partículas de MIL-96(Al) de 200 nm preparadas en condiciones óptimas en cloroformo. En ambos casos, se representan los promedios de diferentes muestras para tres ciclos sucesivos de adsorción: ciclo 1 (●), 2 (■) y 3 (◆). Las barras de error fueron determinadas a partir de la medida de al menos dos muestras diferentes y, en algunos casos, no son visibles debido al tamaño de los símbolos. A efectos comparativos, se incluye la adsorción para el MOF en polvo determinada mediante un método volumétrico clásico (—★—), así como sendos detalles mostrando las curvas de desorción de las muestras *drop-cast* y LB (símbolos abiertos). Se emplearon vapores saturados de H<sub>2</sub>O a 16 °C, que se diluyeron convenientemente con una corriente de He seco hasta la concentración deseada en la celda.

Este fenómeno se ve reflejado al analizar la relación entre la adsorción de la muestra LB y *drop-cast* a valores de  $p/p^\circ$  de, aproximadamente, 0,33 y compararla con los resultados obtenidos para la adsorción de MeOH. Las muestras *drop-cast*, en este caso, muestran una relación inferior a la observada en las pruebas con MeOH, presentando una adsorción aproximadamente 5 veces inferior (2,8 y 14,8 mmol/g para las muestras *drop-cast* y el MOF en polvo, respectivamente), lo que indica que la adsorción de H<sub>2</sub>O en estas muestras es bastante menos eficiente que la de MeOH bajo las condiciones de nuestro sistema. Por su parte, las muestras LB conducen a una capacidad de adsorción de 5,1 mmol/g  $p/p^\circ \approx 0,33$ , lo que supone un valor 3 veces menor al del polvo y, a su vez, comparativamente inferior a los estudios con MeOH, en los que esta relación era de aproximadamente 2. De este modo, estos resultados ponen en relieve tanto la presencia de moléculas de H<sub>2</sub>O preadsorbidas, como la menor capacidad de la corriente húmeda de arrastrar moléculas de cloroformo retenidas.

Estos resultados son muy interesantes ya que están en buen acuerdo con las observaciones inferidas a partir de los experimentos con vapores de MeOH, mostrando

la gran influencia del ordenamiento del material en la película en el proceso de adsorción, así como la activación más eficiente en el caso de un depósito delgado ordenado como son las películas LB.

Finalmente, en el **Capítulo 10** del **Bloque III** se pondrán en perspectiva los resultados obtenidos en estos experimentos empleando el sistema QCM con otro tipo de sensores basados en cambio de capacitancia, comparando las sensibilidades relativas.

## **5. Resumen y conclusiones**

Este capítulo aborda la caracterización de partículas de 100 y 200 nm de un MOF de Al, MIL-96(Al), caracterizado por una alta estabilidad química, térmica e hidrolítica. La tendencia a la agregación en suspensión hizo necesario el uso de sonicación directa por sonda, obteniéndose dispersiones estables con una baja polidispersidad. Bajo estas condiciones, el MOF forma películas densas y compactas en la interfase aire-agua, con un comportamiento muy similar, indistintamente del tamaño de la partícula. Dada la naturaleza porosa de las partículas, éstas retienen parte del disolvente en su estructura, el cual es capaz de participar en un proceso de intercambio-disolución sobre la superficie acuosa durante la formación de la película, como demuestra el uso de fluorescencia de rayos X con radiación de sincrotrón. El tamaño de las partículas influye en la escala de tiempos de este fenómeno.

La cristalinidad del material se mantiene inalterada durante todo el proceso de fabricación y transferencia de la película, y las partículas pueden ser depositadas de manera vertical y horizontal sobre sustratos de diferente naturaleza, incluyendo fibras, con un alto grado de recubrimiento.

Un profundo estudio de las propiedades de adsorción de CO<sub>2</sub> y vapores de H<sub>2</sub>O y MeOH para los depósitos mediante microbalanza de cristal de cuarzo, permite proponer un sencillo y económico protocolo de activación del material para eliminar parte de las especies retenidas, incluyendo el disolvente. Este procedimiento, que implica la inmersión de los depósitos en H<sub>2</sub>O, también permite regenerar el material, que sufre un proceso de envejecimiento por la formación de barreras superficiales cuando es expuesto al aire o almacenado por períodos largos, y podría ser generalizado a otro tipo de depósitos y MOF.

Los resultados aquí obtenidos demuestran la posibilidad de emplear películas LB como capas activas en sensores químicos, así como en el estudio de procesos de adsorción, empleando cantidades mínimas de material y siendo posible su reutilización en sucesivas determinaciones.

## 6. Referencias

- (1) Benito, J.; Fenero, M.; Sorribas, S.; Zornoza, B.; Msayib, K. J.; McKeown, N. B.; Téllez, C.; Coronas, J.; Gascón, I., Fabrication of Ultrathin Films Containing the Metal Organic Framework Fe-MIL-88B-NH<sub>2</sub> by the Langmuir–Blodgett Technique. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2015**, *470*, 161-170.
- (2) Benito, J.; Sorribas, S.; Lucas, I.; Coronas, J.; Gascon, I., Langmuir–Blodgett Films of the Metal–Organic Framework MIL-101(Cr): Preparation, Characterization, and CO<sub>2</sub> Adsorption Study Using a QCM-Based Setup. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8* (25), 16486-16492.
- (3) Navarro, M.; Benito, J.; Paseto, L.; Gascón, I.; Coronas, J.; Téllez, C., Thin-Film Nanocomposite Membrane with the Minimum Amount of MOF by the Langmuir–Schaefer Technique for Nanofiltration. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10* (1), 1278-1287.
- (4) Loiseau, T.; Lecroq, L.; Volkringer, C.; Marrot, J.; Férey, G.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Latroche, M., MIL-96, a Porous Aluminum Trimesate 3D Structure Constructed from a Hexagonal Network of 18-Membered Rings and Mu<sub>3</sub>-Oxo-Centered Trinuclear Units. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (31), 10223-10230.
- (5) Benoit, V.; Chanut, N.; Pillai, R. S.; Benzaqui, M.; Beurroies, I.; Devautour-Vinot, S.; Serre, C.; Steunou, N.; Maurin, G.; Llewellyn, P. L., A Promising Metal–Organic Framework (MOF), MIL-96(Al), for CO<sub>2</sub> Separation under Humid Conditions. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6* (5), 2081-2090.
- (6) Chanut, N.; Bourrelly, S.; Kuchta, B.; Serre, C.; Chang, J.-S.; Wright, P. A.; Llewellyn, P. L., Screening the Effect of Water Vapour on Gas Adsorption Performance: Application to CO<sub>2</sub> Capture from Flue Gas in Metal–Organic Frameworks. *ChemSusChem* **2017**, *10* (7), 1543-1553.
- (7) Benzaqui, M.; Pillai, R. S.; Sabetghadam, A.; Benoit, V.; Normand, P.; Marrot, J.; Menguy, N.; Montero, D.; Shepard, W.; Tissot, A.; Martineau-Corcoc, C.; Sicard, C.; Mihaylov, M.; Carn, F.; Beurroies, I.; Llewellyn, P. L.; De Weireld, G.; Hadjiivanov, K.; Gascon, J.; Kapteijn, F.; Maurin, G.; Steunou, N.; Serre, C., Revisiting the Aluminum Trimesate-Based MOF (MIL-96): From Structure Determination to the Processing of Mixed Matrix Membranes for CO<sub>2</sub> Capture. *Chemistry of Materials* **2017**, *29* (24), 10326-10338.
- (8) Heinke, L.; Gu, Z.; Wöll, C., The Surface Barrier Phenomenon at the Loading of Metal-Organic Frameworks. *Nature Communications* **2014**, *5* (1), 4562.
- (9) Chmelik, C.; Hibbe, F.; Tzoulaki, D.; Heinke, L.; Caro, J.; Li, J.; Kärger, J., Exploring the Nature of Surface Barriers on MOF Zn(tbip) by Applying IR Microscopy in High Temporal and Spatial Resolution. *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, *129* (3), 340-344.
- (10) Lippard, S. J., *Progress in Inorganic Chemistry, Volume 36*. Wiley: 1988.
- (11) Haouas, M.; Volkringer, C.; Loiseau, T.; Férey, G.; Taulelle, F., In Situ Nmr, Ex Situ XRD and SEM Study of the Hydrothermal Crystallization of Nanoporous Aluminum Trimesates MIL-96, MIL-100, and MIL-110. *Chemistry of Materials* **2012**, *24* (13), 2462-2471.
- (12) Khan, N. A.; Lee, J. S.; Jeon, J.; Jun, C.-H.; Jung, S. H., Phase-Selective Synthesis and Phase-Conversion of Porous Aluminum-Benzenetricarboxylates with Microwave Irradiation. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *152*, 235-239.
- (13) Sindoro, M.; Jee, A.-Y.; Granick, S., Shape-Selected Colloidal MOF Crystals for Aqueous Use. *Chemical Communications* **2013**, *49* (83), 9576-9578.
- (14) Apelblat, A.; Manzurolo, E.; Abo Balal, N., The Solubilities of Benzene Polycarboxylic Acids in Water. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2006**, *38* (5), 565-571.
- (15) Patterson, A. L., The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review* **1939**, *56* (10), 978-982.

- (16) Scherrer, P., Bestimmung Der Inneren Struktur Und Der Größe Von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen. In *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, Zsigmondy, R., Ed. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1912; pp 387-409.
- (17) Lu, T.-Q.; Ma, K.-R.; Zhao, C.; Gu, Y.-Y.; Su, H.-Q.; Li, R.-Q., Solvothermal Synthesis, Crystal Structure and Properties of a New Bisphosphonic-Trimesic Acid Adduct. *Journal of the Iranian Chemical Society* **2015**, *12* (7), 1183-1189.
- (18) Vakiti, R. K.; Garabato, B. D.; Schieber, N. P.; Rucks, M. J.; Cao, Y.; Webb, C.; Maddox, J. B.; Celestian, A.; Pan, W.-P.; Yan, B., Synthesis and Characterization of Two- and Three-Dimensional Calcium Coordination Polymers Built with Benzene-1,3,5-tricarboxylate and/or Pyrazine-2-carboxylate. *Crystal Growth & Design* **2012**, *12* (8), 3937-3943.
- (19) Cmarik, G. E.; Kim, M.; Cohen, S. M.; Walton, K. S., Tuning the Adsorption Properties of UiO-66 Via Ligand Functionalization. *Langmuir* **2012**, *28* (44), 15606-15613.
- (20) Chowdhury, P.; Mekala, S.; Dreisbach, F.; Gumma, S., Adsorption of CO, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on Cu-BTC and MIL-101 Metal Organic Frameworks: Effect of Open Metal Sites and Adsorbate Polarity. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *152*, 246-252.
- (21) Ge, X.; Ma, S., CO<sub>2</sub> Capture and Separation of Metal–Organic Frameworks. In *Materials for Carbon Capture*, pp 5-27.
- (22) Soubeyrand-Lenoir, E.; Vagner, C.; Yoon, J. W.; Bazin, P.; Ragon, F.; Hwang, Y. K.; Serre, C.; Chang, J.-S.; Llewellyn, P. L., How Water Fosters a Remarkable 5-fold Increase in Low-Pressure CO<sub>2</sub> Uptake within Mesoporous MIL-100(Fe). *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (24), 10174-10181.
- (23) Lee, J. S.; Jung, S. H., Vapor-Phase Adsorption of Alkylaromatics on Aluminum-Trimesate MIL-96: An Unusual Increase of Adsorption Capacity with Temperature. *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, *129* (1), 274-277.
- (24) Hirschfelder, J. O.; Curtiss, C. F.; Bird, R. B.; Wisconsin-Milwaukee, U. o.; Laboratory, U. o. W. T. C.; Laboratory, U. o. W. N. R., *The Molecular Theory of Gases and Liquids*. Wiley: 1954.
- (25) Flynn, L. W.; Thodos, G., Lennard-Jones Force Constants from Viscosity Data: Their Relationship to Critical Properties. *AIChE Journal* **1962**, *8* (3), 362-365.
- (26) Szekeres, M.; Kamalin, O.; Schoonheydt, R. A.; Wostyn, K.; Clays, K.; Persoons, A.; Dékány, I., Ordering and Optical Properties of Monolayers and Multilayers of Silica Spheres Deposited by the Langmuir–Blodgett Method. *Journal of Materials Chemistry* **2002**, *12* (11), 3268-3274.
- (27) Gericke, A.; Simon-Kutscher, J.; Huehnerfuss, H., Influence of the Spreading Solvent on the Properties of Monolayers at the Air/Water Interface. *Langmuir* **1993**, *9* (8), 2119-2127.
- (28) Miguel Santos, H.; Lodeiro, C.; Capelo-Martínez, J.-L., The Power of Ultrasound. In *Ultrasound in Chemistry*, 2008; pp 1-16.
- (29) Thompson, J. A.; Chapman, K. W.; Koros, W. J.; Jones, C. W.; Nair, S., Sonication-Induced Ostwald Ripening of ZIF-8 Nanoparticles and Formation of ZIF-8/Polymer Composite Membranes. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *158*, 292-299.
- (30) Ma, J.; Kalenak, A. P.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J., Rapid Guest Exchange and Ultra-Low Surface Tension Solvents Optimize Metal–Organic Framework Activation. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56* (46), 14618-14621.
- (31) Fontaine, P.; Ciatto, G.; Aubert, N.; Goldmann, M., Soft Interfaces and Resonant Investigation on Undulator Source: A Surface X-Ray Scattering Beamline to Study Organic Molecular Films at the Soleil Synchrotron. *Science of Advanced Materials* **2014**, *6* (11), 2312-2316.
- (32) Boublík, T.; Fried, V.; Hála, E., *The Vapour Pressures of Pure Substances : Selected Values of the Temperature Dependence of the Vapour Pressures of Some Pure Substances in the Normal and Low Pressure Region*. Elsevier : Distributors for the United States and Canada : Elsevier Science Pub. Co.: Amsterdam; New York, 1984.

- (33) Mackay, D.; Bobra, A.; Shiu, W. Y.; Yalkowsky, S. H., Relationships between Aqueous Solubility and Octanol-Water Partition Coefficients. *Chemosphere* **1980**, *9* (11), 701-711.
- (34) Férey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surblé, S.; Margiolaki, I., A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area. *Science* **2005**, *309* (5743), 2040.
- (35) Kohlrausch, R., Theorie Des Elektrischen Rückstandes in Der Leidener Flasche. *Annalen der Physik* **1854**, *167* (2), 179-214.
- (36) Williams, G.; Watts, D. C., Non-Symmetrical Dielectric Relaxation Behaviour Arising from a Simple Empirical Decay Function. *Transactions of the Faraday Society* **1970**, *66* (0), 80-85.
- (37) Andrés, M. A.; Benzaqui, M.; Serre, C.; Steunou, N.; Gascón, I., Fabrication of Ultrathin MIL-96(Al) Films and Study of CO<sub>2</sub> Adsorption/Desorption Processes Using Quartz Crystal Microbalance. *Journal of Colloid and Interface Science* **2018**, *519*, 88-96.
- (38) Builes, S.; Sandler, S. I.; Xiong, R., Isothermic Heats of Gas and Liquid Adsorption. *Langmuir* **2013**, *29* (33), 10416-10422.
- (39) Rouquerol, J.; Baron, G. V.; Denoyel, R.; Giesche, H.; Groen, J.; Klobes, P.; Levitz, P.; Neimark, A. V.; Rigby, S.; Skudas, R.; Sing, K.; Thommes, M.; Unger, K., The Characterization of Macroporous Solids: An Overview of the Methodology. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *154*, 2-6.
- (40) Maes, M.; Alaerts, L.; Vermoortele, F.; Ameloot, R.; Couck, S.; Finsy, V.; Denayer, J. F. M.; De Vos, D. E., Separation of C5-Hydrocarbons on Microporous Materials: Complementary Performance of MOFs and Zeolites. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (7), 2284-2292.
- (41) Catlow, R.; Sokol, A.; Walsh, A., Computational Approaches to Energy Materials. Wiley: 2013; p 205.
- (42) Gonzalez-Martinez, G. A.; Zarate, J. A.; Martinez, A.; Sanchez-Gonzalez, E.; Alvarez, J. R.; Lima, E.; Gonzalez-Zamora, E.; Ibarra, I. A., Confinement of Alcohols to Enhance CO<sub>2</sub> Capture in Mil-53(Al). *RSC Advances* **2017**, *7* (40), 24833-24840.
- (43) Yalkowsky, S. H.; He, Y.; Jain, P., *Handbook of Aqueous Solubility Data*. CRC Press: 2016.
- (44) Kärger, J.; Ruthven, D. M.; Theodorou, D. N., *Diffusion in Nanoporous Materials*. John Wiley & Sons: 2012.
- (45) Heinke, L.; Wöll, C., Surface-Mounted Metal–Organic Frameworks: Crystalline and Porous Molecular Assemblies for Fundamental Insights and Advanced Applications. *Advanced Materials* **2019**, *31* (26), 1806324.
- (46) Heinke, L.; Tu, M.; Wannapaiboon, S.; Fischer, R. A.; Wöll, C., Surface-Mounted Metal-Organic Frameworks for Applications in Sensing and Separation. *Microporous and Mesoporous Materials* **2015**, *216*, 200-215.
- (47) Tanaka, S.; Fujita, K.; Miyake, Y.; Miyamoto, M.; Hasegawa, Y.; Makino, T.; Van der Perre, S.; Cousin Saint Remi, J.; Van Assche, T.; Baron, G. V.; Denayer, J. F. M., Adsorption and Diffusion Phenomena in Crystal Size Engineered ZIF-8 MOF. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119* (51), 28430-28439.
- (48) Feng, S.; Farha, F.; Li, Q.; Wan, Y.; Xu, Y.; Zhang, T.; Ning, H., Review on Smart Gas Sensing Technology. *Sensors* **2019**, *19* (17), 3760.
- (49) Qiu, M.; Chen, C.; Li, W., Rapid Controllable Synthesis of Al-MIL-96 and Its Adsorption of Nitrogenous VOCs. *Catalysis Today* **2015**, *258*, 132-138.
- (50) Zhang, K.; Lively, R. P.; Zhang, C.; Koros, W. J.; Chance, R. R., Investigating the Intrinsic Ethanol/Water Separation Capability of ZIF-8: An Adsorption and Diffusion Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117* (14), 7214-7225.

- (51) Zhang, K.; Lively, R. P.; Dose, M. E.; Brown, A. J.; Zhang, C.; Chung, J.; Nair, S.; Koros, W. J.; Chance, R. R., Alcohol and Water Adsorption in Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Chemical Communications* **2013**, 49 (31), 3245-3247.
- (52) McEwen, J.; Hayman, J.-D.; Ozgur Yazaydin, A., A Comparative Study of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> Adsorption in ZIF-8, Zeolite-13X and BPL Activated Carbon. *Chemical Physics* **2013**, 412, 72-76.
- (53) Gee, J. A.; Chung, J.; Nair, S.; Sholl, D. S., Adsorption and Diffusion of Small Alcohols in Zeolitic Imidazolate Frameworks ZIF-8 and ZIF-90. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, 117 (6), 3169-3176.
- (54) Vaughan, S. R.; Speller, N. C.; Chhotaray, P.; McCarter, K. S.; Siraj, N.; Pérez, R. L.; Li, Y.; Warner, I. M., Class Specific Discrimination of Volatile Organic Compounds Using a Quartz Crystal Microbalance Based Multisensor Array. *Talanta* **2018**, 188, 423-428.
- (55) BELQCM. <http://www.creaparticlescience.com.au/gas-adsorption/vapour-adsorption/belqcm/>.  
Fecha de acceso: 15/05/2020.





## **Bloque II**

Películas delgadas de  
poliedros metal-orgánicos  
(MOP)



## **Índice Capítulo 6. Introducción al Bloque II**

1. Metal-Organic Polyhedra (MOP): historia y aplicaciones .....	257
2. Síntesis: limitaciones y preparación de superestructuras .....	261
3. Tecnología de membranas.....	265
4. Referencias.....	268



## 1. Metal-Organic Polyhedra (MOP): historia y aplicaciones

La palabra poliedro deriva del griego *polys* (muchas) y *edra* (base o cara), por lo que hace referencia a una figura geométrica tridimensional compuesta por múltiples caras (necesariamente polígonos) que en su unión definen aristas (contacto entre dos caras) y vértices (contacto entre tres o más caras). Multitud de poliedros pueden ser generados combinando diferentes tipos de geometrías. En los compuestos químicos, especialmente en las especies de coordinación, los grupos de átomos pueden ser adscritos, generalmente, a vértices de poliedros definiendo una geometría molecular en el espacio (a excepción de aquellas estructuras planas o lineales). Esta distribución espacial está gobernada por la teoría de repulsión de los pares de electrones de valencia (VSEPR, del inglés *Valence Shell Electron Pair Repulsion*). No obstante, no todos los compuestos químicos dan lugar a poliedros y, en ocasiones, se generan grupos de poliedros. De este modo, las especies químicas por naturaleza tienden a ordenarse generando cuerpos poliédricos o agrupaciones de poliedros.

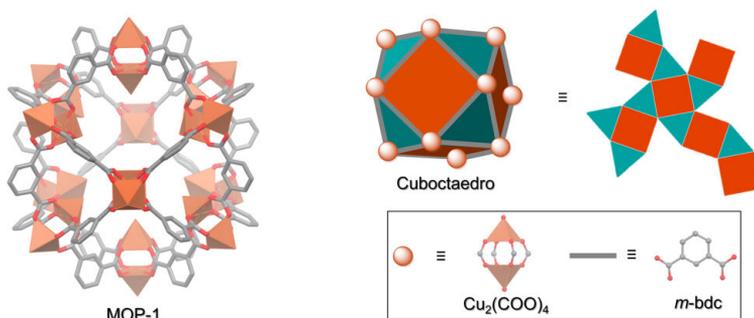
Los *Metal-Organic Polyhedra* (MOP) o poliedros metal-orgánicos son estructuras moleculares discretas (0D), a diferencia de los MOF formados por redes infinitas, donde las unidades moleculares que los forman pueden ser adscritas a un poliedro. Estos materiales poseen una porosidad permanente definida por una cavidad nanométrica en su interior, cuyo acceso viene determinado por las ventanas del poliedro<sup>1</sup>. Al igual que en el caso de los MOF, su ensamblaje se produce por la unión de iones o clústeres metálicos mediante ligandos orgánicos a través de enlaces de coordinación, y su construcción puede ser descrita también a partir de la aproximación SBU. El origen de estas cajas moleculares se remonta a los años 60 y 70, con el descubrimiento de los éteres corona\* por Pedersen<sup>2</sup>, y de los criptandos y esferandos<sup>†</sup> por Lehn<sup>3</sup> y Cram<sup>4</sup>, respectivamente. Estos compuestos orgánicos eran capaces de encapsular iones en su interior y permitieron tener un mayor conocimiento sobre la química supramolecular, razón por la que estos tres autores, considerados padres de la misma, recibieron el premio Nobel de Química en 1987.

El término *Metal-Organic Polyhedra* fue acuñado por primera vez en 2001 por Yaghi *et al.*<sup>5</sup>, aunque la estructura por ellos descrita fue también descubierta a la par por Zaworotko y colaboradores<sup>6</sup>, los cuales los denominaron nanobolas. El compuesto descrito por Yaghi, MOP-1, consistía en 12 unidades de acetato de cobre (II) tipo *paddle-wheel*,  $\text{Cu}_2(\text{CO}_2)_4$ , que se puede considerar como SBU de la molécula, conectadas a través de 24 ligandos benceno-1,3-dicarboxilato (**Figura 6.1**), definiendo el cuboetaedro  $\text{Cu}_{24}(\text{CO}_2)_{48}(m\text{-bdc})_{24}$ , donde las SBU son los vértices y los ligandos *m*-

\* Los éteres corona son estructuras cíclicas más o menos planas consistentes en unidades repetitivas éter conectadas entre sí y que pueden acomodar en su interior un ion metálico, con distinta afinidad a diferentes metales. Los compuestos más simples están formados por la repetición de cadenas  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ .

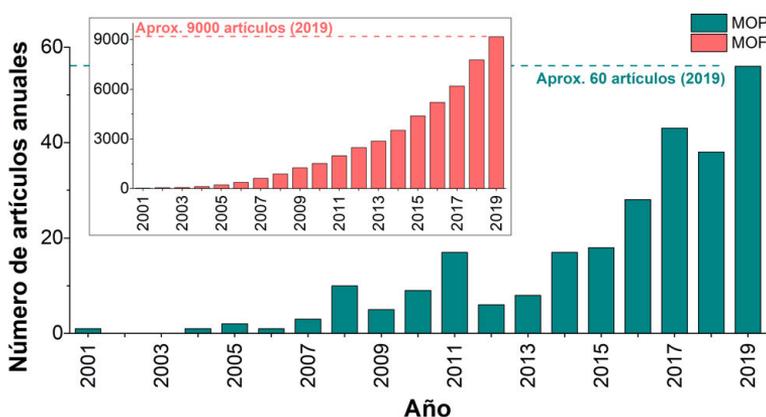
† Estas dos especies se asemejan en estructura a los éteres corona pero pueden estar dotadas de cadenas laterales (criptandos) o anillos no planos (esferandos) que les otorgan una estructura en 3D capaz de envolver completamente al ion metálico acomodado en su interior.

bdc las aristas. Este poliedro, obtenido por el truncamiento de los vértices de un cubo, se puede descomponer en 8 caras triangulares y 6 cuadradas (ver detalle **Figura 6.1**).



**Figura 6.1.** Detalle de la estructura del compuesto MOP-1, con geometría de cuboctaedro, donde los vértices quedan definidos por las SBU de  $\text{Cu}_2(\text{COO})_4$  y las aristas por los ligandos  $m\text{-bdc}$ , con un total de 8 caras triangulares y 6 caras cuadradas. Código de colores: Cu (poliedros marrones), O (rojo), C (gris). A efectos de claridad, se omiten los átomos de hidrógeno.

Los primeros ejemplos de cajas moleculares poliédricas formadas por centros metálicos simples y ligandos orgánicos ( $\text{M}_x\text{L}_y$ , donde M y L representan al metal y ligando, respectivamente) se remontan a 1995, cuando Fujita y colaboradores reportaron diferentes estructuras basadas en Pd(II) y ligandos tipo bipyridina<sup>7</sup>, siendo capaces de construir tetraedros, octaedros e incluso icosidodecaedros (20 caras triangulares y 12 pentagonales), entre otras formas, en función de la estructura del ligando. Desde entonces y con la descripción del primer MOP por Yaghi en 2001, ha habido un creciente interés en el estudio de este tipo de compuestos, como se refleja en el número de publicaciones anuales hasta la actualidad (**Figura 6.2**), aunque es un campo todavía poco explorado en comparación con los MOF en cuanto a propiedades y aplicaciones. En estos últimos 20 años se han publicado numerosas revisiones sobre el tema por diferentes autores como Fujita<sup>8-12</sup>, Yaghi<sup>13</sup>, Atwood<sup>14-15</sup> y Nitschke<sup>16-20</sup>.



**Figura 6.2.** Número de artículos publicados por año conteniendo los términos *Metal-Organic Polyhedra* o *Metal-Organic Cage* en el título o entre las palabras clave, durante el período de 2001 a 2019. A efectos comparativos, se incluye un *inset* con el número de publicaciones conteniendo el término *Metal-Organic Framework* en el título o entre las palabras clave, durante el mismo período de tiempo. Datos obtenidos de la *Web of Science* (fecha de consulta: 15 de mayo de 2020).

Una de las posibles razones para el menor desarrollo de los MOP en lo que a aplicaciones se refiere es que requieren un diseño cuidadoso, ya que la ausencia de interacciones supramoleculares fuertes entre las diferentes cajas o moléculas individuales provoca, en muchas ocasiones, que tras la activación se produzca un colapso de las mismas o la modificación del empaquetamiento con el consecuente bloqueo de las ventanas de acceso a la cavidad interna. Asimismo, la labilidad de los enlaces metal-ligando suele ser también un problema que frena la aplicación de estos materiales. A pesar de ello, hay numerosas estrategias desarrolladas para salvar estos problemas, las cuales se presentarán más en detalle en la **Sección 2** de este capítulo.

El gran atractivo de los MOP es que, gracias a su naturaleza molecular, son más fácilmente procesables en disolución, en comparación con otros compuestos porosos como MOF, COF y POP (*Covalent Organic Frameworks* y *Porous Organic Polymers*, de sus acrónimos en inglés, respectivamente), lo que facilita enormemente la fabricación de películas delgadas. Cabe destacar también la existencia de cajas moleculares orgánicas con porosidad intrínseca<sup>21-23</sup>, la cual nace de formas poco comunes de las moléculas (p. ej.: estrellas<sup>24</sup>) así como interacciones direccionales<sup>25</sup>. Asimismo, en los últimos años se ha descubierto la existencia de cajas porosas en estado líquido (líquidos porosos)<sup>26</sup>. En este caso, los estudios disponibles hasta 2019 se limitaban a la captura y almacenamiento de gases, principalmente CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub><sup>27</sup>, pero recientemente Nitschke y colaboradores han demostrado la síntesis de líquidos porosos capaces de capturar diferentes clorofluorocarbonos de efecto invernadero, así como especies no gaseosas como butanol y propanol<sup>28</sup>.

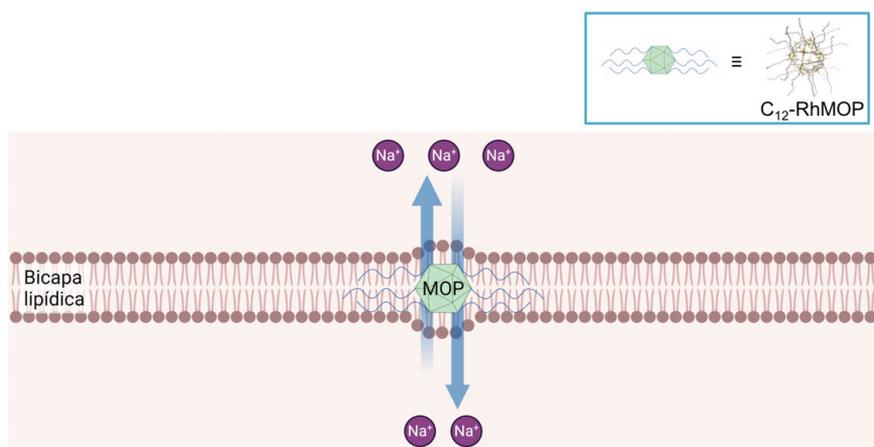
Entre las diferentes técnicas de procesamiento en disolución para los MOP, en este bloque se describirá el empleo del método LB, especialmente atractivo para la deposición de mono- y multicapas de moléculas. Finalmente, cabe destacar que otras ventajas que presentan los MOP, además de su procesabilidad en disolución, son una gran modulabilidad en las diferentes propiedades físicas (determinadas por las propiedades intrínsecas de los componentes de la caja) y la posibilidad de controlar de manera precisa el tamaño de la cavidad interna, así como una alta versatilidad química gracias a su naturaleza modular, al igual que los MOF.

## Aplicaciones

La existencia de una cavidad interna de tamaño nanométrico permite confinar en el interior diferentes especies. Esto puede ser aprovechado en aplicaciones de captura y separación de gases<sup>29-30</sup>, sensores químicos<sup>31-32</sup> y aplicaciones medioambientales (p. ej.: eliminación de contaminantes<sup>33-34</sup>), donde es posible modular tanto el tamaño interno como las ventanas de acceso a la cavidad, lo que permite discriminar los analitos por tamaño además de por su afinidad química. Por otra parte, dado el pequeño tamaño del interior de los MOP, es también posible aprovechar los

mismos como micro-reactores<sup>12</sup> o en catálisis<sup>35-36</sup>, ya que se asegura una cierta proximidad entre los reactivos. Asimismo, la posibilidad de dotar al material de una estructura tipo *core-shell* con carácter anfífilo y su pequeño tamaño, permite también el empleo de estos materiales en liberación controlada de fármacos y para simular estructuras biológicas como, por ejemplo, canales de transporte iónico<sup>37-38</sup> (**Figura 6.3**).

Los anteriores son sólo unos pocos ejemplos de las innumerables aplicaciones de los MOP<sup>35, 39-41</sup>. Otro uso interesante de estas unidades es como entidades básicas para la construcción de superestructuras como, por ejemplo, MOF y polímeros o geles. Las moléculas individuales de MOP actúan como unidades repetitivas y presentan estructuras únicas y una mayor conectividad en comparación a las tradicionales SBU. Esta interesante aplicación se describe con más detalle en la **Sección 2** de este capítulo.



**Figura 6.3.** Ilustración de un MOP (C<sub>12</sub>-RhMOP) integrado en una bicapa lipídica, gracias a su funcionalización alquílica externa, actuando a modo de canal iónico sintético<sup>37</sup>.

En esta Tesis Doctoral se va a explorar la aplicación de estos depósitos como recubrimientos y para la preparación de membranas soportadas con aplicación en separación de gases. El diminuto espesor de los recubrimientos (idealmente tan pequeño como una monocapa de moléculas), posibilita su integración sin alterar las propiedades ópticas de los sustratos. Por otra parte, la posibilidad de controlar de manera precisa el espesor de las películas mediante el número de monocapas transferidas, permite modular con precisión la relación permeabilidad/selectividad en procesos de separación de gases. En la **Sección 3** de este capítulo se describirá más en detalle la tecnología de membranas y su importancia. Asimismo, también se va a estudiar la preparación de películas LB sobre discos de cuarzo y electrodos interdigitados de cara a un futuro estudio de estos materiales como sensores químicos, donde el ordenamiento y carácter ultradelgado de los recubrimientos eliminan o minimizan las limitaciones a la difusión.

## 2. Síntesis: limitaciones y preparación de superestructuras

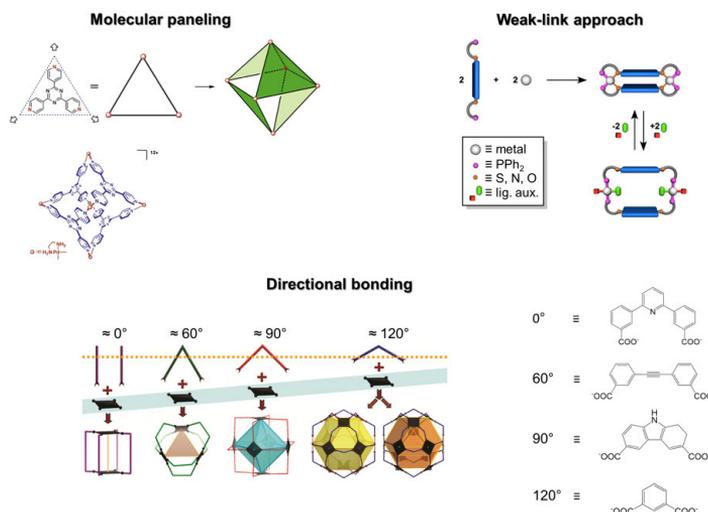
La síntesis de estos materiales se suele llevar a cabo a temperatura ambiente o bien en condiciones solvotermales. Sin embargo, la estabilidad térmica, química e hidrolítica de las estructuras resultantes es uno de los mayores limitantes en la práctica. Generalmente se emplean ligandos *N*- u *O*-dadores como, por ejemplo, piridina y carboxilatos. Los ligandos *N*-dadores suelen presentar una alta estabilidad hidrolítica pero, en algunos casos, implican el uso de metales con un alto coste económico como, por ejemplo, paladio, rodio y platino. Estos metales suelen emplearse, a pesar de que suponen un mayor coste, porque son poco lábiles y favorecen el producto termodinámico. Por otra parte, los ligandos *O*-dadores muestran, en algunas ocasiones, una estabilidad hidrolítica limitada por la labilidad del enlace con determinados metales (p. ej.: los enlaces con Cu(II) son menos estables en comparación a unidades Rh(II) o Zr(IV)) y suelen conducir a la apertura o destrucción de los MOP tras la activación.

La estructura de los MOP se puede razonar, de manera general, aplicando la aproximación SBU. El mayor tamaño de las unidades SBU respecto a estructuras con un único nodo metálico es responsable de una mayor área superficial y volumen total de poro, aunque también entran en juego la longitud del ligando y su disposición espacial. Asimismo, la presencia de múltiples sitios de coordinación en los ligandos orgánicos produce una unión más robusta. Finalmente, el hecho de que el entorno de coordinación del metal queda fijado en la SBU, permite la construcción de entornos con una geometría controlada, al igual que en el caso de los MOF.

Por otra parte, la preparación de estos compuestos altamente direccionales hace uso de numerosas estrategias de diseño como, por ejemplo, *weak-link approach*<sup>42</sup> (inicialmente se emplean ligandos bidentados con sitios lábiles que ayudan al ensamblado de la estructura y, posteriormente, se desplazan parcialmente con otras unidades con interacción más fuerte, manteniéndose el esqueleto básico de enlaces metal-ligando) o *molecular paneling*<sup>43</sup> (familias de ligandos planares con múltiples puntos de anclaje, los cuales definen las ventanas del poliedro con una geometría bien definida). En el caso de no emplear estas estrategias, se puede hablar simplemente de *directional bonding approach*<sup>44</sup>, que únicamente tiene en cuenta la cantidad estequiométrica necesaria de ligando, así como su orientación angular, las cuales definen la geometría final del clúster. Estas dos consideraciones también se tienen en cuenta de manera general en cualquier estrategia de diseño. Estas tres aproximaciones se resumen de manera esquemática en la **Figura 6.4**.

De cara a mejorar la estabilidad hidrolítica y solubilidad de los compuestos en diferentes disolventes, así como disminuir la agregación de las moléculas de MOP, hay

una serie de estrategias ampliamente descritas en la literatura, que se reseñan de manera breve a continuación en esta sección.



**Figura 6.4.** Ilustración de las aproximaciones *molecular paneling*, *weak-link approach* y *directional bonding* para la preparación de MOP altamente direccionales. Figuras adaptadas de las referencias (42), (43) y (44).

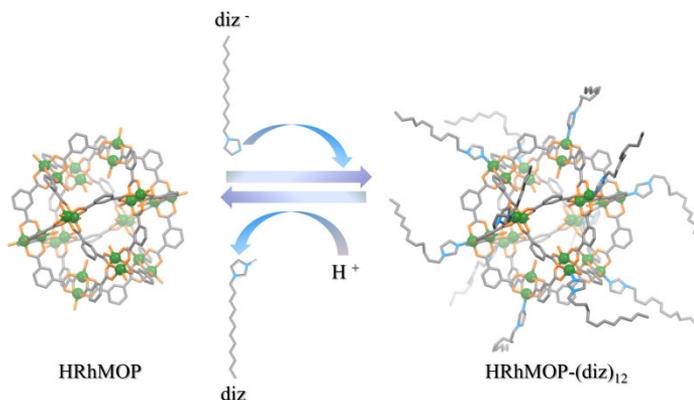
### Estabilidad hidrolítica y solubilización en disolventes

Una de las opciones más inmediatas y lógicas para superar esta limitación consiste en incrementar la fortaleza del enlace metal-ligando, para lo cual se pueden utilizar ligandos con una mayor capacidad complejante (p. ej.: ligandos carboxilato cargados<sup>45</sup>) o bien emplear metales con una mayor valencia o densidad de carga (p. ej.: Zr(IV), Ti(IV)). Por ejemplo, la robustez de los enlaces Zr-carboxilato se justifica a partir de la teoría HSAB de Pearson<sup>46</sup> (del inglés, *Hard-Soft Acid-Base*), donde los iones  $Zr^{4+}$  son ácidos de Lewis fuertes y los ligandos carboxilato son bases de Lewis fuertes. También es posible modificar el entorno de coordinación del metal dando lugar a estructuras más estables y robustas, como es el caso de las unidades dinucleares tipo *paddle-wheel* Rh(II)-Rh(II), con una mucha mayor estabilidad que los análogos de Cu(II). Este es el caso de uno de los MOP estudiados en este bloque, el compuesto  $C_{12}$ -RhMOP<sup>47</sup>, análogo al MOP de Cu(II) MOP-18<sup>1</sup>, y que es estable en disolución acuosa<sup>48</sup>. Asimismo, en este último caso, la mayor rigidez de las unidades Rh(II)-Rh(II) conduce a una mejorada estabilidad térmica y química de la estructura. En este punto, cabe destacar el reciente artículo de revisión de Zhao y Yan sobre MOP basados en estos dímeros de Rh(II)<sup>49</sup>.

Otra de las alternativas más utilizadas pasa por el uso de funcionalizaciones en el exterior de la caja, que permiten proteger las unidades metal-ligando del interior de las moléculas de agua, y también pueden posibilitar la solubilización de MOP

insolubles en diferentes disolventes orgánicos o en agua. Esta funcionalización puede llevarse a cabo de manera post-sintética o bien emplearse ligandos que incorporan ya de partida los grupos que actuarán como núcleo protector.

En el primer caso, por ejemplo, se puede acudir a la *química click* para incorporar unidades de polietilenglicol (PEG) que, además de proteger a los centros metálicos frente a la hidrólisis, incrementan la solubilidad en agua de las cajas moleculares<sup>50</sup>. También es posible aprovechar en ciertas estructuras los sitios metálicos coordinativamente insaturados, como es el caso de las unidades *paddle-wheel* de Rh(II)-Rh(II), para introducir ligandos de manera post-sintética mediante química de coordinación<sup>51</sup>. Los sitios axiales, generalmente, están ocupados por moléculas de disolvente coordinadas, pero éstas pueden ser desplazadas por otros ligandos con mayor afinidad. Este es el caso del compuesto HRhMOP-(diz)<sub>12</sub>, que se estudiará también en este bloque, el cual proviene del cuboctaedro arquetípico HRhMOP ([Rh<sub>2</sub>(*m*-bdc)<sub>2</sub>]<sub>12</sub>) que resulta insoluble en gran parte de los disolventes orgánicos más utilizados. En el HRhMOP-(diz)<sub>12</sub>, los grupos 1-dodecilimidazol (diz) unidos coordinativamente en la posición axial más externa de cada unidad Rh(II)-Rh(II), dotan a la estructura de solubilidad en diferentes disolventes como, por ejemplo, cloroformo, tolueno, diclorometano y THF. Además, estos grupos dodecilalquilo unidos por química de coordinación, pueden ser eliminados fácilmente por protonación de la unidad imidazol, de manera que la unión es reversible (**Figura 6.5**). Esta estrategia, por ejemplo, podría emplearse para permitir la modificación post-sintética en el esqueleto de MOP insolubles. La coordinación de los ligandos solubilizaría los poliedros y, una vez llevada a cabo la reacción de modificación post-sintética, los ligandos unidos reversiblemente podrían ser eliminados. Finalmente, esta misma funcionalización alquílica puede ser incluida de partida en el esqueleto del MOP empleando para ello ligandos 5-dodeciloxibenceno-1,3-dicarboxilato en lugar de benceno-1,3-dicarboxilato, como en el C<sub>12</sub>-RhMOP<sup>47</sup>, que también se caracterizará en esta Tesis.



**Figura 6.5.** Detalle del proceso de coordinación reversible de 12 ligandos 1-dodecilimidazol a los sitios axiales externos de las unidades Rh(II)-Rh(II) del compuesto HRhMOP. Código de colores: Rh (verde), C (gris), N (azul), O (naranja). A efectos de claridad, se omiten los átomos de hidrógeno.

### **Disminución de la agregación**

La ausencia de interacciones fuertes entre las diferentes cajas individuales provoca que algunos de estos compuestos puedan modificar su empaquetamiento o llegar a colapsar o abrirse tras la eliminación de las moléculas atrapadas en su interior (activación), especialmente en aquellos basados en unidades Cu(II)-Cu(II) que, como ya se ha indicado anteriormente, son menos rígidas y estables que las análogas de Rh(II). Esto lleva a que los sitios activos y ventanas de acceso queden parcialmente bloqueadas por las cajas vecinas, llevando a una considerable disminución de la capacidad de adsorción. Una de las maneras de solventar este problema pasa por la dispersión de las moléculas de MOP en el interior de una matriz porosa diseñada de tal modo que las cajas estén dispersas de manera homogénea (grandes cajas en la red polimérica) y confinadas en las cavidades (aperturas pequeñas para evitar que las moléculas de MOP puedan migrar en la red). A modo de ejemplo, Zhou y colaboradores dispersaron diferentes MOP de Cu en el interior de partículas de sílice mesoporosa (SBA-15) y emplearon este sistema para adsorción de H<sub>2</sub><sup>52</sup>, mostrando una mayor capacidad de adsorción y estabilidad térmica en comparación al material convencional en polvo, como consecuencia del confinamiento de las moléculas de MOP.

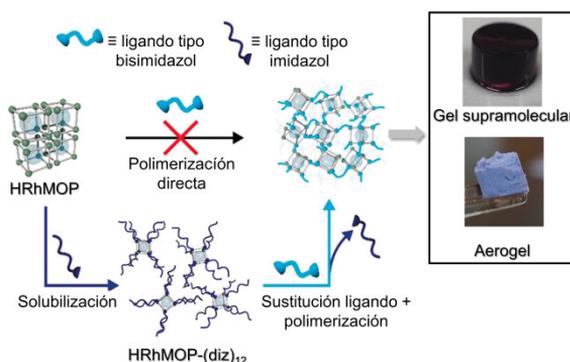
Otra alternativa empleada es la preparación de redes extendidas, por la asociación de moléculas individuales de MOP mediante enlaces covalentes, es decir, compuestos tipo MOF. La separación de las mismas mediante enlaces robustos previene la agregación y las unidades individuales de MOP conservan su integridad estructural tras la activación. Esta estrategia se comenta en el siguiente apartado más en detalle.

### **Creación de superestructuras: MOF y polímeros**

La creación de estructuras extendidas a partir de cajas individuales, conocida como aproximación SBB (del inglés, *Supramolecular Building Block*), además de prevenir la agregación de las moléculas de MOP, también permite preparar arquitecturas únicas<sup>53-54</sup>. Esto es posible gracias al preciso diseño supramolecular de los MOP y una conectividad generalmente superior a la que se puede lograr con la aproximación SBU en los MOF. Esta estrategia se puede emplear para construir MOF con una alta conectividad en las SBB individuales, lo cual no es fácil de conseguir de manera directa<sup>45</sup>. Al igual que en la aproximación SBU, esto permite un preciso control de los tamaños de poro y ventanas en la red.

Por otra parte, la preparación de geles y polímeros amorfos, altamente procesables y con una porosidad controlada, también es posible a partir de la polimerización de unidades individuales de MOP. El principal atractivo de esta

aproximación es el control sobre la porosidad, que no es posible de manera directa en materiales amorfos. A modo de ejemplo, Carné-Sánchez *et al.* aprovecharon esta aproximación para procesar el cuboctaedro HRhMOP, uno de los MOP microporosos con mayor área BET reportada por el momento<sup>55</sup>, pero que es insoluble en la mayor parte de disolventes orgánicos de uso habitual, en forma de geles coloidales y aerogeles supramoleculares con microporosidad<sup>56</sup>. Para ello, las unidades de MOP se funcionalizan de manera reversible, como ya se ha mostrado en la **Figura 6.5**, por coordinación de ligandos alquilimidazol en los sitios axiales de Rh. Estos ligandos posteriormente son desplazados empleando ligandos ditópicos tipo bisimidazol, produciendo el entrecruzamiento de las cajas individuales y dando lugar al gel coloidal. Esta estructura puede ser convertida en aerogel mediante intercambio de disolvente y secado supercrítico (**Figura 6.6**). Estas estructuras presentan una mayor porosidad, compuesta por una componente intrínseca (moléculas individuales de MOP) y otra extrínseca, por el espacio libre delimitado entre las diferentes unidades de MOP.



**Figura 6.6.** Estrategia para la preparación de polímeros amorfos microporosos (geles coloidales y aerogeles) a partir de la polimerización de unidades de MOP insolubles, mediante el uso de coordinación reversible con ligandos monotópicos y entrecruzamiento entre las unidades individuales mediante la sustitución por ligandos ditópicos. Figura adaptada de la referencia (56).

### 3. Tecnología de membranas

La tecnología de membranas es un campo cada vez más atractivo en la industria, ya que presenta diferentes ventajas destacables<sup>57</sup> en comparación con los métodos de separación tradicionales como, por ejemplo, la absorción de gases ácidos en disoluciones acuosas básicas de aminas, condensación de vapores orgánicos para eliminarlos de mezclas gaseosas o la destilación criogénica del aire. En primer lugar, no es necesario llevar a cabo un cambio de fase, como en alguno de los casos anteriormente citados. Asimismo, esta tecnología permite una notable reducción del tamaño de los equipos y una mayor simplicidad mecánica, con una fácil integración en otros procesos. Finalmente, el proceso de separación se realiza en continuo, donde la

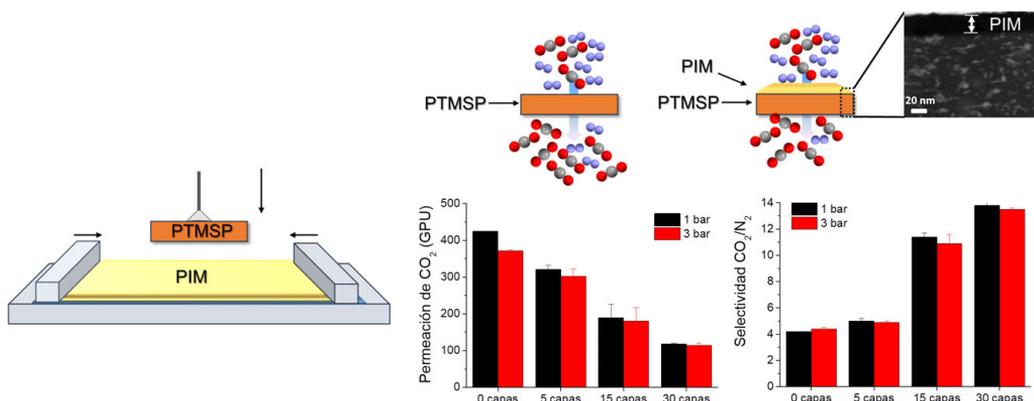
fuerza impulsora es la diferencia de presión entre la alimentación y el permeado, y se puede llevar a cabo en condiciones suaves de presión y temperatura.

La combinación de membranas poliméricas con una capa selectiva delgada de MOF o MOP permite aunar las propiedades de ambos tipos de materiales, posibilitando un más fácil procesado y mayores resistencias mecánicas, así como selectividades y flujos por unidad de volumen más altos<sup>58</sup>. El empleo de este tipo de materiales metal-orgánicos porosos permite no sólo discriminar moléculas por tamaño sino también por afinidad a la red (grupos funcionales de la misma) o a los centros metálicos de la misma (sitios coordinativamente insaturados). Sin embargo, la preparación de membranas suficientemente delgadas de MOF soportadas sobre polímeros no es una aproximación sencilla y, además, resulta difícil emplear tamaños de partícula suficientemente pequeños para conseguir un empaquetamiento denso sin huecos, lo que hace necesario tener que sellar la capa selectiva de MOF, para evitar fugas de gas entre las partículas, restando ello permeabilidad a la membrana. Por ello, se suele recurrir a la preparación de membranas de matriz mixta (MMM, del inglés *Mixed Matrix Membranes*), en las que se embeben o dispersan de manera homogénea las partículas de MOF/MOP en la matriz polimérica. Para ello, es necesaria una buena compatibilidad entre los constituyentes para asegurar que la integridad estructural y mecánica se mantiene y que es posible operar la membrana bajo condiciones óptimas. A este respecto, el empleo de MOP frente a MOF puede proporcionar una mejor compatibilidad entre la matriz polimérica y el material poroso, gracias al pequeño tamaño de los MOP y la posibilidad de funcionalizar la periferia para dotarlos de una mayor afinidad<sup>29</sup>.

Los primeros estudios en el grupo de investigación PLATON para la preparación de membranas para separación de gases empleando películas delgadas de materiales porosos metal-orgánicos surgieron a raíz del proyecto europeo M<sup>4</sup>CO<sub>2</sub>, enmarcado en el 7º Programa Marco de la Unión Europea dentro del programa específico “Cooperación: Energía”. Este proyecto tenía como principal objetivo desarrollar prototipos de membranas de matriz mixta basadas en MOF avanzados y polímeros, que pudieran competir con la tecnología actual de captura de CO<sub>2</sub> en procesos de pre- y post-combustión (el método más ampliamente utilizado es la absorción mediante disoluciones acuosas básicas de aminas<sup>59-60</sup>), respetando a su vez los requerimientos energéticos y de coste económico marcados por el plan estratégico de la UE (un coste por debajo de 25 €/MWh para recuperar al menos un 90% de CO<sub>2</sub>)<sup>61</sup>.

La técnica LB resulta especialmente atractiva porque permite la fabricación de membranas modelo ultradelgadas de cara a estudiar su escalado e implementación en la industria. Los buenos resultados obtenidos con las membranas basadas en películas LB de MOF y PIM en las diversas publicaciones del grupo de investigación<sup>62-64</sup> (ver

ejemplo en **Figura 6.7**), sugirió explorar el estudio de los MOP como capa selectiva. Estos materiales, que ya han sido probados con éxito en membranas de matriz mixta<sup>29-30</sup>, conservan la porosidad y versatilidad química de los MOF. A ello se añade que, gracias a su estructura y pequeño tamaño, además de la posibilidad de dotar a las moléculas de una cierta naturaleza anfifílica mediante la introducción de funcionalizaciones en la periferia (generalmente tipo *core-shell*, donde el carácter hidrófilo/hidrófobo del clúster y de la periferia externa a los grupos funcionales son distintos), son más fácilmente procesables mediante la técnica LB.



**Figura 6.7.** Preparación de membranas soportadas sobre PTMSP basadas en capas LS del compuesto PIM-EA-TB(H<sub>2</sub>) y valores de permeación de CO<sub>2</sub> y selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> para la separación mediante las mismas de una mezcla CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a 35°C, en proporción 10/90 en volumen y presiones de 1 y 3 bar, obtenidos para muestras con 0, 5, 15 y 30 capas de PIM. El espesor aproximado de cada capa es de 1 nm. Los datos de las gráficas han sido reproducidos a partir de los valores reportados por Benito *et al.*<sup>62</sup>.

A lo largo de los **Capítulos 7 y 8** se presentará la fabricación y caracterización completa de películas en la interfase aire-agua y transferidas (LB/LS) de dos MOP diferentes basados en unidades dinucleares de Rh(II) tipo *paddle-wheel*, C<sub>12</sub>-RhMOP y HRhMOP-(diz)<sub>12</sub>, estudiando su aplicación como capas selectivas soportadas en membranas poliméricas para la separación de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> bajo condiciones de postcombustión; así como otras propiedades como, por ejemplo, adsorción de vapores y hidrofobicidad/hidrofiliidad de los depósitos sobre diferentes sustratos. Por otra parte, en el **Capítulo 10** se caracterizarán mediante AFM los depósitos del compuesto HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> sobre sensores de estado sólido basados en electrodos interdigitados, de cara a su futuro estudio en sensores químicos para gases y vapores.

Gran parte del trabajo que se presentará en el **Capítulo 7** ha sido publicado en forma de comunicación científica en la revista *Chemistry – A European Journal*<sup>65</sup>.

## 4. Referencias

- (1) Furukawa, H.; Kim, J.; Plass, K. E.; Yaghi, O. M., Crystal Structure, Dissolution, and Deposition of a 5 nm Functionalized Metal–Organic Great Rhombicuboctahedron. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (26), 8398-8399.
- (2) Pedersen, C. J., Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts. *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89* (26), 7017-7036.
- (3) Dietrich, B.; Lehn, J. M.; Sauvage, J. P., Les Cryptates. *Tetrahedron Letters* **1969**, *10* (34), 2889-2892.
- (4) Cram, D. J.; Cram, J. M., Host-Guest Chemistry. *Science* **1974**, *183* (4127), 803.
- (5) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Wachter, J. B.; Chae, H. K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Porous Metal–Organic Polyhedra: 25 Å Cuboctahedron Constructed from 12 Cu<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> Paddle-Wheel Building Blocks. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123* (18), 4368-4369.
- (6) Moulton, B.; Lu, J.; Mondal, A.; Zaworotko, M. J., Nanoballs: Nanoscale Faceted Polyhedra with Large Windows and Cavities. *Chemical Communications* **2001**, (9), 863-864.
- (7) Fujita, M.; Oguro, D.; Miyazawa, M.; Oka, H.; Yamaguchi, K.; Ogura, K., Self-Assembly of Ten Molecules into Nanometre-Sized Organic Host Frameworks. *Nature* **1995**, *378* (6556), 469-471.
- (8) Sato, S.; Murase, T.; Fujita, M., Self-Assembly of Coordination Cages and Spheres. In *Supramolecular Chemistry*, 2012.
- (9) Michito, Y.; Makoto, F., Self-Assembled Coordination Cage as a Molecular Flask. *Pure and Applied Chemistry* **2005**, *77* (7), 1107-1112.
- (10) Inokuma, Y.; Kawano, M.; Fujita, M., Crystalline Molecular Flasks. *Nature Chemistry* **2011**, *3* (5), 349-358.
- (11) Sun, W.-Y.; Yoshizawa, M.; Kusukawa, T.; Fujita, M., Multicomponent Metal–Ligand Self-Assembly. *Current Opinion in Chemical Biology* **2002**, *6* (6), 757-764.
- (12) Yoshizawa, M.; Klosterman, J. K.; Fujita, M., Functional Molecular Flasks: New Properties and Reactions within Discrete, Self-Assembled Hosts. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48* (19), 3418-3438.
- (13) Tranchemontagne, D. J.; Ni, Z.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Reticular Chemistry of Metal–Organic Polyhedra. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (28), 5136-5147.
- (14) Jin, P.; Dalgarno, S. J.; Atwood, J. L., Mixed Metal–Organic Nanocapsules. *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254* (15), 1760-1768.
- (15) Dalgarno, S. J.; Power, N. P.; Atwood, J. L., Metallo-Supramolecular Capsules. *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, *252* (8), 825-841.
- (16) Breiner, B.; Nitschke, J. R., Reactivity in Nanoscale Vessels. In *Supramolecular Chemistry*, 2012.
- (17) Zhang, D.; Ronson, T. K.; Nitschke, J. R., Functional Capsules Via Subcomponent Self-Assembly. *Accounts of Chemical Research* **2018**, *51* (10), 2423-2436.
- (18) Smulders, M. M. J.; Riddell, I. A.; Browne, C.; Nitschke, J. R., Building on Architectural Principles for Three-Dimensional Metallosupramolecular Construction. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42* (4), 1728-1754.
- (19) Breiner, B.; Clegg, J. K.; Nitschke, J. R., Reactivity Modulation in Container Molecules. *Chemical Science* **2011**, *2* (1), 51-56.
- (20) Zarra, S.; Wood, D. M.; Roberts, D. A.; Nitschke, J. R., Molecular Containers in Complex Chemical Systems. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44* (2), 419-432.

- (21) Taylor, R. G. D.; Bezzu, C. G.; Carta, M.; Msayib, K. J.; Walker, J.; Short, R.; Kariuki, B. M.; McKeown, N. B., The Synthesis of Organic Molecules of Intrinsic Microporosity Designed to Frustrate Efficient Molecular Packing. *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22* (7), 2466-2472.
- (22) Kohl, B.; Rominger, F.; Mastalerz, M., Crystal Structures of a Molecule Designed Not to Pack Tightly. *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21* (48), 17308-17313.
- (23) Hasell, T.; Cooper, A. I., Porous Organic Cages: Soluble, Modular and Molecular Pores. *Nature Reviews Materials* **2016**, *1* (9), 16053.
- (24) Baroncini, M.; d'Agostino, S.; Bergamini, G.; Ceroni, P.; Comotti, A.; Sozzani, P.; Bassanetti, I.; Grepioni, F.; Hernandez, T. M.; Silvi, S.; Venturi, M.; Credi, A., Photoinduced Reversible Switching of Porosity in Molecular Crystals Based on Star-shaped Azobenzene Tetramers. *Nature Chemistry* **2015**, *7* (8), 634-640.
- (25) Chen, T.-H.; Kaveevivitchai, W.; Jacobson, A. J.; Miljanić, O. Š., Adsorption of Fluorinated Anesthetics within the Pores of a Molecular Crystal. *Chemical Communications* **2015**, *51* (74), 14096-14098.
- (26) O'Reilly, N.; Giri, N.; James, S. L., Porous Liquids. *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13* (11), 3020-3025.
- (27) Bavykina, A.; Cadiau, A.; Gascon, J., Porous Liquids Based on Porous Cages, Metal Organic Frameworks and Metal Organic Polyhedra. *Coordination Chemistry Reviews* **2019**, *386*, 85-95.
- (28) Ma, L.; Haynes, C. J. E.; Grommet, A. B.; Walczak, A.; Parkins, C. C.; Doherty, C. M.; Longley, L.; Tron, A.; Stefankiewicz, A. R.; Bennett, T. D.; Nitschke, J. R., Coordination Cages as Permanently Porous Ionic Liquids. *Nature Chemistry* **2020**, *12* (3), 270-275.
- (29) Perez, E. V.; Balkus Jr, K. J.; Ferraris, J. P.; Musselman, I. H., Metal-Organic Polyhedra 18 Mixed-Matrix Membranes for Gas Separation. *Journal of Membrane Science* **2014**, *463*, 82-93.
- (30) Liu, X.; Wang, X.; Bavykina, A. V.; Chu, L.; Shan, M.; Sabetghadam, A.; Miro, H.; Kapteijn, F.; Gascon, J., Molecular-Scale Hybrid Membranes Derived from Metal-Organic Polyhedra for Gas Separation. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10* (25), 21381-21389.
- (31) Wang, C.; Shang, J.; Lan, Y.; Tian, T.; Wang, H.; Chen, X.; Gu, J.-Y.; Liu, J. Z.; Wan, L.-J.; Zhu, W.; Li, G., Metal–Organic Polyhedra Cages Immobilized on a Plasmonic Substrate for Sensitive Detection of Trace Explosives. *Advanced Functional Materials* **2015**, *25* (37), 6009-6017.
- (32) Cao, A.; Zhu, W.; Shang, J.; Klootwijk, J. H.; Sudholter, E. J.; Huskens, J.; de Smet, L. C., Metal–Organic Polyhedra-Coated Si Nanowires for the Sensitive Detection of Trace Explosives. *Nano Letters* **2017**, *17* (1), 1-7.
- (33) Grancha, T.; Carné-Sánchez, A.; Hernández-López, L.; Albalad, J.; Imaz, I.; Juanhuix, J.; MasPOCH, D., Phase Transfer of Rhodium (II)-Based Metal–Organic Polyhedra Bearing Coordinatively Bound Cargo Enables Molecular Separation. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (45), 18349-18355.
- (34) Zhao, C.; Wang, N.; Wang, L.; Sheng, S.; Fan, H.; Yang, F.; Ji, S.; Li, J. R.; Yu, J., Functionalized Metal-Organic Polyhedra Hybrid Membranes for Aromatic Hydrocarbons Recovery. *AIChE Journal* **2016**, *62* (10), 3706-3716.
- (35) Vardhan, H.; Verpoort, F., Metal-Organic Polyhedra: Catalysis and Reactive Intermediates. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2015**, *357* (7), 1351-1368.
- (36) Kang, Y.-H.; Liu, X.-D.; Yan, N.; Jiang, Y.; Liu, X.-Q.; Sun, L.-B.; Li, J.-R., Fabrication of Isolated Metal–Organic Polyhedra in Confined Cavities: Adsorbents/Catalysts with Unusual Dispersity and Activity. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (19), 6099-6102.
- (37) Kawano, R.; Horike, N.; Hijikata, Y.; Kondo, M.; Carné-Sánchez, A.; Larpent, P.; Ikemura, S.; Osaki, T.; Kamiya, K.; Kitagawa, S., Metal-Organic Cuboctahedra for Synthetic Ion Channels with Multiple Conductance States. *Chem* **2017**, *2* (3), 393-403.

- (38) Jung, M.; Kim, H.; Back, K.; Kim, K., Synthetic Ion Channel Based on Metal–Organic Polyhedra. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (31), 5755-5757.
- (39) Ahmad, N.; Younus, H. A.; Chughtai, A. H.; Verpoort, F., Metal–Organic Molecular Cages: Applications of Biochemical Implications. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44* (1), 9-25.
- (40) Samanta, S. K.; Isaacs, L., Biomedical Applications of Metal Organic Polygons and Polyhedra (Mops). *Coordination Chemistry Reviews* **2020**, *410*.
- (41) Vardhan, H.; Yusubov, M.; Verpoort, F., Self-Assembled Metal–Organic Polyhedra: An Overview of Various Applications. *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *306*, 171-194.
- (42) Farrell, J. R.; Mirkin, C. A.; Guzei, I. A.; Liable-Sands, L. M.; Rheingold, A. L., The Weak-Link Approach to the Synthesis of Inorganic Macrocycles. *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37* (4), 465-467.
- (43) Fujita, M.; Umemoto, K.; Yoshizawa, M.; Fujita, N.; Kusukawa, T.; Biradha, K., Molecular Paneling Coordination. *Chemical Communications* **2001**, (6), 509-518.
- (44) Li, J.-R.; Yakovenko, A. A.; Lu, W.; Timmons, D. J.; Zhuang, W.; Yuan, D.; Zhou, H.-C., Ligand Bridging-Angle-Driven Assembly of Molecular Architectures Based on Quadruply Bonded Mo–Mo Dimers. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (49), 17599-17610.
- (45) El-Sayed, E.-S. M.; Yuan, D., Metal–Organic Cages (MOCs): From Discrete to Cage-Based Extended Architectures. *Chemistry Letters* **2019**, *49* (1), 28-53.
- (46) Pearson, R. G., Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of the American Chemical Society* **1963**, *85* (22), 3533-3539.
- (47) Carné-Sánchez, A.; Craig, G. A.; Larpent, P.; Hirose, T.; Higuchi, M.; Kitagawa, S.; Matsuda, K.; Urayama, K.; Furukawa, S., Self-Assembly of Metal–Organic Polyhedra into Supramolecular Polymers with Intrinsic Microporosity. *Nature Communications* **2018**, *9* (1), 2506.
- (48) Li, J.-R.; Zhou, H.-C., Bridging-Ligand-Substitution Strategy for the Preparation of Metal–Organic Polyhedra. *Nature Chemistry* **2010**, *2* (10), 893-898.
- (49) Zhao, J.; Yan, X. Z., Rh(II)-Based Metal–Organic Polyhedra. *Chemistry Letters* **2020**, *49* (6), 659-665.
- (50) Zhao, D.; Tan, S.; Yuan, D.; Lu, W.; Rezenom, Y. H.; Jiang, H.; Wang, L.-Q.; Zhou, H.-C., Surface Functionalization of Porous Coordination Nanocages Via Click Chemistry and Their Application in Drug Delivery. *Advanced Materials* **2011**, *23* (1), 90-93.
- (51) Carné-Sánchez, A.; Albalad, J.; Grancha, T.; Imaz, I.; Juanhuix, J.; Larpent, P.; Furukawa, S.; MasPOCH, D., Postsynthetic Covalent and Coordination Functionalization of Rhodium (II)-Based Metal–Organic Polyhedra. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (9), 4094-4102.
- (52) Sun, L.-B.; Li, J.-R.; Lu, W.; Gu, Z.-Y.; Luo, Z.; Zhou, H.-C., Confinement of Metal–Organic Polyhedra in Silica Nanopores. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (38), 15923-15928.
- (53) Mollick, S.; Fajal, S.; Mukherjee, S.; Ghosh, S. K., Stabilizing Metal–Organic Polyhedra (MOP): Issues and Strategies. *Chemistry – An Asian Journal* **2019**, *14* (18), 3096-3108.
- (54) Perry Iv, J. J.; Perman, J. A.; Zaworotko, M. J., Design and Synthesis of Metal–Organic Frameworks Using Metal–Organic Polyhedra as Supermolecular Building Blocks. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38* (5), 1400-1417.
- (55) Rowland, C. A.; Lorzing, G. R.; Gosselin, E. J.; Trump, B. A.; Yap, G. P. A.; Brown, C. M.; Bloch, E. D., Methane Storage in Paddlewheel-Based Porous Coordination Cages. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140* (36), 11153-11157.
- (56) Carné-Sánchez, A.; Craig, G. A.; Larpent, P.; Guillerm, V.; Urayama, K.; MasPOCH, D.; Furukawa, S., A Coordinative Solubilizer Method to Fabricate Soft Porous Materials from Insoluble Metal–Organic Polyhedra. *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58* (19), 6347-6350.

- (57) Ulbricht, M., Advanced Functional Polymer Membranes. *Polymer* **2006**, *47* (7), 2217-2262.
- (58) Seoane, B.; Coronas, J.; Gascon, I.; Benavides, M. E.; Karvan, O.; Caro, J.; Kapteijn, F.; Gascon, J., Metal–Organic Framework Based Mixed Matrix Membranes: A Solution for Highly Efficient CO<sub>2</sub> Capture? *Chemical Society Reviews* **2015**, *44* (8), 2421-2454.
- (59) Jansen, D.; Gazzani, M.; Manzolini, G.; Dijk, E. v.; Carbo, M., Pre-combustion CO<sub>2</sub> Capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2015**, *40*, 167-187.
- (60) Liang, Z.; Rongwong, W.; Liu, H.; Fu, K.; Gao, H.; Cao, F.; Zhang, R.; Sema, T.; Henni, A.; Sumon, K.; Nath, D.; Gelowitz, D.; Srisang, W.; Saiwan, C.; Benamor, A.; Al-Marri, M.; Shi, H.; Supap, T.; Chan, C.; Zhou, Q.; Abu-Zahra, M.; Wilson, M.; Olson, W.; Idem, R.; Tontiwachwuthikul, P., Recent Progress and New Developments in Post-combustion Carbon-capture Technology with Amine Based Solvents. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2015**, *40*, 26-54.
- (61) The Strategic Energy Technology (SET) Plan. <https://op.europa.eu/s/oavh> (Fecha de acceso: 20/06/2020).
- (62) Benito, J.; Sánchez-Laínez, J.; Zornoza, B.; Martín, S.; Carta, M.; Malpass-Evans, R.; Téllez, C.; McKeown, N. B.; Coronas, J.; Gascón, I., Ultrathin Composite Polymeric Membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separation with Minimum Thickness and High CO<sub>2</sub> Permeance. *ChemSusChem* **2017**, *10* (20), 4014-4017.
- (63) Benito, J.; Vidal, J.; Sánchez-Laínez, J.; Zornoza, B.; Téllez, C.; Martín, S.; Msayib, K. J.; Comesaña-Gándara, B.; McKeown, N. B.; Coronas, J.; Gascón, I., The Fabrication of Ultrathin Films and Their Gas Separation Performance from Polymers of Intrinsic Microporosity with Two-Dimensional (2D) and Three-Dimensional (3D) Chain Conformations. *Journal of Colloid and Interface Science* **2019**, *536*, 474-482.
- (64) Navarro, M.; Benito, J.; Pasetta, L.; Gascón, I.; Coronas, J.; Téllez, C., Thin-Film Nanocomposite Membrane with the Minimum Amount of MOF by the Langmuir–Schaefer Technique for Nanofiltration. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10* (1), 1278-1287.
- (65) Andrés, M. A.; Carné-Sánchez, A.; Sánchez-Laínez, J.; Roubeau, O.; Coronas, J.; Maspoch, D.; Gascón, I., Ultrathin Films of Porous Metal–Organic Polyhedra for Gas Separation. *Chemistry – A European Journal* **2020**, *26* (1), 143-147.



# Capítulo 7

$C_{12}$ -RhMOP



## **Índice Capítulo 7. C<sub>12</sub>-RhMOP**

1. Introducción .....	277
2. Síntesis, estructura y caracterización de las moléculas .....	278
3. Fabricación y caracterización de películas de Langmuir, Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer.....	282
3.1. Películas de Langmuir .....	282
3.2. Películas de Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer.....	287
3.2.1. Influencia del disolvente.....	287
3.2.2. Influencia del tipo de transferencia (horizontal/vertical) y de la presión superficial.....	289
3.2.3. Fabricación de multicapas. Caracterización del ángulo de contacto y propiedades de adsorción de los depósitos.....	293
3.3. Fabricación de capas selectivas con aplicación en separación de gases .....	301
4. Resumen y conclusiones .....	305
5. Referencias.....	306



## 1. Introducción

A lo largo de este capítulo se presenta la fabricación y caracterización de películas ultradelgadas del MOP [Rh<sub>2</sub>(*m*-bdc-C<sub>12</sub>)<sub>2</sub>]<sub>12</sub> (H<sub>2</sub>-*m*-bdc-C<sub>12</sub> = ácido 5-dodeciloxibenceno-1,3-dicarboxílico), que se abreviará a lo largo de éste y posteriores capítulos como C<sub>12</sub>-RhMOP.

Entre la diversa variedad de clústeres metálicos a partir de los cuales pueden construirse MOP, las estructuras basadas en complejos dimetálicos tipo *paddle-wheel* son especialmente estables y en ellos se basan algunos de los MOF referencia como HKUST-1<sup>1</sup> y MOF-2<sup>2</sup>. Asimismo, dentro de la variedad de metales posibles en estos compuestos, destacan los complejos basados en dímeros de Rh gracias a su alta estabilidad química y buena actividad catalítica<sup>3</sup>. La alta estabilidad hidrolítica del compuesto C<sub>12</sub>-RhMOP<sup>4</sup>, basado en unidades Rh(II)-Rh(II), fue la principal razón para su estudio mediante la técnica LB. Éste es un punto crítico a la hora de escoger los materiales puesto que la fabricación de las películas LB/LS se basa en el uso del agua como superficie sobre la que se organizan las moléculas. Otro de los principales argumentos para elegir este material fue el hecho de que presente porosidad permanente en estado sólido<sup>3</sup>, ya que muchas estructuras sufren colapso tras la eliminación de las moléculas de disolvente. En este caso, la robustez de los enlaces de la estructura protege al compuesto frente al colapso. Esta porosidad permanente permite el estudio de la aplicabilidad de estos materiales en procesos de adsorción y/o separación de gases o vapores.

La estructura de este capítulo incluye una primera parte en la que se describirá brevemente la síntesis del material y su estructura y caracterización. A continuación, se presentará el trabajo realizado para la preparación de películas de Langmuir, estudiando especialmente la influencia del disolvente empleado en la calidad de las películas; y seguidamente se describirá la fabricación de películas de Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer, analizando nuevamente la influencia del disolvente así como de las condiciones de transferencia. Finalmente, en la última sección de resultados del capítulo, se muestra la fabricación y caracterización de depósitos ultradelgados de este MOP sobre el polímero poli[1-(trimetilsilil)-1-propino] (PTMSP) con aplicación en la separación de mezclas CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> simulando las concentraciones típicas en procesos de post-combustión (ratio CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 10/90 en volumen).

La mayor parte de los estudios presentados en este capítulo han sido publicados en forma de comunicación científica en la revista de alto impacto *Chemistry – A European Journal* (**Anexo II**d).

## 2. Síntesis, estructura y caracterización de las moléculas

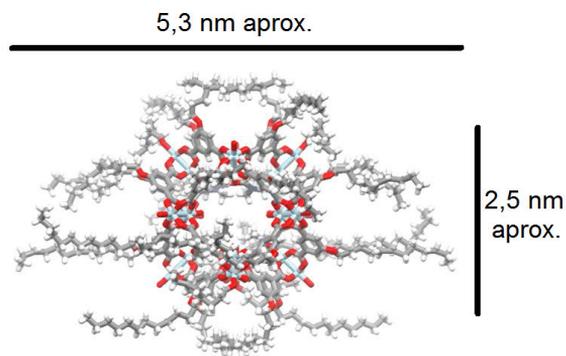
La estructura de C<sub>12</sub>-RhMOP se basa en el cuboctaedro arquetipo [M<sub>2</sub>(*m*-bdc)<sub>2</sub>]<sub>12</sub>, donde M es un metal divalente como Cu(II), Cr(II), Mo(II), Ru(II) o Rh(II) y *m*-bdc corresponde al ligando benceno-1,3-dicarboxilato<sup>3,5-6</sup>. Esta molécula modelo está formada por el ensamblado de 12 unidades M(II)-M(II) mediante 24 ligandos *m*-bdc. En esta estructura, cada unidad dimetálica se encuentra coordinada a 4 ligandos diferentes y el tamaño externo es de unos 2,5 nm. Asimismo, presentan una cavidad interna de aproximadamente 1,9 nm. En este trabajo, se escogió Rh como metal gracias a su alta resistencia a la hidrólisis y la robustez que aportan los enlaces Rh-Rh y Rh-O, así como los 4 grupos carboxilato puente en cada unidad Rh(II)-Rh(II)<sup>7-8</sup>.

El MOP [Rh<sub>2</sub>(*m*-bdc)<sub>2</sub>]<sub>12</sub>, sin embargo, resulta insoluble en disolventes orgánicos comúnmente utilizados en la técnica LB, como cloroformo, diclorometano, hexano o THF<sup>9</sup>. Una de las soluciones para facilitar la procesabilidad en disolución de los MOP pasa por su funcionalización. En esta estructura hay dos sitios reactivos posibles: las 12 unidades Rh(II)-Rh(II) o los 24 ligandos benceno-1,3-dicarboxilato, que pueden o bien incorporar una funcionalización o bien contener un grupo reactivo que permita una modificación post-sintética de la estructura. En este caso, se introduce una funcionalización dodeciloalcoxido (-C<sub>12</sub>) en la posición 5 del ligando benceno-1,3-dicarboxilato, que confiere a la molécula de MOP un carácter hidrófobo que permite su solubilización en cloroformo y diclorometano<sup>5,10</sup>, entre otros disolventes orgánicos. En el **Capítulo 8** se presentará el estudio del ensamblado del MOP [Rh<sub>2</sub>(*m*-bdc)<sub>2</sub>]<sub>12</sub> incluyendo la funcionalización en las unidades Rh(II)-Rh(II).

De este modo, la estructura del MOP analizado en este capítulo puede presentarse como [Rh<sub>2</sub>(*m*-bdc-C<sub>12</sub>)<sub>2</sub>]<sub>12</sub> y está formada por la coordinación de las 12 unidades Rh(II)-Rh(II) mediante 24 ligandos 5-dodeciloalcoxibenceno-1,3-dicarboxilato (*m*-bdc-C<sub>12</sub>). En la **Figura 7.1** se muestra esta estructura modelada a partir del compuesto análogo de Cu, MOP-18, previamente reportado por Furukawa *et al.*<sup>6</sup> Asimismo, en dicha publicación se presentan estudios de difracción de rayos X en monocristal, que muestran que el empaquetamiento en el estado cristalino es tetragonal, conteniendo cuatro cuboctaedros con moléculas de disolvente por celda unidad. La longitud máxima de la molécula de C<sub>12</sub>-RhMOP con las cadenas alquílicas totalmente extendidas es de aproximadamente 5,3 nm, basándose en la estructura del MOP-18.

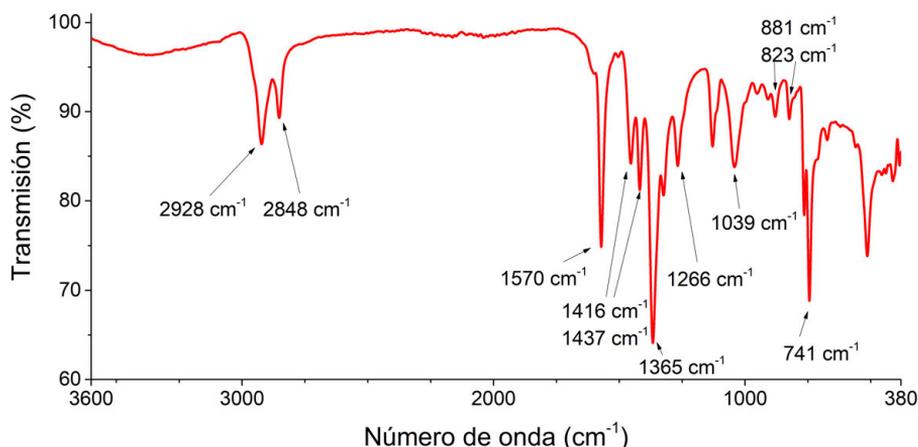
La síntesis de este compuesto fue realizada por el Dr. Arnau Carné del *Grupo de Nanoquímica Supramolecular y Materiales del ICN2*, empleando un método<sup>10</sup> basado en el protocolo reportado originalmente por Kawano *et al.*<sup>4</sup> Todos los disolventes y reactivos empleados en la síntesis son de la casa comercial Wako Chemicals. En un vial se disuelven 0,1 g de acetato de rodio(II) dímero (0,2 mmol), 0,174 g de ácido 5-dodeciloalcoxibenceno-1,3-dicarboxílico (0,5 mmol) y 0,052 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,5 mmol) en 10 mL de *N,N*-dimetilacetamida (DMA). Esta mezcla se

introduce en una estufa precalentada a 100 °C durante 48 horas. Se obtiene una disolución verde, que se centrifuga y de la cual se conserva el sobrenadante, al cual se adiciona metanol en exceso para precipitar el polvo, que resulta insoluble en dicho disolvente. El sólido se filtra y se redisuelve en diclorometano. Esta disolución se filtra de nuevo y se evapora. Una vez eliminado el disolvente, se lava el material con etanol y se seca a 120 °C durante 12 horas a vacío.



**Figura 7.1.** Estructura del compuesto C<sub>12</sub>-RhMOP basada en la reportada para el MOP análogo de cobre MOP-18<sup>6</sup>, en la que se representan los enlaces como barras (*stick model*). A efectos de claridad, se indican las dimensiones aproximadas del núcleo y la longitud máxima estimada de la molécula con las cadenas alquílicas totalmente extendidas. Código de colores: Rh (azul), O (rojo), C (gris), H (blanco).

El material en polvo se caracterizó mediante diversas técnicas. En primer lugar se registró su espectro ATR-FTIR, el cual muestra varias bandas características (**Figura 7.2**).

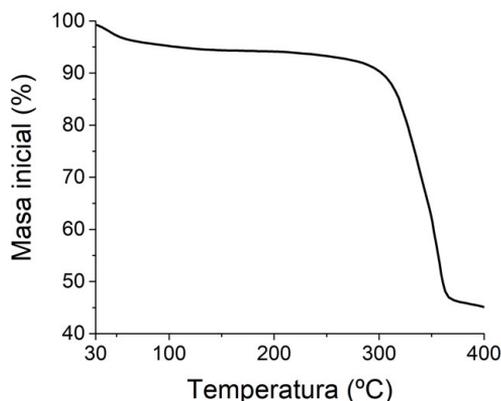


**Figura 7.2.** Espectro ATR-FTIR del compuesto C<sub>12</sub>-RhMOP. Se indican sobre el mismo los números de onda para las señales características de la estructura.

La incorporación de las cadenas alquílicas –C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> se refleja en las señales de estiramiento del enlace C–H (2928 y 2848 cm<sup>-1</sup>), así como en los modos de deformación –CH<sub>3</sub> asimétrico y –CH<sub>2</sub> (1437 y 1416 cm<sup>-1</sup>). Estas dos señales también

pueden ser asignadas a la vibración de esqueleto de los anillos aromáticos. Por otra parte, las bandas a 881, 823 y 741 cm<sup>-1</sup>, probablemente aparecen debido a la presencia de anillos aromáticos 1,3,5-trisustituidos y podrían corresponder a vibraciones -CH fuera de plano y vibraciones de esqueleto C(aromático)-C(alifático). Asimismo, los grupos carboxilato presentes se ven reflejados por las bandas de estiramiento (COO) simétrico y asimétrico (1365 y 1570 cm<sup>-1</sup>, respectivamente). Finalmente, los fragmentos éter C(aromático) - O - C(alifático) muestran la banda de estiramiento simétrico (1039 cm<sup>-1</sup>) y asimétrico (1266 cm<sup>-1</sup>).

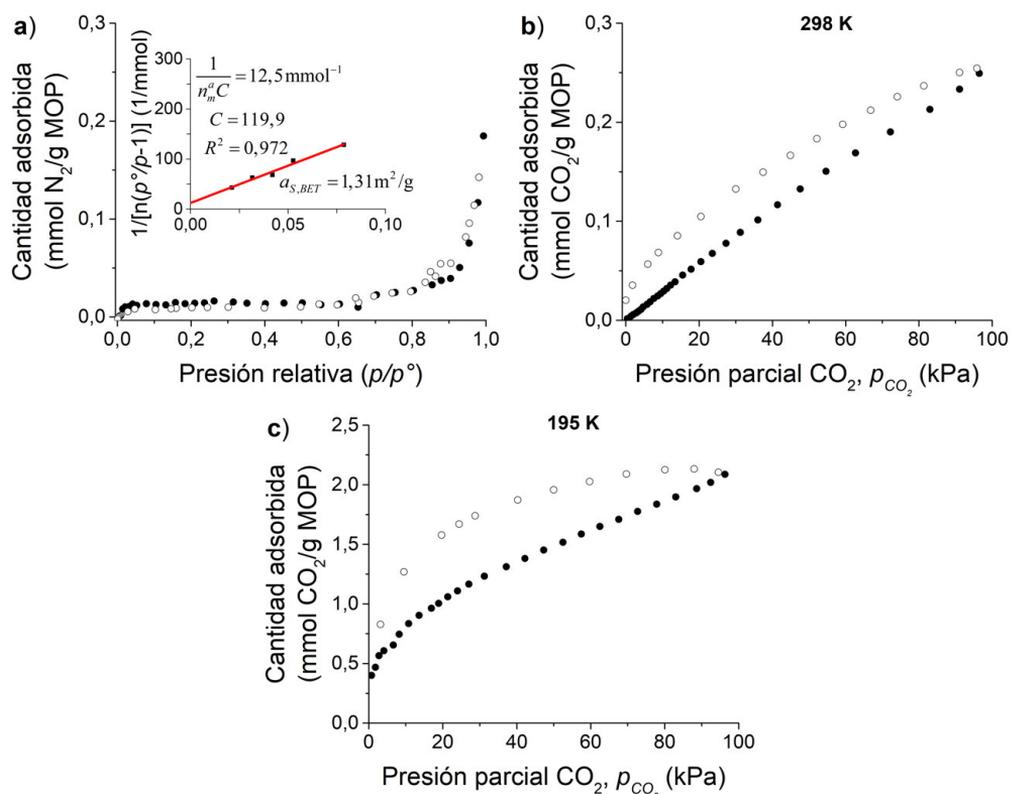
En relación a su estructura, las moléculas no son cristalinas ya que no mostraron ningún pico de difracción de rayos X, en acuerdo con lo ya reportado en la literatura. Por otra parte, el espectro de absorción UV-Vis presenta una serie de bandas características, que se muestran y describen en la **Sección 3.1, Figura 7.7**. En cuanto a su estabilidad térmica, el compuesto es estable hasta aproximadamente 300 °C, de acuerdo a los datos reportados por Kawano *et al.*<sup>4</sup>, representados en la **Figura 7.3**.



**Figura 7.3.** Curva de análisis termogravimétrico bajo atmósfera de N<sub>2</sub>. Rampa de calentamiento: 10 °C/min. Reproducida a partir de los datos reportados por Kawano *et al.*<sup>4</sup>

Se estudiaron también las propiedades de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K y de CO<sub>2</sub> a 195 K. Estas medidas fueron realizadas por investigadores del *Grupo de Nanoquímica Supramolecular y Materiales del ICN2* en un equipo *Micromeritics ASAP 2460*. Para ello, el material fue activado a vacío durante 12 horas a 120 °C. En la **Figura 7.4** se muestran las isotermas obtenidas. Puede observarse cómo la adsorción de nitrógeno es muy baja (0,016 y 0,075 mmol/g a  $p/p^\circ = 0,1$  y 0,95, respectivamente), en comparación con la de CO<sub>2</sub> a 195 K (0,82 y 2,02 mmol/g a  $p/p^\circ = 0,1$  y 0,95, respectivamente). Debido a la baja adsorción de nitrógeno, este método no es válido para estimar el área superficial del material, obteniéndose un valor de área BET prácticamente nulo (1,31 m<sup>2</sup>/g, ver ajuste en *inset Figura 7.4a*), en comparación con los aproximadamente 1000 m<sup>2</sup>/g obtenidos para el cuboctaedro sin funcionalizar. El incremento final a valores de  $p/p^\circ$  cercanos a 1 se debe a la condensación de N<sub>2</sub> en el interior de la caja. Asimismo, la adsorción de CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente (**Figura 7.4b**) es superior que la adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K, a pesar de la notable diferencia de temperaturas (0,029

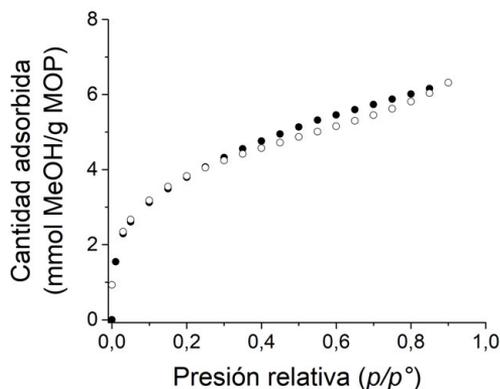
mmol/g y 0,25 mmol/g a  $p/p^\circ = 0,1$  y  $0,95$ , respectivamente), lo cual sugiere que este MOP podría ser interesante para adsorber selectivamente CO<sub>2</sub> en corrientes conteniendo N<sub>2</sub>.



**Figura 7.4.** a) Isotherma de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K (*inset*: ajuste BET). b) Isotherma de adsorción de CO<sub>2</sub> a 298 K. c) Isotherma de adsorción de CO<sub>2</sub> a 195 K (datos reproducidos de Carné-Sánchez *et al.*<sup>10</sup>). Los símbolos rellenos corresponden a la rama de adsorción y los abiertos a la desorción.

Poniendo los resultados anteriores en contraste con los obtenidos para adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K y CO<sub>2</sub> a 298 K con el cuboctaedro [Rh<sub>2</sub>(*m*-bdc)<sub>2</sub>]<sub>12</sub>, donde se tienen valores de aproximadamente 17,3 mmol N<sub>2</sub>/g y 2,75 mmol CO<sub>2</sub>/g a  $p/p^\circ \approx 0,95$ , se comprueba el bloqueo efectivo de la porosidad que ejercen las cadenas dodecilaquilo<sup>3</sup>. En la **Figura 8.5** del **Capítulo 8, Sección 2** se comparan las curvas de adsorción/desorción de estos dos materiales junto con las propiedades del otro MOP estudiado en esta Tesis.

Finalmente, se estudió la adsorción de metanol del MOP, la cual se muestra en la **Figura 7.5**. Estos experimentos fueron realizados por investigadores del *Grupo de Nanoquímica Supramolecular y Materiales del ICN2* en un equipo *Surface Measurement Systems DVS-Vacuum*. La capacidad de adsorción es notablemente superior a la de CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente, lo que muestra que este compuesto podría resultar también interesante para el estudio de la adsorción y sentido de vapores orgánicos.



**Figura 7.5.** Isotherma de adsorción de MeOH a 298 K. Los símbolos rellenos corresponden a la rama de adsorción y los símbolos abiertos al sentido de desorción.

### **3. Fabricación y caracterización de películas de Langmuir, Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer**

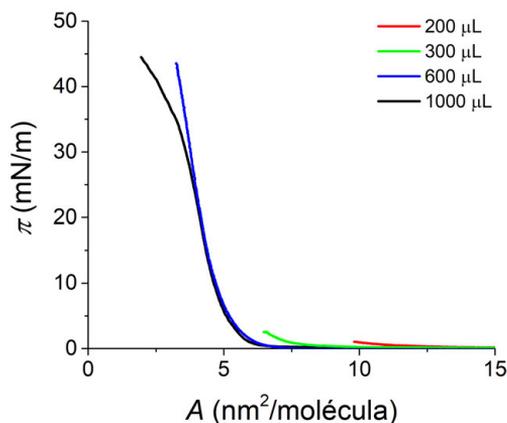
#### **3.1. Películas de Langmuir**

El tamaño molecular de estas entidades (típicamente entre 2 y 5 nm), así como su funcionalización, permite su solubilización en diferentes disolventes orgánicos. La existencia de datos de solubilidad para la estructura análoga de Cu<sup>6</sup> facilitó la elección del disolvente más apropiado. Según los datos reportados en dicho estudio, la solubilidad de MOP-18 en disolventes comúnmente empleados en la técnica LB, como cloroformo, diclorometano y tetrahidrofurano era de 75, 83 y 180 mg/mL, respectivamente. Por otra parte, dicha estructura mostró ser insoluble en hexano, ciclohexano y metanol, entre otros.

A pesar de la mayor solubilidad del MOP-18 en THF, este disolvente no resulta apropiado debido a su miscibilidad con agua. Por otra parte, los valores reportados para cloroformo y diclorometano eran suficientes para la preparación de disoluciones en el rango de concentración habitual con compuestos moleculares (entre 10<sup>-4</sup> y 10<sup>-5</sup> M ó 10<sup>-2</sup> a 10<sup>-3</sup> mg/mL). Esto facilita considerablemente la preparación de las mezclas para el estudio de las películas de Langmuir, dado que es posible preparar disoluciones en lugar de suspensiones como en el caso de los MOF estudiados en forma de partículas submicrónicas. Se decidió estudiar la fabricación de monocapas en la interfase aire-agua con estos dos disolventes para analizar la posible influencia del mismo en la formación de las películas.

Inicialmente se escogió cloroformo, ya que su solubilidad en agua es inferior (aproximadamente 8 g/L a 25 °C<sup>11</sup>) a la que presenta el diclorometano (aproximadamente 13 g/L a 25 °C<sup>12</sup>). Se comenzó trabajando con una concentración de

$3,4 \cdot 10^{-6}$  M y dispersando volúmenes de 100 a 300  $\mu\text{L}$ , de manera que el área por molécula inicial fuera suficientemente grande y que durante la compresión se alcanzaran áreas en las cuales la película estuviera ya en la zona de colapso. Sin embargo, como se muestra en la **Figura 7.6**, estos volúmenes no fueron suficientes para lograr alcanzar una fase condensada de la película. Por ello, se decidió aumentar el volumen dispersado hasta 1000  $\mu\text{L}$ . Se observó que dispersando un volumen de 600  $\mu\text{L}$  era posible alcanzar valores altos de presión superficial (aproximadamente 45 mN/m), presumiblemente correspondientes a una fase sólido o líquido condensado, o incluso al colapso de la monocapa.



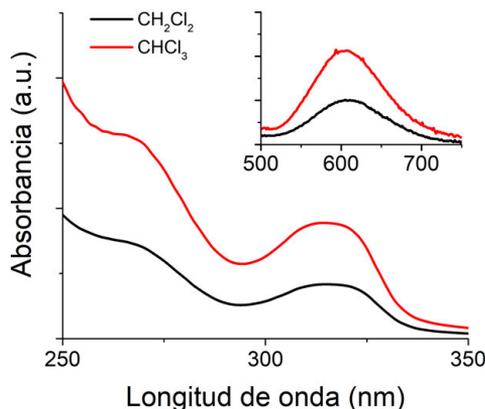
**Figura 7.6.** Isothermas  $\pi$ - $A$  obtenidas usando disoluciones de C<sub>12</sub>-RhMOP en CHCl<sub>3</sub> de concentración  $3,4 \cdot 10^{-6}$  M (0,037 mg/mL) y dispersando volúmenes de 200 (—), 300 (—), 600 (—) y 1000  $\mu\text{L}$  (—).

En la **Figura 7.6** se observa cómo, al haber suficiente cantidad de material (curvas correspondientes a 600 y 1000  $\mu\text{L}$ ), la formación de la película parece ser reproducible, aunque la divergencia de las curvas a presiones superiores a 35 mN/m parece indicar algún tipo de colapso. Asimismo, las áreas por molécula obtenidas por extrapolación de este par de curvas (aproximadamente 5 nm<sup>2</sup>/molécula) confirman la formación de una fase condensada en la que las cadenas alquílicas de distintas moléculas se interdigitan, si las comparamos con el valor de proyección de área estimado para una molécula con las cadenas alquílicas totalmente extendidas (aproximadamente 22 nm<sup>2</sup>/molécula).

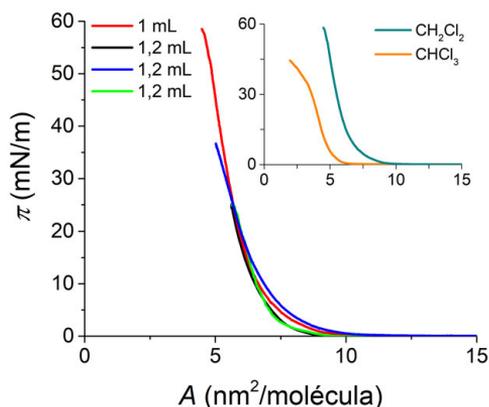
En vista de los resultados, se decidió explorar el uso de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como disolvente para descartar el posible efecto de agregación. Se prepararon disoluciones aproximadamente  $2,8 \cdot 10^{-6}$  M (0,031 mg/mL) y, en primer lugar, se comparó el espectro de absorción UV-Vis en disolución con el de las disoluciones en cloroformo, para comprobar la presencia de las bandas principales (**Figura 7.7**).

Se observan dos bandas en la zona de 250-350 nm que son resultado de diferentes transiciones electrónicas, entre ellas  $\sigma(\text{Rh}_2^{4+}) - \sigma^*(\text{Rh}_2^{4+})$  y  $\pi(\text{Rh}_2^{4+}) - \sigma^*(\text{Rh}_2^{4+})$ , así como otras en las que también participa el ligando<sup>13-14</sup>. También se

observa el pico característico correspondiente a la transición  $\pi^*(\text{Rh}_2^{4+}) - \sigma^*(\text{Rh}_2^{4+})$  en torno a 600 nm<sup>5,10,13</sup>. Las bandas y su posición resultan muy similares en ambos disolventes, por lo que no es posible discernir si hay alguna mejora en la posible agregación de las moléculas en disolución. Por ello, se decidió estudiar el comportamiento de las películas de Langmuir fabricadas con las disoluciones en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en búsqueda de posibles diferencias. En la **Figura 7.8** se muestran diferentes isothermas representativas obtenidas con estas disoluciones.



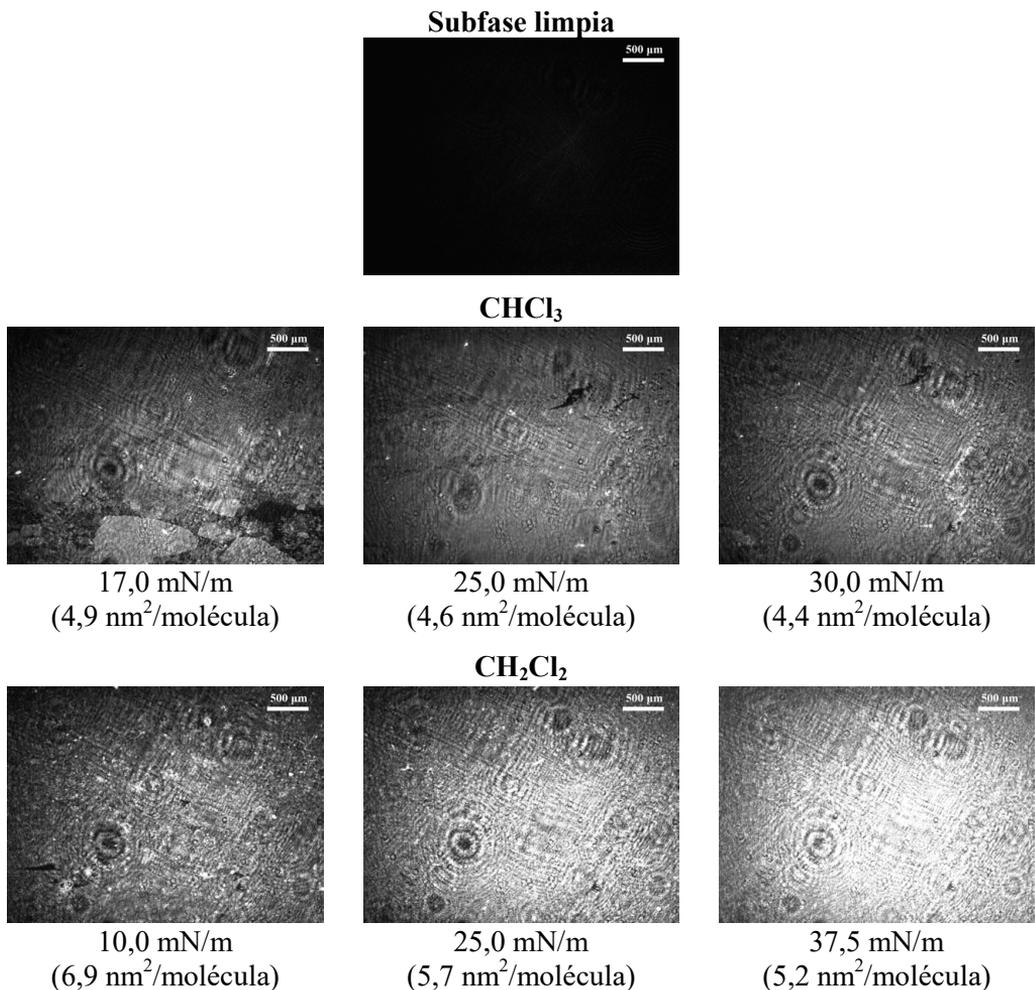
**Figura 7.7.** Espectros de absorción UV-Vis en disolución para C<sub>12</sub>-RhMOP en CHCl<sub>3</sub> ( $3,4 \cdot 10^{-6}$  M, —) y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $2,8 \cdot 10^{-6}$  M, —). Por debajo de 250 nm se produce contribución de absorción por el disolvente. *Inset:* Detalle de la zona donde aparece el pico de absorción característico de la transición  $\pi^*(\text{Rh}_2^{4+}) - \sigma^*(\text{Rh}_2^{4+})$ . Los espectros se muestran no a escala para facilitar su visualización.



**Figura 7.8.** Isothermas  $\pi$ - $A$  obtenidas usando disoluciones de C<sub>12</sub>-RhMOP en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de concentración  $2,8 \cdot 10^{-6}$  M (0,031 mg/mL) y dispersando diferentes volúmenes: 1 (—) y 1,2 mL (—, —, —). *Inset:* Comparación de las isothermas  $\pi$ - $A$  obtenidas empleando disoluciones en CHCl<sub>3</sub> (—) o en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (—).

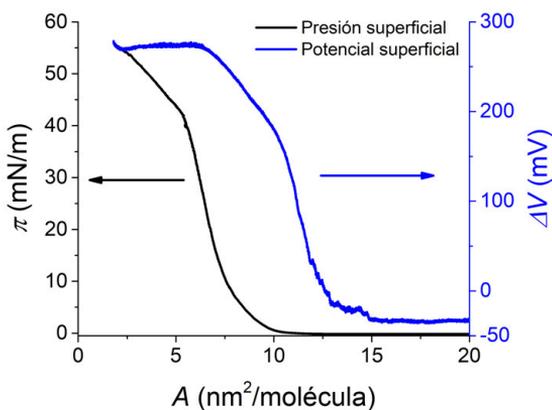
Se obtiene una buena reproducibilidad en las isothermas incluso dispersando volúmenes diferentes. Resulta interesante la comparación de las áreas por molécula aquí obtenidas con las de las disoluciones en CHCl<sub>3</sub> (*inset* **Figura 7.8**). En el caso de las disoluciones de diclorometano, se obtienen áreas de aproximadamente

6,5 nm<sup>2</sup>/molécula por extrapolación de las isothermas  $\pi$ -A, frente a los valores de 5 nm<sup>2</sup>/molécula obtenidos con cloroformo como disolvente. El hecho de obtener isothermas más expandidas puede explicarse por la presencia de agregados en las disoluciones de CHCl<sub>3</sub>, de manera que, al normalizar los valores de área por molécula, se está sobreestimando en el denominador el número de moléculas en contacto directo con el agua, ya que no todas las moléculas de un agregado están en contacto directo con la superficie del agua. Para recabar mayor información acerca de la influencia del disolvente en el proceso de formación de la monocapa, se hace necesario recurrir a la microscopía de ángulo Brewster para tener una visualización directa de la película de Langmuir. En la **Figura 7.9** se muestra una comparación de las imágenes obtenidas durante la formación de la monocapa empleando ambos disolventes.



**Figura 7.9.** Imágenes características de BAM obtenidas durante la formación de películas de Langmuir empleando disoluciones  $2,8 \cdot 10^{-6}$  M en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y  $3,4 \cdot 10^{-6}$  M en CHCl<sub>3</sub> de C<sub>12</sub>-RhMOP. Para mayor claridad, se incluye una imagen correspondiente a la subfase de agua antes de la dispersión del material.

En las imágenes de BAM se puede apreciar cómo, al usar diclorometano como disolvente, la superficie tiene un recubrimiento prácticamente completo a mayores áreas por molécula y menores presiones superficiales (10 mN/m, 6,9 nm<sup>2</sup>/molécula) en comparación con las disoluciones de cloroformo (17 mN/m, 4,9 nm<sup>2</sup>/molécula). Asimismo, en el primer caso, la superficie del agua está completamente cubierta a una presión superficial de 25 mN/m y es posible alcanzar valores cercanos a 40 mN/m antes de que se observe colapso en la monocapa, mientras que cuando se utiliza CHCl<sub>3</sub> hay presentes pequeños defectos en la película a 25 mN/m y el colapso tiene lugar a una presión en torno a 30 mN/m. Por último, el valor de la presión de colapso inferido de las imágenes de BAM para las disoluciones de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> está en buena concordancia con la presión superficial a la que se observa el cambio de pendiente en las isothermas  $\pi$ - $A$ , así como con las medidas de potencial superficial realizadas durante la formación de dichas películas de Langmuir (**Figura 7.10**), que muestran una tendencia asintótica horizontal a partir de presiones de aproximadamente 40 mN/m.



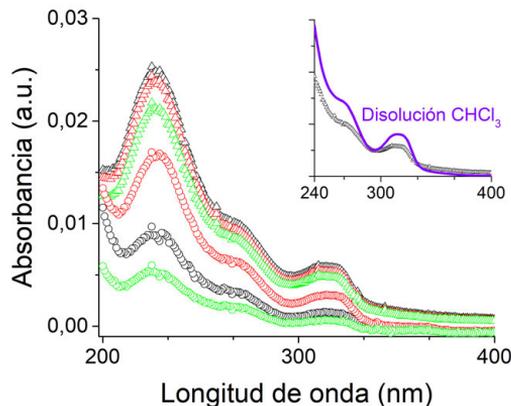
**Figura 7.10.** Isoterma  $\Delta V$ - $A$  (—) obtenida durante la formación de una película de Langmuir preparada a partir de una disolución de C<sub>12</sub>-RhMOP en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> con una concentración  $2,8 \cdot 10^{-6}$  M (0,031 mg/mL). A efectos comparativos, se incluye la isoterma  $\pi$ - $A$  (—) registrada simultáneamente a la isoterma  $\Delta V$ - $A$ .

Estos resultados confirman que se produce una mejor solvatación de las moléculas de MOP y una dispersión más eficaz cuando se emplea diclorometano como disolvente, por lo que la mayor parte de los estudios posteriores se basaron en el empleo de estas condiciones óptimas. Asimismo, la homogeneidad de la película observada en la caracterización mediante BAM, sugiere que hay una interdigitación de las cadenas alquílicas de diferentes moléculas de MOP debido a la diferencia entre las áreas por molécula obtenidas con respecto al área estimada de la proyección sobre el plano de una molécula de MOP. Este hecho se comprobará mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), caracterización que se describe a lo largo de la siguiente sección.

### 3.2. Películas de Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer

#### 3.2.1. Influencia del disolvente

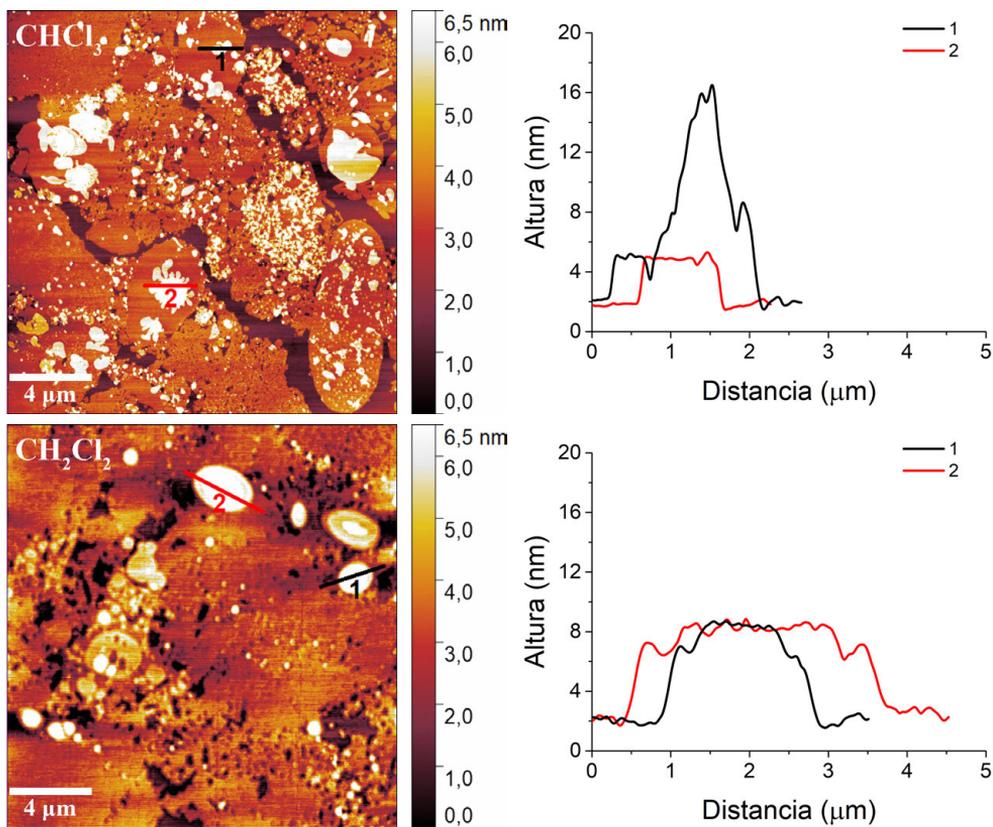
Una vez caracterizado el comportamiento de las películas sobre la superficie del agua, se quiso estudiar más en detalle la influencia del disolvente y del tipo de transferencia (horizontal o vertical) sobre la calidad de los recubrimientos. En primer lugar, se prepararon películas LB a una presión de 20 mN/m sobre sustratos de cuarzo para registrar el espectro de absorción UV-Vis, empleando para ello tanto disoluciones preparadas en CHCl<sub>3</sub> como en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Se escogió esta presión ya que, de acuerdo a las imágenes de BAM, se obtiene un buen recubrimiento de la superficie del agua en ambos casos y, además, en el caso del CHCl<sub>3</sub>, no está tan cercana al colapso como lo estaría a una presión de 25 mN/m, que *a priori* es la presión óptima para las disoluciones en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. En la **Figura 7.11** se muestran los espectros registrados a diferentes alturas a lo largo del sustrato para así poder determinar la homogeneidad de los recubrimientos.



**Figura 7.11.** Espectros de absorción UV-Vis de películas LB transferidas sobre cuarzo a 20 mN/m registrados a distintas alturas utilizando disoluciones preparadas en CHCl<sub>3</sub> (○,○,○) y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (△,△,△). Los diferentes colores corresponden a la medida del espectro a diferentes alturas del cuarzo: sustrato apoyado en el fondo del portacubetas (○,△) o sujeto por una pinza colocada a 1 cm (○,△) ó 2 cm (○,△) por debajo del borde superior del sustrato. En el eje Y se representa la absorbancia registrada dividida entre 2 para tener en cuenta sólo la señal de 1 capa porque la película LB se deposita por las 2 caras del cuarzo. *Inset:* Comparación con el espectro en disolución en CHCl<sub>3</sub> (no a escala).

En la **Figura 7.11** se observa cómo la absorbancia proporcionada por películas LB fabricadas a partir de disoluciones en CHCl<sub>3</sub> es sistemáticamente menor a aquellas fabricadas mediante disoluciones en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Asimismo, la homogeneidad de las monocapas a distintas alturas es notablemente mejor en el caso de utilizar CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como disolvente. Por otra parte, los espectros de absorción UV-Vis de los depósitos son muy similares a los de las disoluciones, como se muestra en el detalle de la **Figura 7.11**. Estos resultados también están de acuerdo con una mayor presencia de agregados cuando se utiliza CHCl<sub>3</sub> como disolvente, lo cual altera la homogeneidad de

los depósitos. Para confirmar esta hipótesis, se prepararon películas LB sobre sustratos de mica empleando ambos disolventes y se estudiaron mediante microscopía de fuerza atómica. En la **Figura 7.12** se muestran imágenes AFM representativas.



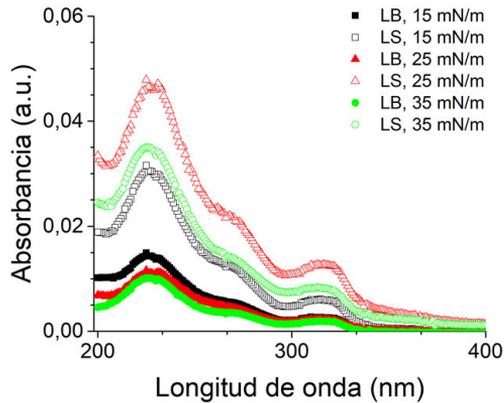
**Figura 7.12.** Imágenes AFM de películas LB transferidas sobre mica a 15 mN/m empleando disoluciones en CHCl<sub>3</sub> (arriba) y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (abajo). Se incluyen perfiles representativos, a la derecha de ambas imágenes, para mostrar la extensión y altura de algunos de los agregados presentes.

En las imágenes presentadas en la **Figura 7.12** se aprecia que la presencia de agregados en las películas preparadas empleando CHCl<sub>3</sub> es mucho mayor, tanto en número como en el tamaño y altura de alguno de ellos. Asimismo, el grado de recubrimiento es superior en el caso del CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La presencia de zonas sin recubrir en esta última muestra, se explica por el hecho de realizar la transferencia a una presión bastante inferior a la presión óptima determinada para este MOP (25 mN/m, ver **Figura 7.14**).

Una vez confirmado el efecto del disolvente en la calidad y homogeneidad de los depósitos, se pasó a caracterizar la influencia del método de transferencia y presión empleada. Todos estos estudios se realizaron basándose en el uso de diclorometano como disolvente.

### 3.2.2. Influencia del tipo de transferencia (horizontal/vertical) y de la presión superficial

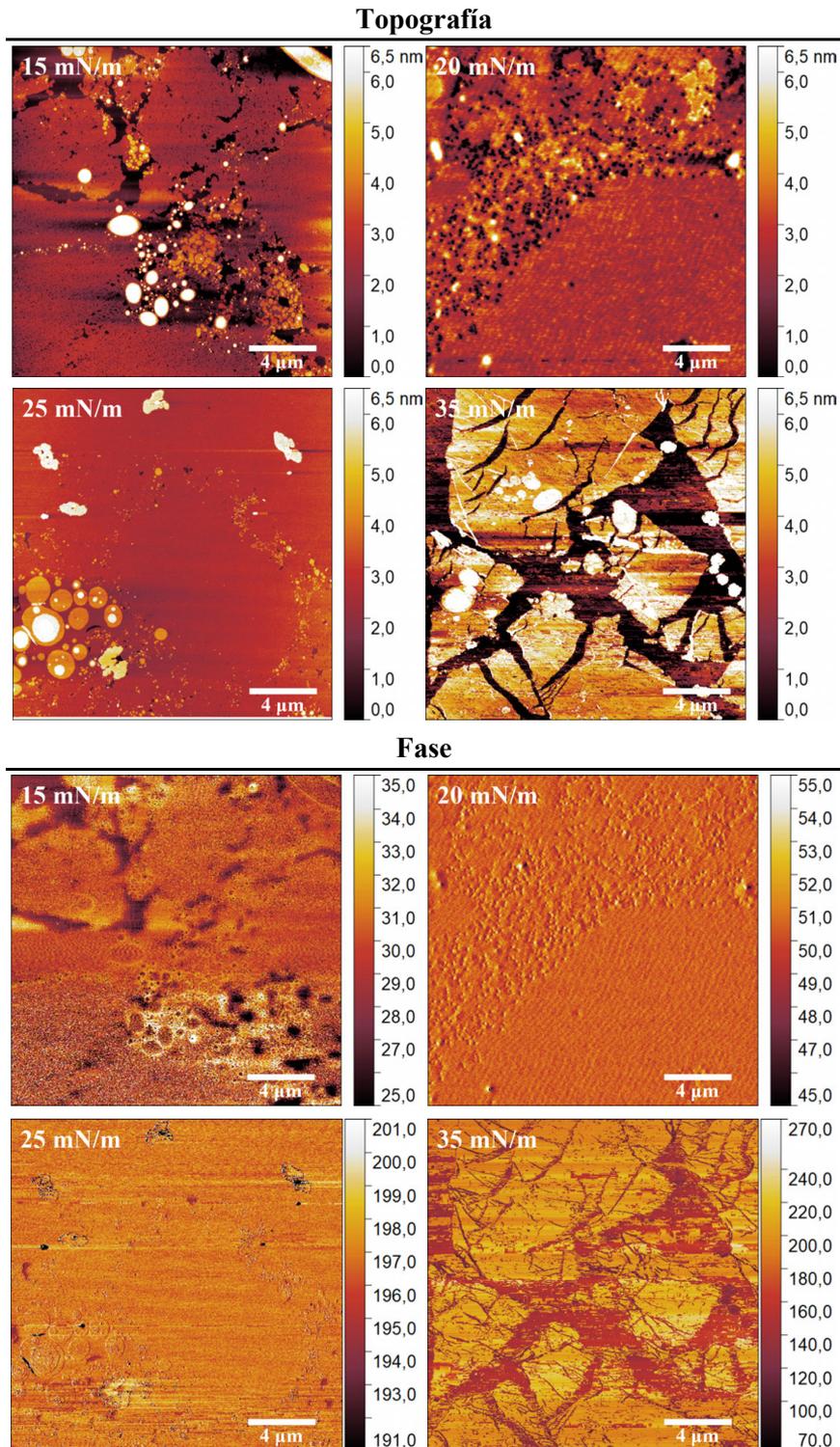
Según la rigidez de la película y las interacciones existentes con el sustrato, puede haber una reorganización durante la transferencia o transferirse de manera incompleta. Para analizar la influencia tanto de la presión como del tipo de transferencia, se registraron los espectros de absorción UV-Vis para películas LB y LS transferidas a diferentes presiones en el rango de 15 a 35 mN/m (**Figura 7.13**).



**Figura 7.13.** Espectros de absorción UV-Vis para películas LB/LS preparadas sobre cuarzo a 15 ( $\square, \blacksquare$ ), 25 ( $\triangle, \blacktriangle$ ) y 35 mN/m ( $\circ, \bullet$ ). Cada traza corresponde al espectro promedio determinado a 3 alturas distintas. Los símbolos cerrados corresponden a muestras LB y los abiertos a LS. En el caso de las películas LB se representa la absorbancia registrada para las muestras dividida entre 2 para tener en cuenta sólo la señal de 1 capa porque la película LB se deposita por las 2 caras del cuarzo.

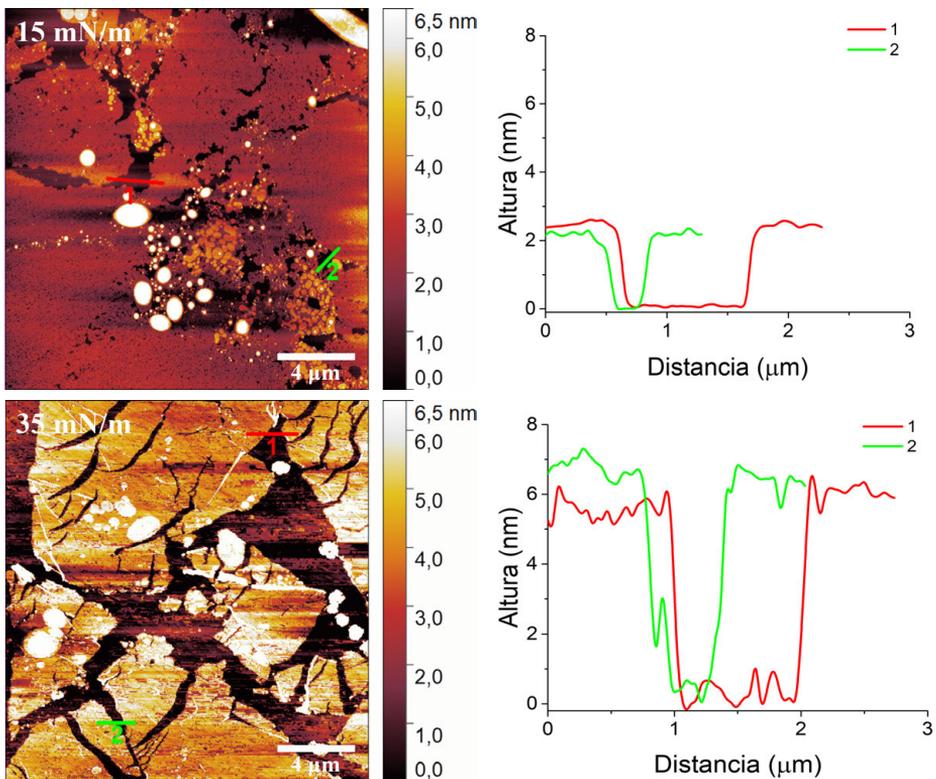
La **Figura 7.13** muestra cómo la tendencia de los espectros tanto en el caso de las películas LB como LS es la misma: al aumentar la presión superficial de 15 a 25 mN/m incrementa la absorbancia, mientras que si se sigue aumentando la presión hasta 35 mN/m, la señal obtenida es menor que las demás (LB) o casi idéntica a la de 15 mN/m (LS). Asimismo, las absorbancias obtenidas para las películas LS son sistemáticamente mayores que las correspondientes a los depósitos LB en todos los casos. La tendencia observada con el incremento de la presión de transferencia puede explicarse por el aumento de densidad superficial de 15 a 25 mN/m, lográndose un mayor empaquetamiento y grado de recubrimiento, que se traduce en un aumento de señal. Por otra parte, la presión de 35 mN/m probablemente involucra la transferencia de una película ya colapsada (el colapso se estimó en torno a 37,5 mN/m a partir de las imágenes de BAM) o bien la película es demasiado rígida para lograrse un depósito con un alto grado de recubrimiento.

Con el fin de corroborar esta hipótesis, se prepararon películas LB sobre mica a diferentes presiones en el rango de 15 a 35 mN/m y se analizaron por AFM. En la **Figura 7.14** se presentan imágenes de topografía y fase representativas de las muestras preparadas.



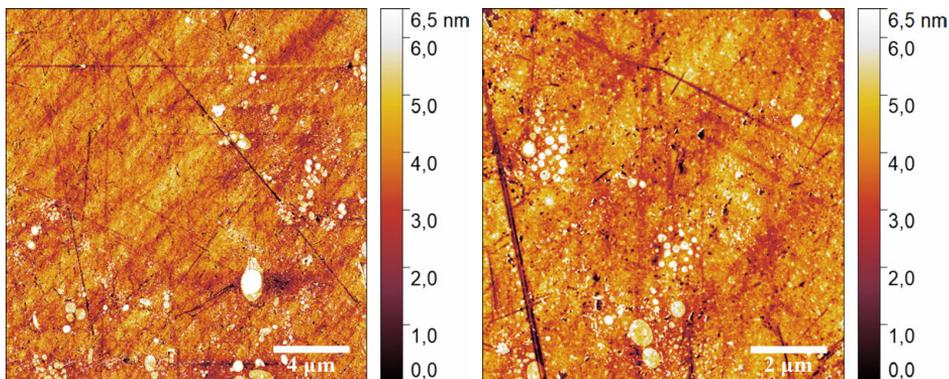
**Figura 7.14.** Imágenes AFM representativas de topografía y de fase de películas LB de C<sub>12</sub>-RhMOP transferidas sobre mica a diferentes presiones superficiales: 15, 20, 25 y 35 mN/m.

Las imágenes registradas muestran un aumento del recubrimiento superficial al pasar de 15 a 25 mN/m, que además es progresivo como puede observarse a la presión intermedia de 20 mN/m. Por otra parte, el recubrimiento obtenido en la muestra preparada a 35 mN/m es menor que a las otras tres presiones y los dominios presentan alturas superiores (valores entre 5 y 6 nm) a las obtenidas, por ejemplo, en la muestra preparada a 15 mN/m (2-2,5 nm) –ver perfiles de altura representados en la **Figura 7.15**–. Esto confirma el colapso de la película a 35 mN/m. Además, de acuerdo a las imágenes de fase, las muestras con mayor homogeneidad son las preparadas a 20 y 25 mN/m, siendo superior la de esta última. De este modo, se infiere a partir de las imágenes de AFM que la presión óptima de transferencia corresponde a 25 mN/m.



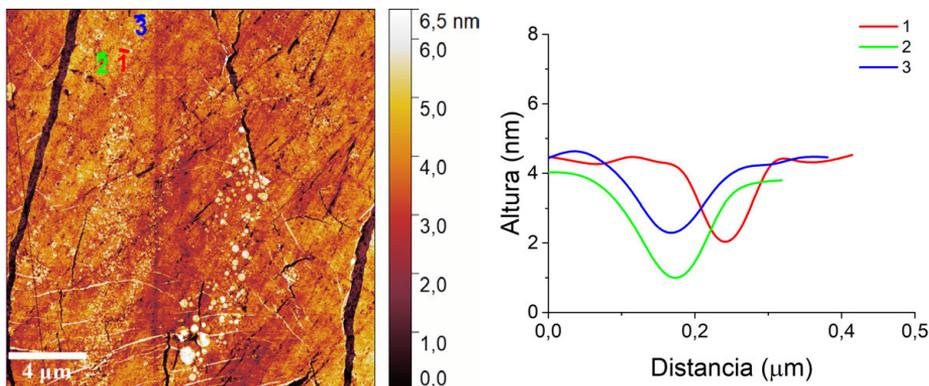
**Figura 7.15.** Espesores de películas LB de C<sub>12</sub>-RhMOP transferidas sobre mica a 15 (arriba) y 35 mN/m (abajo), estimados por AFM a partir de perfiles de altura en diferentes defectos de las mismas.

Una vez determinada la presión óptima, se pasó a analizar la diferencia entre las muestras preparadas empleando el método de transferencia horizontal o vertical. Como se refleja en la **Figura 7.16**, las películas preparadas mediante Langmuir-Schaefer presentan un grado de recubrimiento similar al de las películas LB (**Figura 7.14**), pero la presencia de agregados es significativamente menor, por lo que la calidad de los depósitos obtenidos mediante deposición horizontal es superior que mediante transferencia vertical.



**Figura 7.16.** Imágenes AFM de películas LS transferidas sobre cuarzo a 25 mN/m en condiciones óptimas. Las rayas observadas en la superficie corresponden a defectos en la superficie del cuarzo.

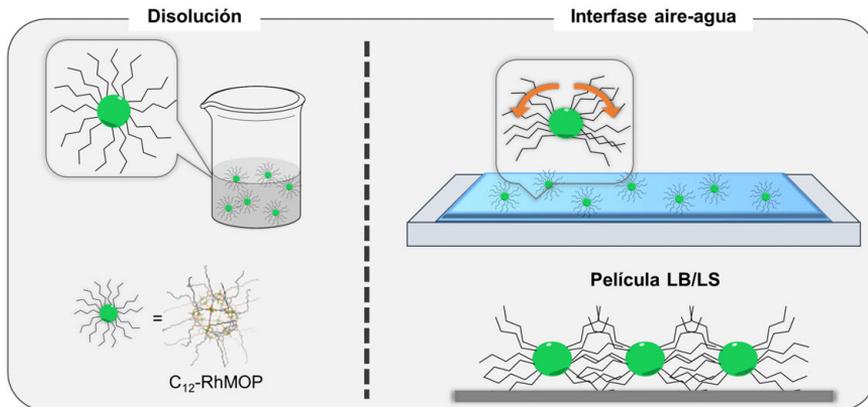
Se analizó también el espesor de la monocapa de C<sub>12</sub>-RhMOP transferida mediante deposición LS, para analizar la disposición de las moléculas en la película. El espesor promedio es de, aproximadamente, 2,5 nm (**Figura 7.17**). Si además de este valor se tiene en cuenta el área por molécula a 25 mN/m obtenida directamente de la isoterma  $\pi$ -A (5,5 nm<sup>2</sup>/molécula), una de las organizaciones más plausibles es aquella en la que el núcleo del MOP tiene una gran parte de su superficie en contacto directo con el agua y las cadenas alquílicas se orientan hacia los laterales.



**Figura 7.17.** Imagen AFM de una película LS preparada en condiciones óptimas sobre un sustrato de cuarzo (izquierda) y perfiles de altura registrados en pequeños defectos de la película para estimar el espesor del depósito (derecha).

De este modo, la altura determinada mediante AFM coincide esencialmente la dimensión del núcleo del cuboctaedro, que en este caso está en buen acuerdo con la dimensión estimada a partir de la estructura de MOP-18 (ver **Figura 7.1**). Por otra parte, si tomamos como cuerpo geométrico una esfera, el área por molécula obtenida a partir de la isoterma  $\pi$ -A corresponde a una esfera de aproximadamente 2,65 nm de diámetro, valor muy similar también al estimado para el núcleo del MOP. Todo ello parece indicar que se produce un entrelazamiento casi completo entre las cadenas dodecilalquilo de las distintas moléculas de MOP, lo cual también explica el

empaquetamiento compacto observado en las imágenes de AFM. En la **Figura 7.18** se representa esquemáticamente la ordenación propuesta.



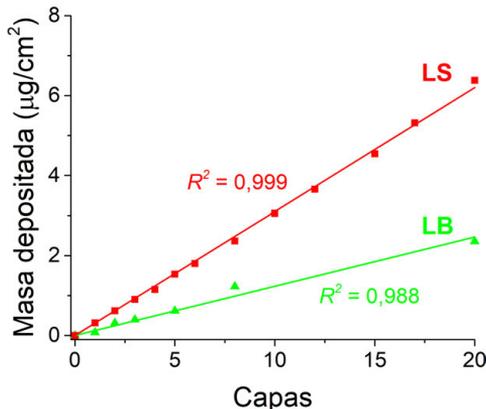
**Figura 7.18.** Estructura propuesta para el ordenamiento del compuesto C<sub>12</sub>-RhMOP en la interfase aire-agua y en los depósitos LB/LS, con un achatamiento de las cadenas alquílicas expuestas al exterior o en contacto con la superficie del agua e interdigitación entre las diferentes moléculas de MOP.

De este modo, la mayor parte de los estudios posteriores se basaron en el empleo de la transferencia LS para la preparación de los depósitos. Una de las ventajas de la aplicación de esta técnica es la posibilidad de preparar multicapas rápidamente de manera secuencial, así como el uso de soportes no rígidos para la transferencia, ya que pueden ser sujetos en una pieza rígida mediante cinta adhesiva de doble cara, por el lado no expuesto a la película LS.

### 3.2.3. Fabricación de multicapas. Caracterización del ángulo de contacto y propiedades de adsorción de los depósitos

Una vez determinadas las condiciones óptimas de transferencia, se analizó la posibilidad de preparar depósitos multicapa. Uno de los factores clave a la hora de depositar varias monocapas es la existencia de defectos y agregados, puesto que afectan a la transferencia de las siguientes capas, disminuyendo la cantidad de material depositado. Para ello, se recurrió al uso de la microbalanza de cristal de cuarzo y se depositaron hasta 20 monocapas. Como ya se indicó en el **Capítulo 2, Sección 4.6**, gracias a la aproximación de Sauerbrey, es posible correlacionar de manera directa la masa depositada por unidad de área en el cristal de cuarzo con la disminución de frecuencia observada con la deposición de diferente número de capas. En la **Figura 7.19** se representan los cambios de masa obtenidos en muestras LB y LS preparadas en condiciones óptimas. En primer lugar se observa, como ya se había inferido de las imágenes AFM, espectros de absorción UV-Vis e isothermas  $\pi$ -A, que la

calidad de los depósitos LB es inferior a la de las películas LS, en términos de un menor recubrimiento y mayor presencia de agregados. Esto claramente afecta a la deposición secuencial, puesto que el ajuste lineal de los datos experimentales arroja una proporción masa depositada/número de capas notablemente inferior en el caso de las películas LB (0,12 µg/cm<sup>2</sup>), en comparación con los depósitos LS (0,31 µg/cm<sup>2</sup>). No obstante, la deposición de las películas LB sigue una proporción aproximadamente lineal y constante, lo cual sugiere que, a pesar de la mayor cantidad de defectos y agregados, éstos se distribuyen de manera homogénea en la película.



**Figura 7.19.** Evolución de la densidad de masa en el disco de cuarzo frente al número de capas depositadas mediante transferencia LB (▲) y LS (■). Las muestras se prepararon a una presión de transferencia de 25 mN/m empleando disoluciones preparadas en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Asimismo, se depositaron también con éxito películas LS sobre otros sustratos, como Si(100) y Si(100)/SiO<sub>2</sub> con electrodos interdigitados, de cara a explorar su futuro uso como sensores químicos para gases y vapores. Los resultados relativos a la preparación de multicapas resultan interesantes de cara a explorar la aplicación de estos depósitos, por ejemplo, como capa selectiva en procesos de separación de gases, en estudios de adsorción o bien como recubrimientos hidrófobos. Por otra parte, también demuestran que las películas LB/LS de MOP pueden ser depositadas sobre sustratos de diferente naturaleza sin necesidad de una funcionalización previa de los mismos. A continuación, en esta sección, se describirán los resultados de adsorción y modificación de superficies, mientras que la fabricación y caracterización de películas selectivas para separación de gases se presentará más en detalle en la **Sección 3.3** de este capítulo.

Para analizar el carácter hidrófobo/hidrófilo de los recubrimientos, se depositó una capa LS sobre dos sustratos de diferente naturaleza (vidrio –hidrófilo– y PTMSP –hidrófobo–) y se registró el ángulo de contacto para una gota de agua. En la **Tabla 7.1** se muestran los resultados obtenidos.

*A priori* se esperaba un carácter hidrófobo, debido a la presencia de las cadenas alquílicas en la periferia del MOP. Esta hipótesis se ve confirmada por el aumento del ángulo de contacto en el sustrato de vidrio. El valor de ángulo de contacto resulta, sin

embargo, inferior al reportado, por ejemplo, para recubrimientos LS de ácido octadecilfosfónico (92,5°)<sup>15</sup>. Esto estaría de acuerdo con el empaquetamiento propuesto para las películas LS de C<sub>12</sub>-RhMOP (**Figura 7.18**), en el que las cadenas alquílicas se interdigitan lateralmente y, por tanto, la densidad de cadenas expuestas hacia el aire resulta menor que la esperada para la molécula con todos los grupos dodecilalquilo extendidos. Puede observarse también una disminución del ángulo de contacto de 104,3° a 75,0° para los sustratos de PTMSP, que resultan más hidrófilos con la película LS depositada. Los valores obtenidos tanto en vidrio como en PTMSP son prácticamente idénticos, lo que parece indicar que el empaquetamiento de las monocapas es similar en ambos casos.

**Tabla 7.1.** Valores de ángulo de contacto (valor medio ± desviación) para agua determinados mediante el método de la gota sésil sobre sustratos de vidrio y PTMSP para películas LS de C<sub>12</sub>-RhMOP preparadas en condiciones óptimas. A efectos comparativos, se incluyen también los valores de los sustratos sin recubrir.

Muestra	Sustrato	Ángulo contacto (°)
<b>Sustrato sin recubrir</b>	Vidrio	40,8 ± 0,3
	PTMSP	104,3 ± 0,4
<b>LS 1 capa</b>	Vidrio	75,3 ± 1,0
	PTMSP	75,0 ± 0,2

Comparando los valores obtenidos con los reportados para películas LS de UiO-66-COOH(Zr) + ODP (ver **Capítulo 4, Sección 3.3** y Andrés *et al.*<sup>15</sup>), éstos resultan menores, disminuyendo desde los 114,7° de los depósitos de MOF + ODP a 75,3° para las películas LS de C<sub>12</sub>-RhMOP, debido a la significativamente inferior rugosidad (0,3-0,5 nm y 40-60 nm para el MOP y el sistema MOF + ODP, respectivamente) y al carácter hidrófilo del núcleo del MOP. Por otra parte, cabe señalar también la gran diferencia en el espesor de las películas, de los aproximadamente 2,5 nm para las películas de C<sub>12</sub>-RhMOP a los 200 nm para los depósitos UiO-66-COOH(Zr) + ODP. Este bajo espesor y alta planaridad para el MOP, podría hacer posible apilar de manera completa varias monocapas, lo cual permitiría que la película ultradelgada de MOP actúe de manera simultánea como recubrimiento para modificar el carácter hidrófilo/hidrófobo de una superficie y como capa selectiva en aplicaciones de separación de gases –que se describirá en la siguiente sección de este capítulo– y nanofiltración, o adsorción de gases y vapores –esta última aplicación se describe al final de esta sección–.

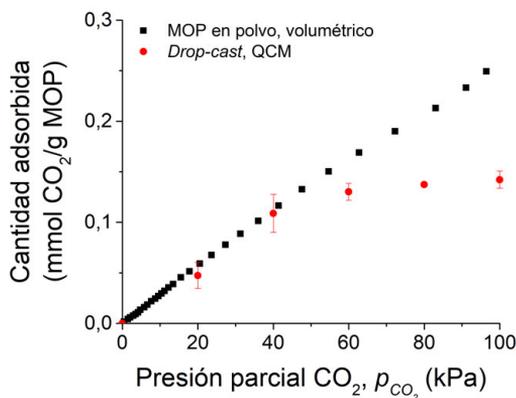
Con objeto de comprobar que el apilamiento de múltiples capas LS de C<sub>12</sub>-RhMOP sobre sustratos de PTMSP mantiene una buena homogeneidad y conserva las mismas propiedades de mojabilidad que los depósitos monocapa, se estudió el ángulo de contacto de muestras con diferente número de capas LS (**Tabla 7.2**). Como puede comprobarse, el valor se mantiene constante en el rango de 73-80° desde 1 a 30 capas

LS, con desviaciones estándar constantes de 0,1 a 0,2°, lo cual sugiere que los depósitos apenas presentan defectos y son muy homogéneos. Estas observaciones se confirmaron con estudios mediante AFM, que se presentan más detalladamente en la siguiente sección.

**Tabla 7.2.** Valores de ángulo de contacto (valor medio ± desviación) para agua determinados mediante el método de la gota sésil sobre sustratos de PTMSP con diferente número de capas LS de C<sub>12</sub>-RhMOP preparadas en condiciones óptimas. A efectos comparativos, se incluye también el valor del ángulo de contacto del sustrato sin recubrir.

Número de capas LS	Ángulo contacto (°)
0 (PTMSP puro)	104,3 ± 0,4
1	75,0 ± 0,2
3	73,6 ± 0,2
5	76,8 ± 0,1
10	74,2 ± 0,1
20	76,3 ± 0,2
30	79,4 ± 0,2

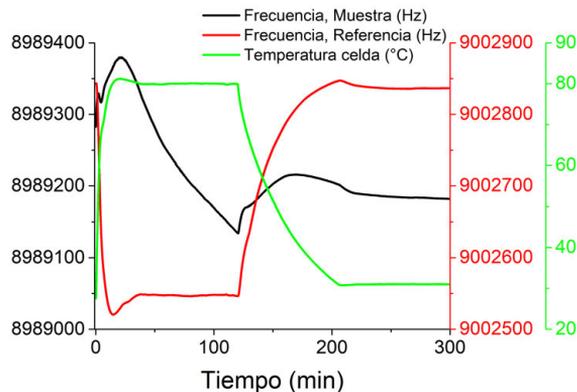
Finalmente, para la caracterización de las propiedades de adsorción se utilizó el montaje experimental basado en QCM descrito en el **Capítulo 2, Sección 5.1**. En primer lugar, se estudiaron muestras *drop-cast* y se empleó CO<sub>2</sub> como adsorbato, con el fin de poder tener una estimación del grado de activación del MOP en las condiciones que permite el sistema, ya que se limita al empleo de temperaturas máximas de 80 °C y no es posible realizar vacío. En la **Figura 7.20** se muestran los resultados obtenidos y la comparación con la adsorción de CO<sub>2</sub> para el polvo determinada mediante un sistema volumétrico convencional.



**Figura 7.20.** Isotherma de adsorción de CO<sub>2</sub> obtenida mediante un sistema basado en QCM a partir de muestras *drop-cast* de C<sub>12</sub>-RhMOP preparadas en CHCl<sub>3</sub> (●). A efectos comparativos, se incluye también la medida para el MOP en polvo determinada mediante un método volumétrico clásico (■). Las barras de error fueron determinadas a partir de la medida de, al menos, dos muestras diferentes.

Tal y como muestra la **Figura 7.20**, la adsorción de CO<sub>2</sub> para las muestras *drop-cast* coincide bastante bien con la del material en polvo hasta una presión parcial de CO<sub>2</sub> de, aproximadamente, 40 kPa, y después tiende asintóticamente a 0,15 mmol/g, que supone cerca de un 63% respecto al valor de saturación a presión atmosférica determinado volumétricamente (0,24 mmol/g). Esta diferencia puede explicarse *a priori* por las limitaciones de la etapa de activación en nuestro sistema. Sin embargo, hay que tener en cuenta también que en los estudios realizados por Furukawa *et al.* con MOP-18<sup>6</sup>, se describe que cuando el disolvente no ha sido completamente eliminado, las moléculas de MOP tienen una cierta capacidad para difundir en la película delgada. Este desplazamiento fue observado como una deriva en las imágenes de microscopía de efecto túnel (STM, del inglés *Scanning Tunneling Microscopy*).

En este caso, se observó una concentración del material en la parte activa del disco QCM, debido a que la frecuencia de resonancia final tras la activación era menor que la inicial, esto es, había una mayor densidad superficial de masa. Asimismo, durante la activación, una vez se alcanza la temperatura consigna y ésta se mantiene constante, es de esperar que el comportamiento del disco QCM de la muestra sea similar al de referencia, o en todo caso se produzca un aumento de la frecuencia resonante –es decir, una disminución de masa por unidad de superficie– debido a la evacuación del disolvente y especies adsorbidas. En la **Figura 7.21** se presenta una curva de activación para una muestra *drop-cast* de MOP.

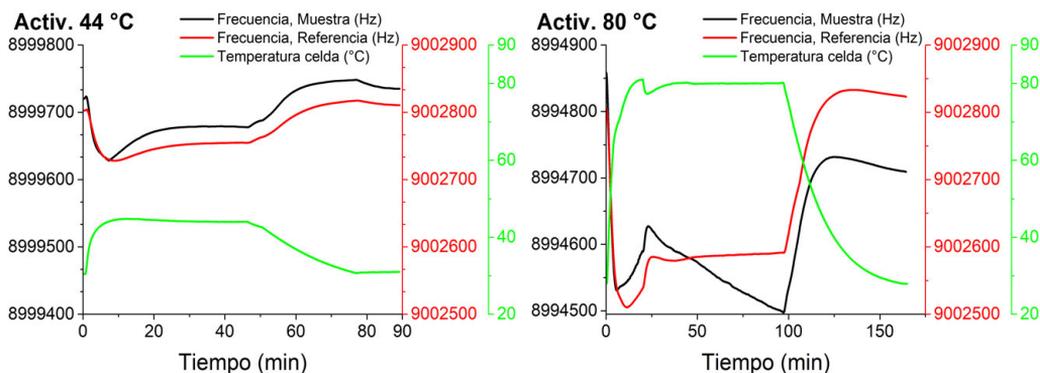


**Figura 7.21.** Curva de activación en la que se muestra el cambio en la frecuencia de resonancia para una muestra *drop-cast* de C<sub>12</sub>-RhMOP (—) y del disco de referencia de la celda QCM (—). Se incluye también la evolución de la temperatura en el interior de la celda durante el experimento (—).

La hipótesis en este caso es que, al aumentar la temperatura, la interdigitación entre las cadenas –C<sub>12</sub> de las distintas moléculas de MOP aumenta, produciéndose una mayor compactación en la película, de modo que la cantidad de moléculas presentes dentro del área activa del disco QCM (densidad de masa) se incrementa, produciendo ello una disminución en la frecuencia de resonancia de acuerdo a la ecuación de Sauerbrey (**Ec.2.17, Capítulo 2, Sección 4.6**). Asimismo, al existir una mayor interdigitación y empaquetamiento entre distintas moléculas, la superficie accesible al

interior de las cajas puede verse disminuida y, por tanto, la adsorción observada es menor que para la muestra en polvo activada bajo vacío.

Este hecho se corroboró realizando la activación a una menor temperatura, empleando para ello diclorometano como disolvente, que además presenta un punto de ebullición normal significativamente menor que el del cloroformo (puntos de ebullición normales de 39,6 °C y 61,2 °C, respectivamente). En la **Figura 7.22** se muestran las curvas de activación para muestras *drop-cast* activadas a 44 °C y 80 °C. Puede observarse cómo, para la temperatura de activación más baja, una vez alcanzada la temperatura consigna, la frecuencia de resonancia de la muestra inicialmente aumenta y, después, se mantiene constante, describiendo el comportamiento del disco de referencia. Sin embargo, en el caso de las condiciones de activación más energéticas, una vez la temperatura se encuentra en el valor final, la frecuencia de resonancia de la muestra disminuye continuamente hasta que comienza el enfriamiento.

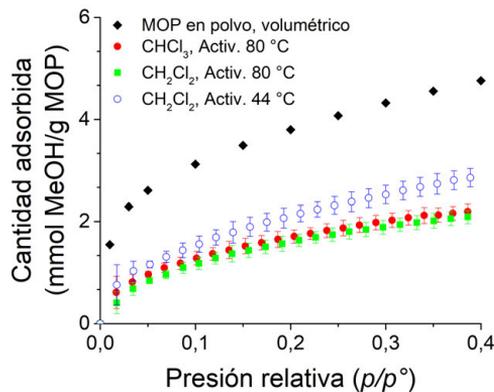


**Figura 7.22.** Curvas de activación a 44 °C (izquierda) y 80 °C (derecha) para muestras *drop-cast* de C<sub>12</sub>-RhMOP preparadas usando CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como disolvente (—). Se incluye también la evolución de la temperatura (—) y de la frecuencia de resonancia del disco de referencia (—) en el interior de la celda durante el experimento.

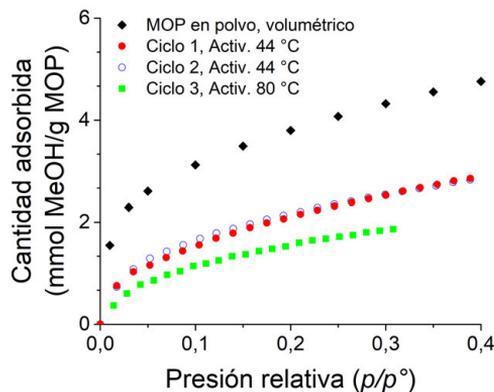
Una vez determinada la temperatura de activación óptima en la que los depósitos no sufren ningún fenómeno secundario distinto de la desgasificación, se estudiaron las propiedades de adsorción de MeOH, dado que la adsorción que presenta el material en polvo es significativamente alta (aproximadamente 5 mmol/g a  $p/p^\circ = 0,4$ ). En primer lugar, se estudiaron muestras *drop-cast* y, para corroborar el efecto de la temperatura de activación, se analizaron las propiedades de adsorción en muestras preparadas empleando como disolventes CHCl<sub>3</sub> y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y dos temperaturas de activación distintas (44 y 80 °C). Los resultados se muestran en la **Figura 7.23**.

La adsorción de las muestras preparadas, tanto en CHCl<sub>3</sub> como en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, y activadas a 80 °C, es prácticamente idéntica, lo cual está de acuerdo con la hipótesis de incremento de la interdigitación de las moléculas en la película delgada, la cual disminuye la accesibilidad de las moléculas de vapor al interior. En contraste, la

adsorción de las muestras preparadas en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y empleando una temperatura de activación inferior (44 °C) es mayor, debido a que se minimiza la difusión de las moléculas de MOP en el depósito por efecto térmico. Este efecto también fue confirmado realizando diferentes ciclos sucesivos de activación-adsorción en la misma muestra (**Figura 7.24**). En concreto, se realizó una primera activación a 44 °C seguida de un ciclo de adsorción de MeOH para, posteriormente, regenerar la muestra en las mismas condiciones y volver a determinar la adsorción. El ciclo final consistió en una activación a 80 °C seguida de la etapa de adsorción. La adsorción en el primer y segundo ciclos fue idéntica, mientras que el tercer ciclo –con una activación más energética– arrojó valores menores.

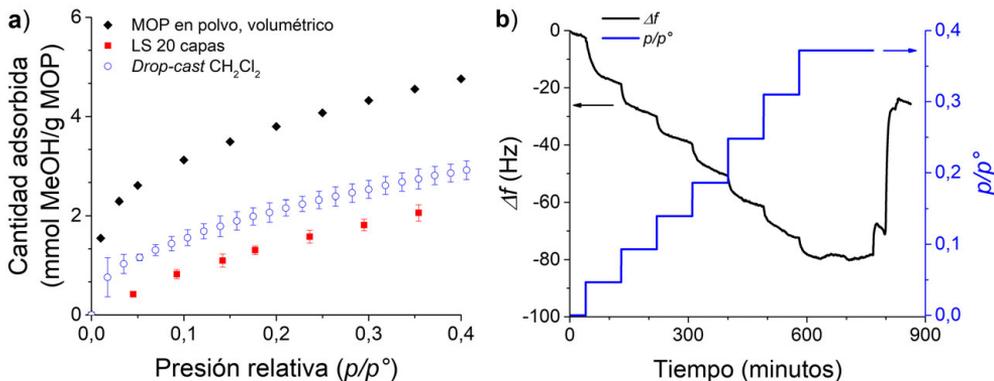


**Figura 7.23.** Isotermas de adsorción de MeOH a 25 °C obtenidas mediante un sistema basado en QCM para muestras *drop-cast* de C<sub>12</sub>-RhMOP preparadas en CHCl<sub>3</sub> (●) y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (■,○). Las muestras preparadas a partir de disoluciones en CHCl<sub>3</sub> se activaron a 80 °C y las de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 44 °C (○) y 80 °C (■), para analizar el efecto de la temperatura de activación en la adsorción de la película delgada. Se emplearon vapores saturados de MeOH a 8 °C, que se diluyeron convenientemente con una corriente de He seco hasta la concentración deseada en la celda. Las barras de error fueron determinadas a partir de la medida de, al menos, dos muestras diferentes.



**Figura 7.24.** Isotermas de adsorción de MeOH a 25 °C obtenidas mediante un sistema basado en QCM para una muestra *drop-cast* de C<sub>12</sub>-RhMOP preparada en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La muestra fue sometida a sucesivos ciclos de activación + adsorción: ciclo 1 (activación a 44 °C, ●), ciclo 2 (activación a 44 °C, ○) y ciclo 3 (activación a 80 °C, ■). Se emplearon vapores saturados de MeOH a 8 °C, que se diluyeron convenientemente con una corriente de He seco hasta la concentración deseada en la celda.

A la vista de los resultados, se prepararon muestras LS en condiciones óptimas, depositando al menos 20 capas para lograr ver de manera definida los saltos de frecuencia conforme se aumenta la concentración de vapor en la celda (**Figura 7.25b**). En la **Figura 7.25a** se representan los valores de adsorción determinados.



**Figura 7.25.** a) Isotermas de adsorción de MeOH a 25 °C obtenidas mediante un sistema basado en la plataforma QCM para muestras LS (■) de 20 capas de C<sub>12</sub>-RhMOP preparadas en condiciones óptimas. A efectos comparativos, se incluyen la adsorción de muestras *drop-cast* preparadas en condiciones óptimas (○) y del material en polvo (◆). Las muestras LS y *drop-cast* fueron activadas *in situ* en la celda a 44 °C. Se emplearon vapores saturados de MeOH a 8 °C, que se diluyeron convenientemente con una corriente de He seco hasta la concentración deseada en la celda. Las barras de error fueron determinadas a partir de la medida de, al menos, dos muestras diferentes. b) Curva  $\Delta f$  vs. t para una de las muestra LS de 20 capas de C<sub>12</sub>-RhMOP. Se representa también el valor correspondiente de  $p/p^\circ$  para cada etapa.

Como se muestra en la **Figura 7.25a**, la adsorción de las muestras LS es menor a la de los depósitos *drop-cast* en condiciones óptimas (1,81 mmol/g y 2,53 mmol/g, respectivamente, para  $p/p^\circ \approx 0,3$ ). Una posible razón para explicar este efecto sería la limitación del sistema QCM para la etapa de activación y la ocupación de parte de las cavidades por moléculas de agua. Mientras que en las muestras *drop-cast* no hay presencia de agua, en el caso de las muestras LS las moléculas de MOP están sobre la superficie del agua durante la fabricación de los depósitos, por lo que durante dicho proceso pueden incorporar agua al interior de las cavidades. Asimismo, cada transferencia implica que todo el depósito transferido hasta ese momento se moje al tocar la superficie del agua. Dado que la temperatura de activación está muy por debajo del punto de ebullición normal del agua y se realiza a presión atmosférica, las moléculas de agua adsorbidas en las cajas no pueden evacuarse de manera eficiente, disminuyendo de esta manera el volumen disponible para la adsorción de otras especies. También es posible que el mayor ordenamiento de los depósitos LS involucre la interacción entre las cadenas alquílicas de moléculas de MOF en capas contiguas, limitando aún más la entrada de gas.

Con vistas a incrementar la adsorción de los depósitos, se ensayaron distintos protocolos para intentar mejorar la activación, entre ellos realizar un paso previo de vacío *ex situ* a temperatura ambiente, previo a la activación térmica en la celda de

medida, y sumergir las muestras en diferentes disolventes volátiles para lograr intercambiar las moléculas adsorbidas por una especie más fácil de eliminar térmicamente. Sin embargo, la primera aproximación llevó a valores de adsorción menores, mientras que el segundo protocolo conducía a la pérdida de gran parte del depósito ultradelgado por disolución.

En vista de los resultados obtenidos, se decidió explorar otra de las aplicaciones propuestas en este capítulo para estos materiales: separación de gases.

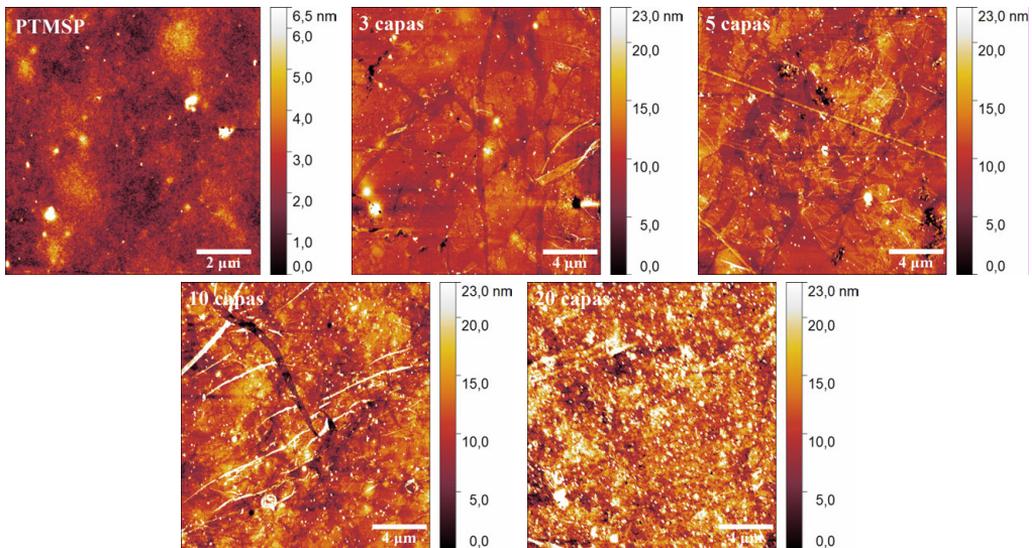
### **3.3. Fabricación de capas selectivas con aplicación en separación de gases**

Para el estudio de las propiedades de separación de depósitos ultradelgados de C<sub>12</sub>-RhMOP fabricados mediante transferencia LS, se ha empleado como soporte el polímero PTMSP. Se eligió este polímero con grupos alquilsililo voluminosos (trimetilsililo) incorporados en la unidad repetitiva, dado que presenta una alta permeabilidad a CO<sub>2</sub> (415 GPU a 1 bar)<sup>16-18</sup>, valor muy superior al de algunas de las membranas comerciales más permeables como, por ejemplo, los soportes de poli(dimetilsiloxano) (PDMS), con permeabilidades cercanas a los 50 GPU a 1 bar<sup>19</sup>. Esta alta permeabilidad de las membranas de PTMSP va unida a una baja selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (4,2 frente a los 10,1 del PDMS), de manera que la incorporación de una capa selectiva ultradelgada puede permitir mejorar la selectividad sin penalizar demasiado la permeabilidad. A este fin, diversos estudios en la literatura han mostrado la idoneidad de este polímero para la deposición de películas LB<sup>20-22</sup>, dado que se pueden preparar membranas densas muy planas (*RMS* de 1,06 nm a partir de imágenes de AFM<sup>23</sup>) y con espesores cercanos a los 100 μm, mediante *drop-casting* de disoluciones de PTMSP en disolventes orgánicos (protocolo descrito en el **Capítulo 2, Sección 6**). Asimismo, estudios previos en el grupo de investigación han demostrado también la aplicabilidad de este polímero para la preparación de multicapas moleculares de polímeros de microporosidad intrínseca (PIM), mediante deposición horizontal (LS)<sup>23-24</sup>. Por otra parte, el análogo MOP-18<sup>25-26</sup> así como otros MOP, como MOP-15<sup>27</sup>, han sido utilizados previamente con éxito en membranas de matriz mixta (MMM, del inglés *Mixed Matrix Membranes*).

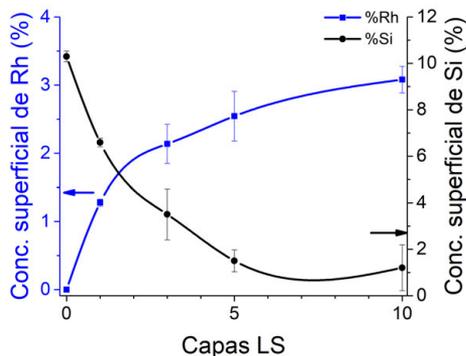
En vista de la buena deposición de multicapas LS de C<sub>12</sub>-RhMOP sobre discos QCM (**Figura 7.19**), se ensayó la transferencia de diferente número de capas sobre soportes de PTMSP. En la **Figura 7.26** se muestran imágenes AFM características de muestras con 3, 5, 10 y 20 capas de MOP.

Puede observarse un buen recubrimiento de la superficie del polímero, incluso después de la deposición de sólo 3 capas LS, con una ligera presencia de defectos y aglomeraciones de MOP. La deposición de un número superior de capas conduce a una disminución de estos defectos, que prácticamente desaparecen cuando los depósitos tienen 20 monocapas. El estudio de estas muestras mediante XPS muestra un aumento secuencial de la cantidad de Rh y una disminución progresiva de la señal de Si del

soporte de PTMSP conforme aumenta el número de capas de C<sub>12</sub>-RhMOP (**Figura 7.27**). Este aumento se produce hasta la deposición de 5 capas (espesor aproximado de 12,5 nm), alcanzando posteriormente un valor aproximadamente asintótico, coincidiendo de este modo con el espesor límite de sondeo superficial de la técnica y demostrando, por tanto, la buena calidad de los depósitos. Los espectros XPS y sus ajustes se muestran en el **Anexo I**.

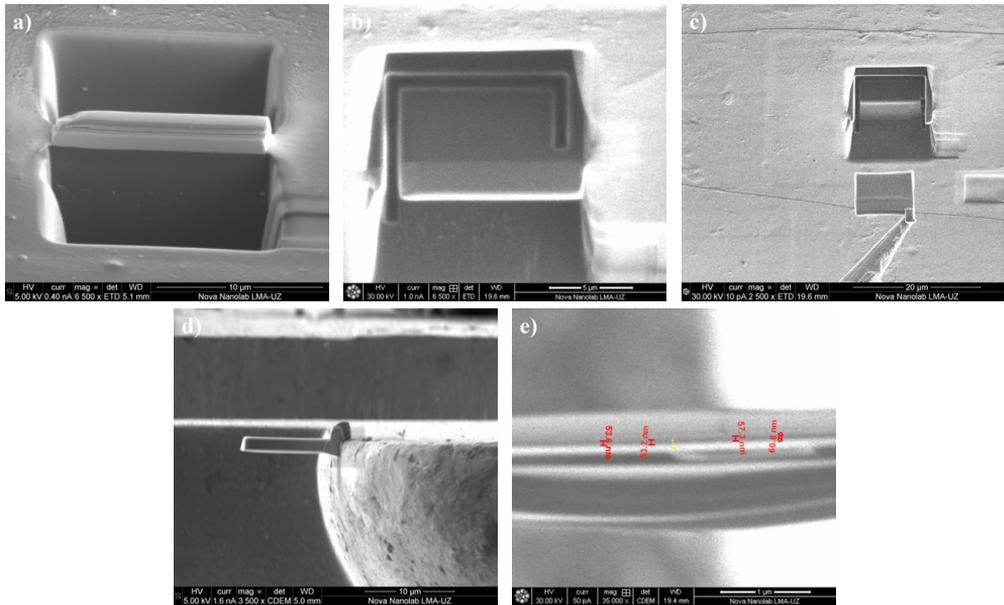


**Figura 7.26.** Imágenes AFM representativas de muestras con 3, 5, 10 y 20 capas LS de C<sub>12</sub>-RhMOP transferidas en condiciones óptimas sobre soportes de PTMSP. A efectos comparativos, se incluye también una imagen AFM de un sustrato de PTMSP sin recubrir.



**Figura 7.27.** Concentraciones superficiales (%) de Rh (■) y Si (●) para muestras LS de C<sub>12</sub>-RhMOP sobre PTMSP de 1, 3, 5 y 10 capas preparadas en condiciones óptimas. A efectos comparativos, se incluye el contenido en Si (%) para un soporte de PTMSP sin recubrir. Las barras de error fueron obtenidas a partir del promedio de, al menos, dos muestras diferentes.

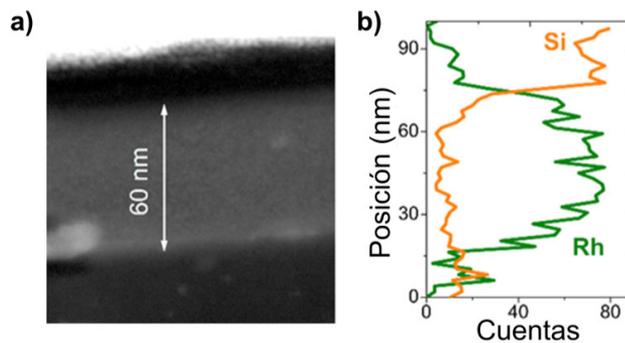
Por otra parte, con el objetivo de tener una caracterización más detallada de los depósitos con mayor número de capas, se preparó mediante FIB-SEM una lamela de una muestra con 30 capas LS de MOP para determinar el espesor del depósito de MOP mediante STEM. En la **Figura 7.28** se muestran imágenes representativas del proceso de preparación de la lamela.



**Figura 7.28.** Imágenes SEM representativas del proceso de fabricación (a, b), extracción (c, d) y adelgazamiento final (e) de una lamela extraída de una muestra de PTMSP con 30 capas LS de C<sub>12</sub>-RhMOP depositadas en condiciones óptimas.

En primer lugar, se realiza un desbastado de la muestra con iones (*ion milling*, en este caso se utilizó Ga<sup>+</sup>) para revelar (**Figura 7.28a,b**) y extraer la lamela con ayuda de una sonda (**Figura 7.28c**). Este espécimen es soportado después sobre una rejilla de TEM (**Figura 7.28d**) y se realiza un proceso de adelgazamiento para que la muestra tenga un espesor apropiado (**Figura 7.28e**).

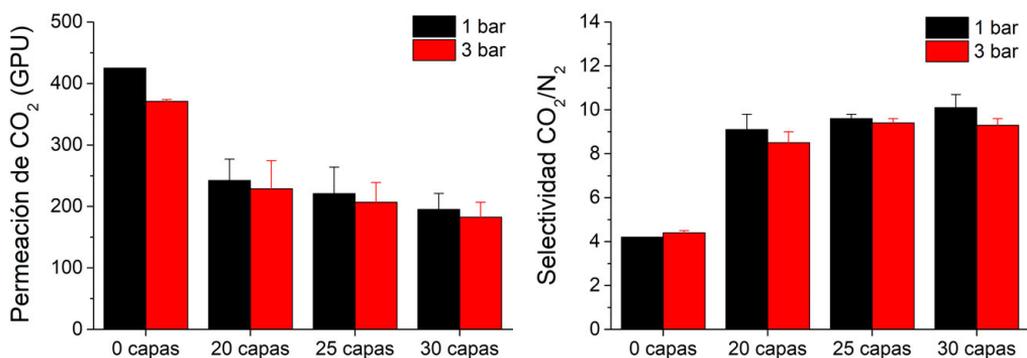
El estudio del espécimen mediante STEM utilizando un detector HAADF (del inglés, *High Angle Annular Dark Field*), permitió estimar un espesor para la capa de MOP de unos 60 nm (**Figura 7.29a**), que coincide con los aproximadamente 65 nm derivados a partir del análisis de las señales EDS de Rh y Si (**Figura 7.29b**).



**Figura 7.29.** Caracterización mediante STEM de una lamela extraída de una muestra de 30 capas LS de C<sub>12</sub>-RhMOP depositadas sobre PTMSP en condiciones óptimas: (a) Imagen STEM-HAADF mostrando el espesor de la capa de MOP. (b) Variación de las señales EDS de los picos Rh L $\alpha$  (—) y Si K $\alpha$  (—) a lo largo del perfil de la lamela.

En vista de los resultados de la caracterización mediante AFM y STEM, se decidió llevar a cabo los experimentos de separación de gases con muestras entre 20 y 30 capas. Se estudió el comportamiento de estos depósitos para la separación de CO<sub>2</sub> simulando condiciones de postcombustión (temperatura de alimentación 35 °C, presiones de 1 y 3 bar y composición CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de 10/90 en volumen). Los resultados de permeación de CO<sub>2</sub> y selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> se muestran en la **Figura 7.30**.

Los soportes de PTMSP sin recubrir presentan una alta permeación de CO<sub>2</sub> (415 GPU a 1 bar) pero una baja selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (4,2). La incorporación de entre 20 y 30 capas LS de C<sub>12</sub>-RhMOP supone un incremento de la selectividad hasta valores de 9,1 - 10,1 a 1 bar, a la vez que se mantiene una alta permeación de CO<sub>2</sub> (entre 242 y 195 GPU a 1 bar), debido al pequeño espesor de la capa selectiva (65 nm) en comparación con el soporte de PTMSP (en torno a 80 μm). Poniendo estos valores en perspectiva con los publicados en la literatura para capas LS de diferentes polímeros de microporosidad intrínseca, las selectividades obtenidas para las muestras de PTMSP con 30 capas de MOP son menores que las reportadas para los polímeros PIM-TMN-Trip<sup>23</sup> y PIM-EA-TB(H<sub>2</sub>)<sup>24</sup>, donde TMN-Trip y EA-TB hacen referencia a las unidades repetitivas (tetrahidronaftiltripliceno y una base de Tröger basada en la unidad etilantraceno, respectivamente). Sin embargo, los valores de permeación obtenidos con las películas de C<sub>12</sub>-RhMOP son significativamente mayores (195 GPU) que los reportados para PIM-TMN-Trip y PIM-EA-TB(H<sub>2</sub>) (134 y 118 GPU, respectivamente).



**Figura 7.30.** Medidas de permeación de CO<sub>2</sub> (izquierda) y selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (derecha) para muestras de PTMSP recubiertas con 20, 25 y 30 capas LS de C<sub>12</sub>-RhMOP depositadas en condiciones óptimas. La temperatura de la alimentación se mantuvo a 35 °C. Las barras de error fueron obtenidas a partir del promedio de, al menos, dos muestras distintas.

De este modo, los resultados obtenidos muestran la aplicabilidad de películas ultradelgadas de MOP como capa selectiva en membranas para separación de gases, reduciendo además la cantidad de material necesario para construir la membrana (para la preparación de 30 capas se emplean únicamente unos 0,06 mg de MOP), a la vez que se mantiene un alto flujo de gas.

#### **4. Resumen y conclusiones**

En este capítulo se aborda el estudio de un cuboctaedro basado en unidades *paddle-wheel* de Rh(II)-Rh(II), C<sub>12</sub>-RhMOP. Estos dímeros de Rh se conectan a través de ligandos bencenodicarboxilato, que incorporan en su esqueleto una funcionalización alquílica de 12 átomos de carbono, cuya disposición periférica en el poliedro permite su procesabilidad en disolución.

Este compuesto permite formar películas densas y compactas en la interfase aire-agua, que pueden ser transferidas sobre soportes de diferente naturaleza. Estas monocapas presentan una baja rugosidad y un espesor aproximado de 2,5 nm y, bajo condiciones óptimas, conducen a recubrimientos homogéneos de las superficies. Estos resultados y las áreas por molécula obtenidas sobre la superficie del agua sugieren una organización de las moléculas en la que las cadenas están orientadas preferentemente hacia los laterales y se produce una interdigitación entre las diferentes cajas individuales.

El bajo espesor y alta planaridad hacen posible la deposición secuencial de capas lo cual permitió preparar capas selectivas de varias decenas de nanómetros sobre membranas densas del polímero poroso permeable PTMSP. Estas membranas de MOP soportadas mostraron un incremento en la selectividad a CO<sub>2</sub> en mezclas CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> bajo condiciones similares a las de postcombustión, así como un descenso en la permeabilidad. Estos resultados confirman la preparación de depósitos densos en los que el CO<sub>2</sub> difunde preferencialmente a través de la membrana por un proceso de disolución-difusión, y el pequeño espesor impone una menor resistencia al paso de gas, con un menor gasto energético.

La investigación presentada en este capítulo demuestra la aplicabilidad de la técnica LB para la preparación de depósitos densos ultradelgados de moléculas porosas, como los MOP, empleando muy pequeñas cantidades de material.

## 5. Referencias

- (1) Chui, S. S. Y.; Lo, S. M. F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D., A Chemically Functionalizable Nanoporous Material. *Science* **1999**, *283* (5405), 1148.
- (2) Li, H.; Eddaoudi, M.; Groy, T. L.; Yaghi, O. M., Establishing Microporosity in Open Metal–Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate). *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120* (33), 8571-8572.
- (3) Furukawa, S.; Horike, N.; Kondo, M.; Hijikata, Y.; Carné-Sánchez, A.; Larpent, P.; Louvain, N.; Diring, S.; Sato, H.; Matsuda, R.; Kawano, R.; Kitagawa, S., Rhodium–Organic Cuboctahedra as Porous Solids with Strong Binding Sites. *Inorganic Chemistry* **2016**, *55* (21), 10843-10846.
- (4) Kawano, R.; Horike, N.; Hijikata, Y.; Kondo, M.; Carné-Sánchez, A.; Larpent, P.; Ikemura, S.; Osaki, T.; Kamiya, K.; Kitagawa, S.; Takeuchi, S.; Furukawa, S., Metal–Organic Cuboctahedra for Synthetic Ion Channels with Multiple Conductance States. *Chem* **2017**, *2* (3), 393-403.
- (5) Carné-Sánchez, A.; Albalad, J.; Grancha, T.; Imaz, I.; Juanhuix, J.; Larpent, P.; Furukawa, S.; Maspoch, D., Postsynthetic Covalent and Coordination Functionalization of Rhodium(II)-Based Metal–Organic Polyhedra. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (9), 4094-4102.
- (6) Furukawa, H.; Kim, J.; Plass, K. E.; Yaghi, O. M., Crystal Structure, Dissolution, and Deposition of a 5 nm Functionalized Metal–Organic Great Rhombicuboctahedron. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (26), 8398-8399.
- (7) Chifotides, H. T.; Dunbar, K. R., Rhodium Compounds. In *Multiple Bonds between Metal Atoms*, Cotton, F. A.; Murillo, C. A.; Walton, R. A., Eds. Springer US: Boston, MA, 2005; pp 465-589.
- (8) Christoph, G. G.; Koh, Y. B., Metal-Metal Bonding in Dirhodium Tetracarboxylates. Trans Influence and Dependence of the Rhodium-Rhodium Bond Distance Upon the Nature of the Axial Ligands. *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101* (6), 1422-1434.
- (9) Carné-Sánchez, A.; Craig, G. A.; Larpent, P.; Guillerme, V.; Urayama, K.; Maspoch, D.; Furukawa, S., A Coordinative Solubilizer Method to Fabricate Soft Porous Materials from Insoluble Metal–Organic Polyhedra. *Angewandte Chemie* **2019**, *131* (19), 6413-6416.
- (10) Carné-Sánchez, A.; Craig, G. A.; Larpent, P.; Hirose, T.; Higuchi, M.; Kitagawa, S.; Matsuda, K.; Urayama, K.; Furukawa, S., Self-Assembly of Metal–Organic Polyhedra into Supramolecular Polymers with Intrinsic Microporosity. *Nature Communications* **2018**, *9* (1), 2506.
- (11) Mackay, D.; Bobra, A.; Shiu, W. Y.; Yalkowsky, S. H., Relationships between Aqueous Solubility and Octanol-Water Partition Coefficients. *Chemosphere* **1980**, *9* (11), 701-711.
- (12) Yalkowsky, S. H.; He, Y.; Jain, P., *Handbook of Aqueous Solubility Data*. CRC Press: 2016.
- (13) Enriquez Garcia, A.; Jalilvand, F.; Niksirat, P., Reactions of Rh<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub> with Thiols and Thiolates: A Structural Study. *Journal of Synchrotron Radiation* **2019**, *26* (2), 450-461.
- (14) Wen, H.; Cheng, B.-M.; Tanner, P. A., Optical Properties of Selected 4d and 5d Transition Metal Ion-Doped Glasses. *RSC Advances* **2017**, *7* (42), 26411-26419.
- (15) Andrés, M. A.; Sicard, C.; Serre, C.; Roubeau, O.; Gascón, I., Ultrathin Hydrophobic Films Based on the Metal Organic Framework UiO-66-COOH(Zr). *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2019**, *10*, 654-665.
- (16) Masuda, T.; Isobe, E.; Higashimura, T.; Takada, K., Poly[1-(Trimethylsilyl)-1-Propyne]: A New High Polymer Synthesized with Transition-Metal Catalysts and Characterized by Extremely High Gas Permeability. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105* (25), 7473-7474.
- (17) Nagai, K.; Masuda, T.; Nakagawa, T.; Freeman, B. D.; Pinnau, I., Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and Related Polymers: Synthesis, Properties and Functions. *Progress in Polymer Science* **2001**, *26* (5), 721-798.

- (18) Du, N.; Park, H. B.; Robertson, G. P.; Dal-Cin, M. M.; Visser, T.; Scoles, L.; Guiver, M. D., Polymer Nanosieve Membranes for CO<sub>2</sub>-Capture applications. *Nature Materials* **2011**, *10* (5), 372-375.
- (19) Taniguchi, I.; Wada, N.; Kinugasa, K.; Higa, M., CO<sub>2</sub> Capture by Polymeric Membranes Composed of Hyper-Branched Polymers with Dense Poly(oxyethylene) Comb and Poly(amidoamine). In *Open Physics*, 2017; Vol. 15, p 662.
- (20) Lin, C.; Chen, Q.; Yi, S.; Wang, M.; Regen, S. L., Polyelectrolyte Multilayers on PTMSP as Asymmetric Membranes for Gas Separations: Langmuir–Blodgett Versus Self-Assembly Methods of Anchoring. *Langmuir* **2014**, *30* (3), 687-691.
- (21) Wang, M.; Janout, V.; Regen, S. L., Gas Transport across Hyperthin Membranes. *Accounts of Chemical Research* **2013**, *46* (12), 2743-2754.
- (22) Wang, M.; Yi, S.; Janout, V.; Regen, S. L., A 7 nm Thick Polymeric Membrane with a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Selectivity of 200 That Reaches the Upper Bound. *Chemistry of Materials* **2013**, *25* (19), 3785-3787.
- (23) Benito, J.; Vidal, J.; Sánchez-Lainez, J.; Zornoza, B.; Téllez, C.; Martín, S.; Msayib, K. J.; Comesaña-Gándara, B.; McKeown, N. B.; Coronas, J.; Gascón, I., The Fabrication of Ultrathin Films and Their Gas Separation Performance from Polymers of Intrinsic Microporosity with Two-Dimensional (2D) and Three-Dimensional (3D) Chain Conformations. *Journal of Colloid and Interface Science* **2019**, *536*, 474-482.
- (24) Benito, J.; Sánchez-Lainez, J.; Zornoza, B.; Martín, S.; Carta, M.; Malpass-Evans, R.; Téllez, C.; McKeown, N. B.; Coronas, J.; Gascón, I., Ultrathin Composite Polymeric Membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separation with Minimum Thickness and High CO<sub>2</sub> Permeance. *ChemSusChem* **2017**, *10* (20), 4014-4017.
- (25) Kitchin, M.; Teo, J.; Konstas, K.; Lau, C. H.; Sumbly, C. J.; Thornton, A. W.; Doonan, C. J.; Hill, M. R., Aims: A New Strategy to Control Physical Aging and Gas Transport in Mixed-Matrix Membranes. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3* (29), 15241-15247.
- (26) Perez, E. V.; Balkus, K. J.; Ferraris, J. P.; Musselman, I. H., Metal-Organic Polyhedra 18 Mixed-Matrix Membranes for Gas Separation. *Journal of Membrane Science* **2014**, *463*, 82-93.
- (27) Liu, X.; Wang, X.; Bavykina, A. V.; Chu, L.; Shan, M.; Sabetghadam, A.; Miro, H.; Kapteijn, F.; Gascon, J., Molecular-Scale Hybrid Membranes Derived from Metal-Organic Polyhedra for Gas Separation. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10* (25), 21381-21389.



# Capítulo 8

HRhMOP-(diz)<sub>12</sub>



## **Índice Capítulo 8. HRhMOP-(diz)<sub>12</sub>**

1. Introducción .....	313
2. Síntesis, estructura y caracterización de las moléculas .....	314
3. Fabricación y caracterización de películas de Langmuir, Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer.....	319
3.1. Películas de Langmuir .....	319
3.2. Películas de Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer.....	323
3.2.1. Influencia del tipo de transferencia (horizontal/vertical) y de la presión superficial.....	323
3.2.2. Fabricación de multicapas. Caracterización del ángulo de contacto y propiedades de separación de gases .....	327
3.2.3. Estudio de la descoordinación del ligando por hidrólisis ácida. Propiedades de adsorción .....	333
4. Resumen y conclusiones .....	341
5. Referencias.....	342



## 1. Introducción

En este capítulo se describe la fabricación y caracterización de las películas de Langmuir, Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer del MOP  $[\text{Rh}_2(m\text{-bdc})_2(\text{diz})]_{12}$  ( $\text{H}_2\text{-}m\text{-bdc}$  = ácido benceno-1,3-dicarboxílico,  $\text{diz}$  = 1-dodecilimidazol) que, para mayor claridad, se abreviará como HRhMOP-( $\text{diz}$ )<sub>12</sub>, donde HRhMOP representa el núcleo del cuboetaedro sin funcionalizar ( $[\text{Rh}_2(m\text{-bdc})_2]_{12}$ ).

Como ya se indicó en la introducción del **Capítulo 7**, las estructuras basadas en clústeres tipo *paddle-wheel* Rh(II)-Rh(II) son especialmente robustas<sup>1</sup> y, por tanto, candidatas ideales para su estudio mediante la técnica LB, en contraste con la labilidad de las unidades basadas en Cu(II)<sup>2</sup>. Estos esqueletos, basados en unidades Rh(II)-Rh(II) interconectadas mediante ligandos orgánicos, presentan una gran versatilidad ya que es posible explotar la reactividad química en dos sitios diferentes: en los ligandos orgánicos mediante química covalente<sup>3-4</sup> y en los átomos de Rh mediante química de coordinación<sup>5</sup>. La primera estrategia se exploró en el **Capítulo 7**, en la que el C<sub>12</sub>-RhMOP presenta una funcionalización dodecilalcóxido en posición 5 de los ligandos benceno-1,3-dicarboxilato<sup>6</sup>. Además, en otros casos, los grupos funcionales también pueden introducirse posteriormente en los ligandos orgánicos mediante modificación post-sintética<sup>5</sup>. En este capítulo se explora la segunda estrategia, en la que se aprovecha la química de coordinación en los dímeros de Rh. Cada una de las unidades *paddle-wheel* Rh(II)-Rh(II) presenta un sitio axial externo reactivo, que puede ser sometido a reacciones de intercambio de ligandos, ya que están ocupados por moléculas de disolvente coordinadas<sup>5</sup>. Estas nuevas funcionalizaciones pueden introducirse mediante ligandos nitrogenados, gracias a la alta afinidad que presentan estos centros reactivos a ligandos *N*-dadadores<sup>7</sup>. La estructura del HRhMOP-( $\text{diz}$ )<sub>12</sub> se describirá con más detalle en la **Sección 2** de este capítulo.

Por tanto, resulta de interés el estudio de las posibles diferencias entre el MOP descrito en este capítulo y el C<sub>12</sub>-RhMOP, con estructuras muy similares, ya que la química de coordinación abre las puertas a poder sustituir o incluso eliminar fácilmente las funcionalizaciones introducidas en el MOP, lo cual permitiría, por ejemplo, aumentar la capacidad de adsorción de las películas una vez ensambladas, ya que los ligandos bloquean o dificultan el acceso de las moléculas de gas al interior de las cajas<sup>8-9</sup>. En el caso de la técnica LB, las cadenas dodecilalquilo tendrían como función permitir la solubilización del MOP y su ensamblado en forma de película delgada, siendo eliminadas posteriormente.

A lo largo de este capítulo se seguirá una estructura similar a la del **Capítulo 7**. En primer lugar, se describirá brevemente la estructura del MOP y su síntesis, y se presentará la caracterización del material. Posteriormente, se mostrará la preparación de películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett/Langmuir-Schaefer, analizando la posibilidad de preparar estos depósitos sobre diferentes sustratos y la influencia de las

condiciones de transferencia, así como la posibilidad de preparar estructuras multicapa. Después, se explorará el uso de estos depósitos en membranas para separación de gases. A lo largo de las diferentes secciones se irán poniendo en perspectiva los resultados con los obtenidos para el C<sub>12</sub>-RhMOP, para resaltar las similitudes y diferencias en el comportamiento de ambos materiales. Finalmente, se presentará el uso de un sencillo protocolo para la descoordinación de los ligandos 1-dodecilimidazol, caracterizando los depósitos modificados mediante diferentes técnicas.

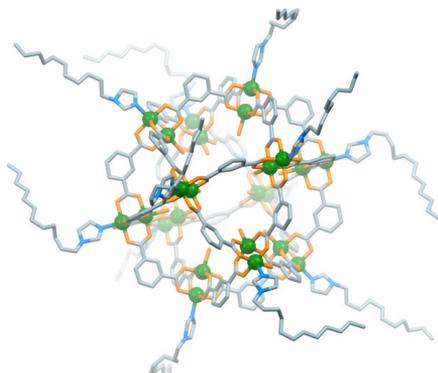
## 2. Síntesis, estructura y caracterización de las moléculas

Este MOP se basa en el cuboctaedro [Rh<sub>2</sub>(*m*-bdc)<sub>2</sub>]<sub>12</sub>, representado de manera abreviada como HRhMOP, estructura que se describió con detalle en el **Capítulo 7**. En este caso, en primer lugar, se preparan las unidades [Rh<sub>2</sub>(*m*-bdc)<sub>2</sub>]<sub>12</sub> y, posteriormente, se introduce la funcionalización dodecilalquilo mediante química de coordinación. Por tanto, la primera diferencia con respecto al C<sub>12</sub>-RhMOP es que las cadenas alquílicas penden de un sitio distinto en la estructura. Además, en este caso, cada dímero Rh(II)-Rh(II) contiene un sitio reactivo con una gran afinidad por ligandos *N*-dadores, de manera que el número de funcionalizaciones que se puede incluir en el MOP mediante esta estrategia es el mismo que el número de clústeres presentes en la molécula, es decir, 12. En este caso se utilizan unidades imidazol que incorporan una cadena lateral alquílica con 12 átomos de C (1-dodecilimidazol). Así, la segunda diferencia con el C<sub>12</sub>-RhMOP consiste en que el número de cadenas -C<sub>12</sub> por molécula de MOP es la mitad (12 en lugar de 24 en el primer caso). La posible influencia de esta diferente funcionalización en la adsorción de gases se presenta más adelante en esta sección.

En la **Figura 8.1** se muestra un modelo para HRhMOP-(diz)<sub>12</sub>, basado en la estructura reportada de un compuesto similar, HRhMOP(*tert*Py), que incorpora ligandos 4-*terc*-butil-piridina en lugar de 1-dodecilimidazol)<sup>5</sup>. En dicha estructura modelo, las dimensiones son prácticamente idénticas a las de C<sub>12</sub>-RhMOP, con una longitud máxima de la molécula de, aproximadamente, 5,2 nm con las cadenas alquílicas totalmente extendidas.

La síntesis de este MOP fue llevada a cabo por el Dr. Arnau Carné del *Grupo de Nanoquímica Supramolecular y Materiales del ICN2*, empleando un protocolo reportado en la literatura<sup>10</sup>. Todos los disolventes y reactivos empleados en la síntesis son de la casa comercial Fisher Chemicals. El ligando 1-dodecilimidazol se preparó usando el método reportado por Casal-Dujat *et al.*<sup>11</sup> para el 1-octadecilimidazol. El cuboctaedro HRhMOP se sintetiza disolviendo 100 mg de acetato de rodio(II) dímero (0,2 mmol), 160 mg de ácido isoftálico (0,96 mmol) y 105 mg de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1 mmol) en 7 mL de *N,N*-dimetilacetamida (DMA). Esta mezcla se introduce posteriormente en una estufa a 100 °C durante 48 horas. Se obtiene una suspensión, de la cual se separa el sólido y se lava con DMA, etanol y metanol. El sólido es, después, resuspendido en

acetona durante una noche. Finalmente, se separa el sólido y se seca a vacío a 85 °C durante 12 horas. El aspecto del polvo microcristalino obtenido es verdoso.

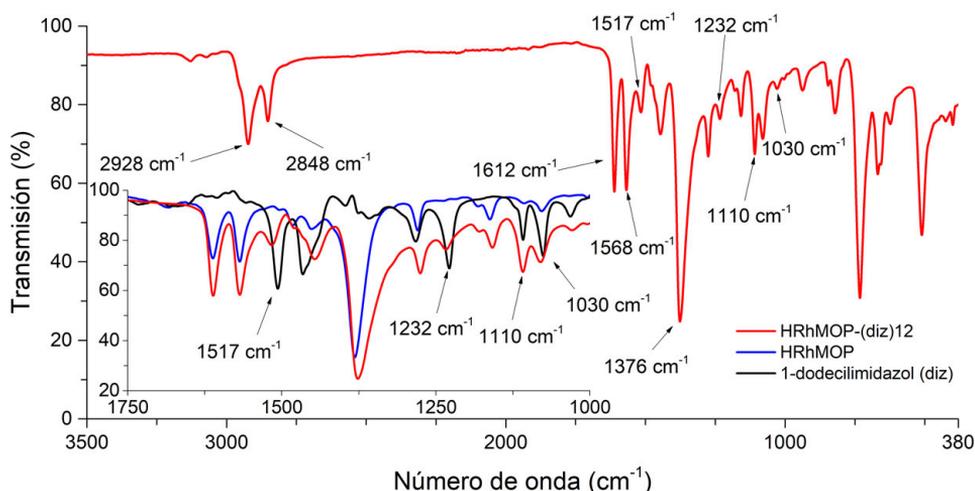


**Figura 8.1.** Estructura del compuesto HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> basada en la estructura reportada para el MOP HRhMOP(tertPy)<sup>5</sup>. Código de colores: Rh(verde), N (azul), C (gris), O (naranja). A efectos de claridad se omiten los átomos de H. Los enlaces aparecen representados como barras (*stick model*) y los centros de Rh como esferas.

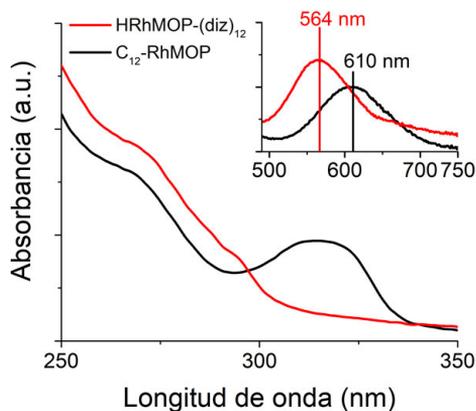
Una vez sintetizados el cuboetaedro HRhMOP y el ligando 1-dodecilimidazol, se dispersan 100 mg del primero en 20 mL de diclorometano y se añaden 54,57 mg (15 equivalentes) de 1-dodecilimidazol a la mezcla. Esta disolución se sonica durante 5 minutos y, después, se filtra y evapora a vacío. El residuo sólido se lava dos veces con éter para remover las trazas remanentes de 1-dodecilimidazol, obteniéndose un polvo de color morado.

El MOP resultante se caracterizó mediante diferentes técnicas. En primer lugar, la espectroscopia ATR-FTIR fue empleada para observar las bandas características del compuesto (**Figura 8.2**). La incorporación de las cadenas alquílicas del ligando 1-dodecilimidazol en la estructura se refleja en las señales de estiramiento del enlace C-H (2928 y 2848 cm<sup>-1</sup>). Por otra parte, la coordinación del ligando 1-dodecilimidazol en la estructura se hace patente por la aparición de la banda de estiramiento del enlace C=N a 1517 cm<sup>-1</sup>, así como las señales de respiración del anillo y deformación en el plano de los enlaces C-H del anillo de imidazol a 1232, 1110 y 1030 cm<sup>-1</sup>.

Por otra parte, se estudió el espectro UV-Vis en disolución para confirmar la coordinación del 1-dodecilimidazol (**Figura 8.3**). Las unidades Rh(II)-Rh(II) presentan una banda de absorción correspondiente a la transición  $\pi^*(\text{Rh}_2^{4+}) - \sigma^*(\text{Rh}_2^{4+})$ , que es muy sensible a la coordinación axial<sup>12-13</sup>. Más concretamente, en estudios previos publicados por Carné-Sánchez *et al.* utilizando acetato de rodio dímero (Rh<sub>2</sub>Ac<sub>4</sub>) como modelo de los clústeres aislados, se ha analizado el desplazamiento de esta banda característica con la coordinación de ligandos nitrogenados a los átomos de Rh<sup>5</sup>. En dicha publicación, se muestra cómo la coordinación de 4-*terc*-butil-piridina a un único átomo de Rh lleva a un desplazamiento de la banda desde 585 a 555 nm, mientras que la ocupación de un segundo sitio axial de Rh produce un desplazamiento hasta 535 nm.



**Figura 8.2.** Espectro ATR-FTIR del compuesto HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> (—). En el detalle de la parte inferior se incluyen, a modo comparativo, los espectros de la estructura sin funcionalizar (HRhMOP, —) y del ligando (1-dodecilimidazol, —). En ambos, se muestran los números de onda para las señales características de las estructuras.

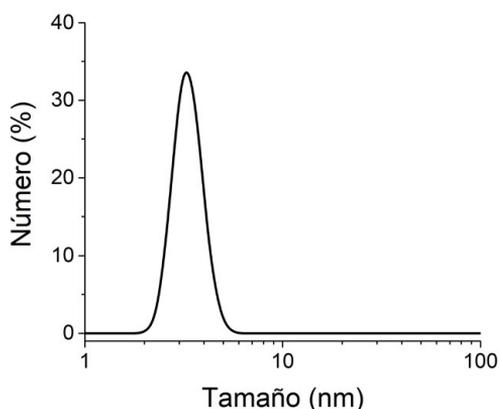


**Figura 8.3.** Espectros de absorción UV-Vis en disolución para los compuestos HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> ( $3,1 \cdot 10^{-6}$  M, —) y C<sub>12</sub>-RhMOP ( $2,8 \cdot 10^{-6}$  M, —) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Por debajo de 250 nm se produce contribución de absorción por el disolvente. *Inset:* Detalle de la zona donde aparece el pico de absorción característico de la transición  $\pi^*(\text{Rh}_2^{4+}) - \sigma^*(\text{Rh}_2^{4+})$ .

En este caso, comparando el espectro en disolución con el de C<sub>12</sub>-RhMOP<sup>14</sup>, en el que únicamente se espera disolvente o moléculas de agua coordinadas, se observó un desplazamiento de la banda desde 610 hasta 564 nm, que confirma que cada posición axial exterior de las unidades Rh(II)-Rh(II) está ocupada por un ligando 1-dodecilimidazol (ver detalle **Figura 8.3**). Por otra parte, se produce la desaparición de la banda de absorción presente en el C<sub>12</sub>-RhMOP a 315 nm, zona en la que aparecen bandas debidas a diferentes transiciones electrónicas Rh – Rh como, por ejemplo,  $\sigma(\text{Rh}_2^{4+}) - \sigma^*(\text{Rh}_2^{4+})$  y  $\pi(\text{Rh}_2^{4+}) - \sigma^*(\text{Rh}_2^{4+})$ , así como transiciones en las que participa el ligando<sup>5,14-15</sup>. En el caso del HRhMOP-(diz)<sub>12</sub>, la modificación del entorno electrónico del clúster Rh(II)-Rh(II) por la coordinación de 1-dodecilimidazol es responsable de la

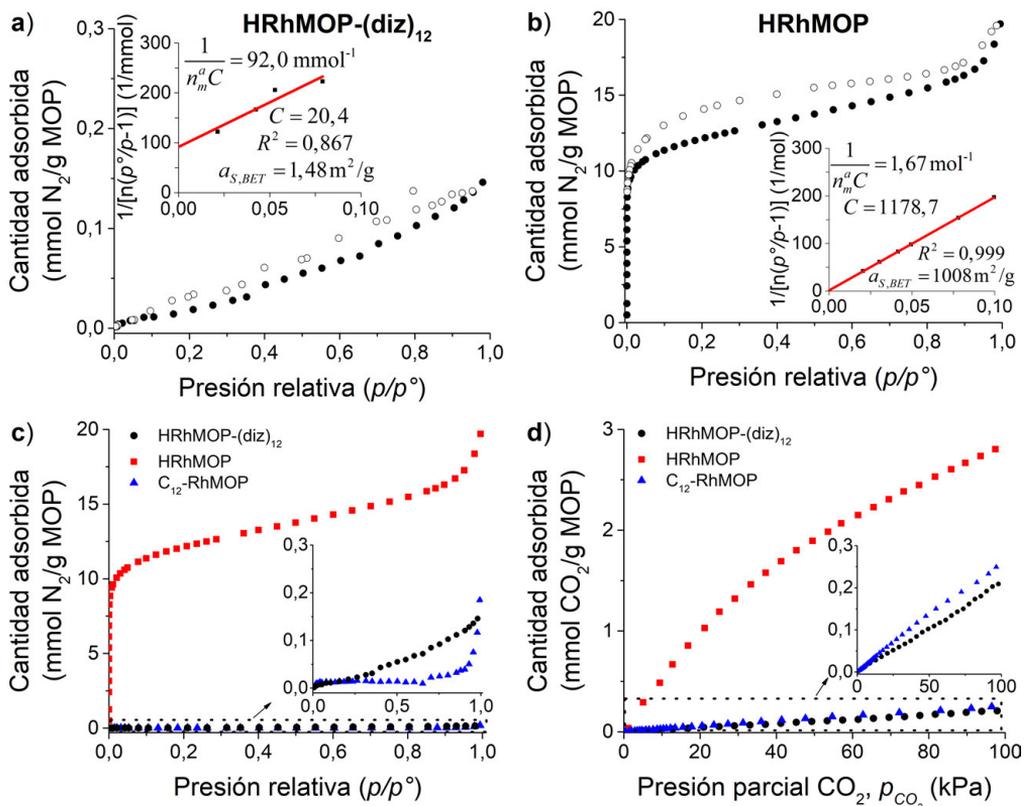
desaparición de la banda. Todos los resultados anteriores confirman la estabilidad del núcleo HRhMOP, de acuerdo también a los resultados de espectrometría de masas reportados por Carné-Sánchez *et al.* para un compuesto análogo, OMe-RhMOP, funcionalizado con unidades metiléster, que muestra la pérdida progresiva de las mismas hasta la formación del ion molecular correspondiente al núcleo HRhMOP<sup>5</sup>.

También se llevaron a cabo estudios en disolución mediante DLS, que mostraron un tamaño hidrodinámico de  $3,3 \text{ nm} \pm 0,5 \text{ nm}$  (**Figura 8.4**), prácticamente idéntico al valor reportado en la literatura para las moléculas de C<sub>12</sub>-RhMOP<sup>6</sup> ( $3,42 \pm 0,11 \text{ nm}$ ), confirmando que el cambio del punto de anclaje de la funcionalización alquílica en el MOP apenas modifica su tamaño o estabilidad en disolución. Estas medidas fueron realizadas por investigadores del *Grupo de Nanoquímica Supramolecular y Materiales del ICN2*.



**Figura 8.4.** Estudio del tamaño de las moléculas de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> en una disolución 0,23 mM en DMF.

Finalmente, se determinaron las propiedades de adsorción de diferentes gases (CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>) y vapores de MeOH, para analizar las diferencias con respecto al cubo octaedro arquetipo HRhMOP y al C<sub>12</sub>-RhMOP. En la **Figura 8.5** se muestran los resultados obtenidos para la adsorción de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, así como una comparativa con los otros MOP. Estos estudios fueron realizados por investigadores del *Grupo de Nanoquímica Supramolecular y Materiales del ICN2* en un equipo *Micromeritics ASAP 2460*. Puede apreciarse que el compuesto HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> sigue siendo no poroso para la adsorción de N<sub>2</sub> aunque, en este caso, no se observa tan notoriamente la condensación capilar a altas presiones relativas como ocurre con el compuesto C<sub>12</sub>-RhMOP. Debido a esta baja adsorción, tampoco es válida la aplicación del modelo BET. No obstante, si se compara el valor obtenido a partir del ajuste ( $1,48 \text{ m}^2/\text{g}$ ) con el área BET para el HRhMOP ( $1008 \text{ m}^2/\text{g}$ ), se aprecia claramente el bloqueo del acceso al interior de las cajas que ejercen las cadenas dodecilalquilo. En este punto, cabe destacar que el compuesto HRhMOP es uno de los MOP microporosos con mayor área BET reportados hasta la fecha<sup>1,16</sup>.

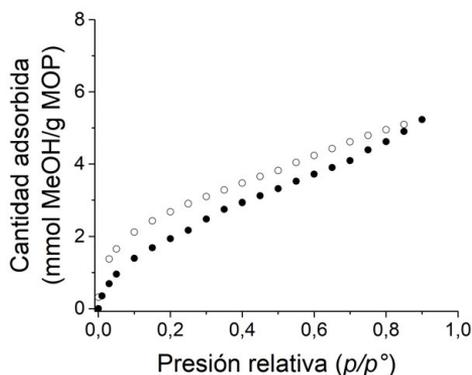


**Figura 8.5.** a) Isotherma de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K para HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> (*inset*: ajuste BET). b) Isotherma de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K para HRhMOP (*inset*: ajuste BET). c) Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K para HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> (●), HRhMOP (■) y C<sub>12</sub>-RhMOP (▲). d) Isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 298 K para HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> (●), HRhMOP (■) y C<sub>12</sub>-RhMOP (▲). Los símbolos rellenos corresponden a la rama de adsorción y los símbolos abiertos al sentido de desorción. En las figuras c) y d) se omiten los puntos de desorción para mayor claridad.

En relación a la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, ésta es muy similar a la de C<sub>12</sub>-RhMOP, lo cual indica que las 12 cadenas coordinadas en los átomos de Rh bloquean de modo similar la accesibilidad al MOP que las 24 cadenas unidas covalentemente a los ligandos benceno-1,3-dicarboxilato. Esta observación resulta de interés, ya que la presencia de un menor número de cadenas puede permitir una interdigitación más efectiva de las moléculas en las películas LB. Además, el uso de la química de coordinación en el caso del HRhMOP-(diz)<sub>12</sub>, abre la posibilidad de sustituir estas cadenas por otro ligando o, incluso, eliminarlo una vez ensamblada la película, modificando así las propiedades del depósito. Este estudio se presentará más adelante en la **Sección 3.2.3** de este capítulo.

El análisis de las propiedades de adsorción de vapores orgánicos como, por ejemplo, metanol, resulta también de interés de cara a la aplicación de este MOP en sensores<sup>17</sup>. Como se muestra en la **Figura 8.6**, los valores de adsorción de MeOH obtenidos son ligeramente inferiores a los del C<sub>12</sub>-RhMOP (5,23 y 6,32 mmol/g a un

valor  $p/p^\circ \approx 0,9$ , respectivamente). Además, al igual que en ese caso, la capacidad de adsorción es notablemente superior a la de CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente, probando que este MOP también es apto para el estudio de procesos de adsorción y sentido de vapores orgánicos. Estos experimentos de adsorción de MeOH fueron realizados por investigadores del *Grupo de Nanoquímica Supramolecular y Materiales del ICN2* en un equipo *Surface Measurement Systems DVS-Vacuum*.



**Figura 8.6.** Isoterma de adsorción de MeOH a 298 K. Los símbolos rellenos corresponden a la rama de adsorción y los símbolos abiertos al sentido de desorción.

### **3. Fabricación y caracterización de películas de Langmuir, Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer**

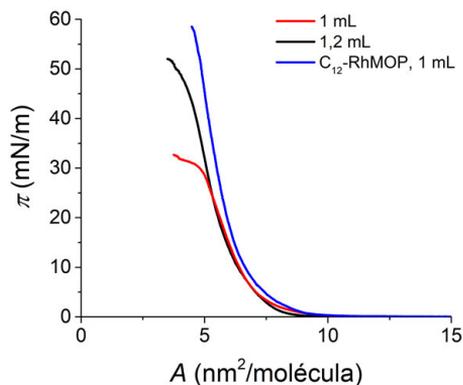
#### **3.1. Películas de Langmuir**

Este MOP, al igual que el compuesto C<sub>12</sub>-RhMOP, presenta un tamaño molecular y una funcionalización que permite su solubilización en disolventes orgánicos de uso común. En este caso, se hace más notorio el papel que ejerce la funcionalización alquílica, ya que el mismo MOP sin unidades 1-dodecilaquílo coordinadas (HRhMOP) resulta insoluble en disolventes orgánicos. Aunque no hay publicados valores de solubilidad para este compuesto, Carné-Sánchez *et al.* han reportado que resulta soluble en cloroformo, diclorometano, THF y DMF<sup>10</sup>.

En vista de los mejores resultados obtenidos con el C<sub>12</sub>-RhMOP empleando diclorometano, se decidió realizar todos los estudios con este MOP usando dicho disolvente. Se trabajó en un rango similar de concentración molar ( $3,0 \cdot 10^{-6}$  M, equivalentes a aproximadamente 0,029 mg/mL de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub>) y dispersando volúmenes análogos a los empleados en condiciones óptimas para el compuesto C<sub>12</sub>-RhMOP.

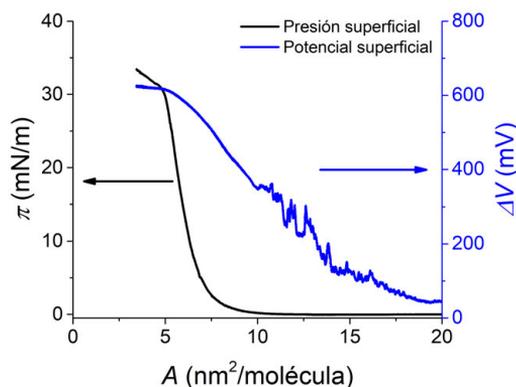
La fabricación de películas de Langmuir bajo estas condiciones condujo a la obtención de isothermas  $\pi$ -A reproducibles, como se muestra en la **Figura 8.7**, incluso cuando se dispersan diferentes volúmenes. Al igual que en el caso del C<sub>12</sub>-RhMOP, las

áreas por molécula obtenidas a partir de la extrapolación de estas curvas están de acuerdo con la formación de una fase condensada con interdigitación entre las cadenas dodecilaquilo. Sin embargo, en este caso, los valores obtenidos (aproximadamente 6 nm<sup>2</sup>/molécula) son ligeramente inferiores a los del C<sub>12</sub>-RhMOP (unos 6,5 nm<sup>2</sup>/molécula), lo cual sugiere que la película formada es más compacta en este caso. Este hecho se confirmará con las medidas de AFM y XPS sobre las películas depositadas, que se presentarán más adelante en la **Sección 3.2.1** de este capítulo.



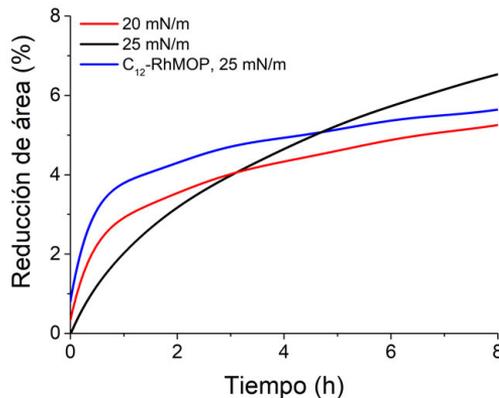
**Figura 8.7.** Isothermas  $\pi$ - $A$  obtenidas usando disoluciones de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> en diclorometano de concentración  $3,0 \cdot 10^{-6}$  M (0,029 mg/mL) y dispersando diferentes volúmenes: 1 (—) y 1,2 mL (—). A efectos comparativos se incluye una isoterma de C<sub>12</sub>-RhMOP obtenida empleando una disolución en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de concentración  $2,8 \cdot 10^{-6}$  M (0,031 mg/mL, —).

Se estudió también la formación de películas de Langmuir mediante potencial superficial de manera simultánea al registro de la isoterma  $\pi$ - $A$  correspondiente (**Figura 8.8**). El colapso de la película se observa en torno a 31 mN/m, en buena concordancia con las imágenes de BAM presentadas más adelante en esta sección. Por otra parte, las continuas variaciones cuando aún no se ha formado la película, a áreas entre 10 y 15 nm<sup>2</sup>/molécula, se pueden asociar a la presencia de pequeños dominios de MOP que no llegan a compactar y pasan por la zona del sensor.



**Figura 8.8.** Isotherma  $\Delta V$ - $A$  (—) obtenida durante la formación de una película de Langmuir fabricada a partir de una disolución de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> con una concentración  $3,0 \cdot 10^{-6}$  M (0,029 mg/mL). A efectos comparativos, se incluye la isoterma  $\pi$ - $A$  (—) registrada simultáneamente.

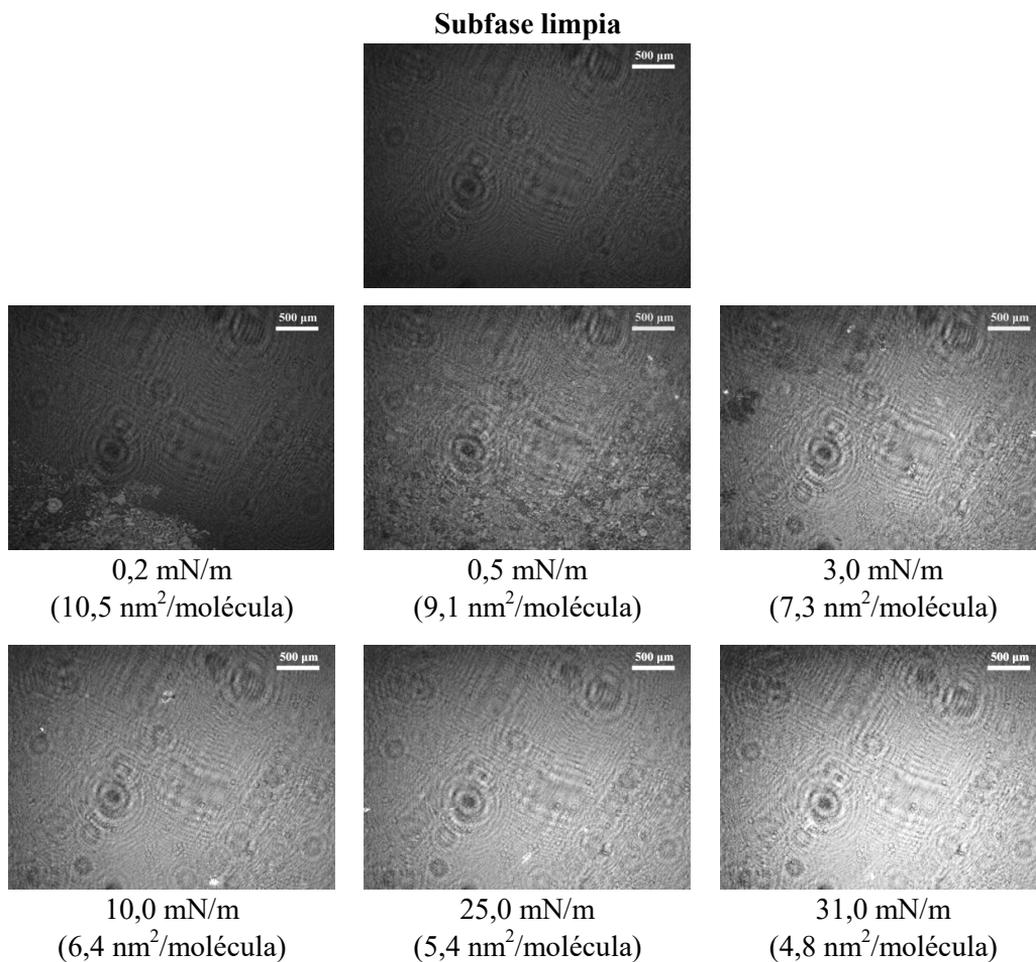
Con objeto de poder comparar el comportamiento de las películas con las del C<sub>12</sub>-RhMOP, se llevaron a cabo medidas de estabilidad a dos presiones superficiales diferentes dentro del rango en el que se esperaba que la película estuviera en una fase condensada (**Figura 8.9**). Se escogieron los valores de 20 y 25 mN/m para, en primer lugar, poder tener una comparación directa con el otro MOP (cuya presión óptima de transferencia para las películas LB/LS correspondía a 25 mN/m) y, por otra parte, tener medidas de estabilidad a un valor lo suficientemente alejado del colapso de la película.



**Figura 8.9.** Experimentos de estabilidad para películas de Langmuir de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> preparadas en condiciones óptimas a 20 (—) y 25 mN/m (—). A efectos comparativos se incluye también una curva de estabilidad a 25 mN/m para el MOP C<sub>12</sub>-RhMOP (—).

Puede observarse que, en el caso de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub>, la estabilidad de las películas de Langmuir a 20 mN/m es comparable a la del C<sub>12</sub>-RhMOP en su valor óptimo de presión (25 mN/m). Por otra parte, el aumento de la presión hasta 25 mN/m lleva a una disminución de la estabilidad en la interfase aire-agua, cambiando significativamente la forma de la curva con respecto a la obtenida a 20 mN/m.

Asimismo, se siguió la formación de la película mediante microscopía de ángulo de Brewster, para poder tener información acerca de la estructura de la película sobre la superficie del agua a distintas áreas por molécula (**Figura 8.10**). El inicio de la compactación de los dominios de MOP puede observarse en torno a 10,5 nm<sup>2</sup>/molécula, valor ligeramente inferior al obtenido en el caso de C<sub>12</sub>-RhMOP (aproximadamente 11,0 nm<sup>2</sup>/molécula). Al continuar comprimiendo progresivamente la película, el recubrimiento va aumentando gradualmente (imágenes a 0,5 mN/m y 3,0 mN/m), siendo completo a un área por molécula de 6,4 nm<sup>2</sup> (10,0 mN/m). Por otra parte, el aspecto de la película en las imágenes BAM entre 10 y 25 mN/m es muy similar. Finalmente, el colapso de la película de Langmuir se observa a una presión de en torno a 31 mN/m (4,8 nm<sup>2</sup>/molécula aproximadamente), en buen acuerdo con las medidas de potencial superficial (**Figura 8.8**). Por tanto, el rango de presiones óptimo para la fabricación y caracterización de películas LB/LS se encuentra entre 10 y 25 mN/m. La caracterización de estos depósitos permitirá determinar las diferencias, en términos de compactación y rigidez de la película, a diferentes presiones.



**Figura 8.10.** Imágenes características de BAM obtenidas durante la formación de películas de Langmuir empleando una disolución  $3,0 \cdot 10^{-6}$  M (0,029 mg/mL) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  del compuesto HRhMOP-(diz)<sub>12</sub>. Para mayor claridad, se incluye una imagen correspondiente a la subfase de agua antes de la dispersión del material.

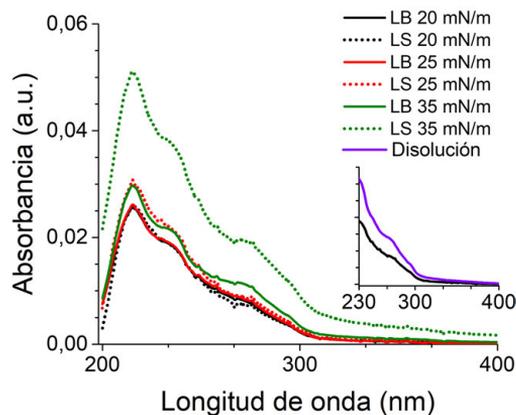
La comparación de las imágenes BAM con las obtenidas para el C<sub>12</sub>-RhMOP está de acuerdo con la formación de una película más compacta ya que, en su caso, el colapso se observaba a áreas por molécula de 5,2 nm<sup>2</sup> (frente a los 4,8 nm<sup>2</sup>/molécula obtenidos para el MOP estudiado en este capítulo). Igualmente, cabe destacar el hecho de que para HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> se observe un grado de recubrimiento muy similar en el rango de 6,4 a 5,4 nm<sup>2</sup>/molécula aproximadamente (10 a 25 mN/m), que podría estar de acuerdo con un impedimento estérico reducido debido a la presencia de un menor número de cadenas dodecilaquilo, lo que permitiría una mayor y más modulable interdigitación en comparación con el C<sub>12</sub>-RhMOP. Este hecho se estudiará más a fondo con la caracterización de los depósitos mediante AFM en la siguiente sección de este capítulo.

### 3.2. Películas de Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer

#### 3.2.1. Influencia del tipo de transferencia (horizontal/vertical) y de la presión superficial

Una vez determinado en las películas de Langmuir que el rango de presiones idóneo para el estudio de los depósitos se encuentra entre 10 y 25 mN/m, se caracterizaron películas depositadas sobre diferentes sustratos mediante varias técnicas.

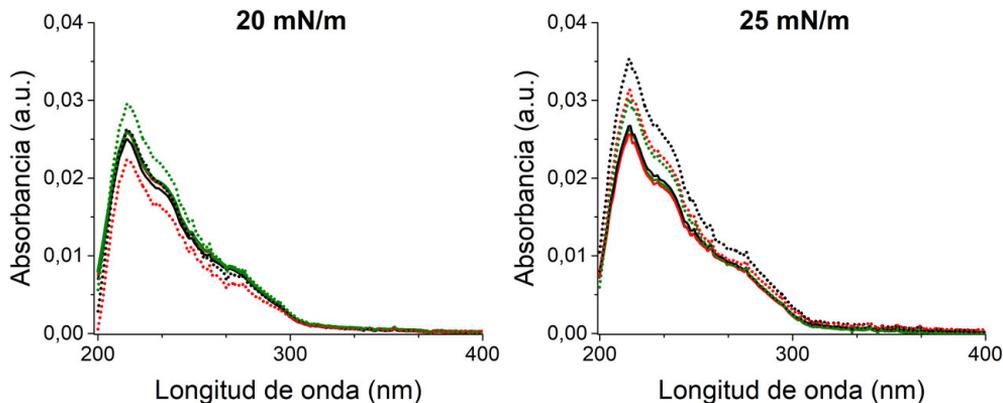
En primer lugar, se prepararon tanto películas LB como películas LS a tres presiones de transferencia diferentes sobre sustratos de cuarzo y se analizaron los espectros de absorción UV-Vis para estudiar más en detalle la homogeneidad de los depósitos. Se trabajó a dos presiones en las que se espera que la película esté en una fase condensada y, dentro de este rango, se escogió un valor más lejano del colapso y otro más cercano (20 y 25 mN/m, respectivamente). También se eligió una presión a la que la película se espera que ya haya colapsado (35 mN/m), para tener mayor información. En la **Figura 8.11** se muestran los resultados obtenidos.



**Figura 8.11.** Espectros de absorción UV-Vis de películas LB (líneas continuas) y LS (líneas punteadas) transferidas sobre sustratos de cuarzo a 20 (—,···), 25 (—,···) y 35 (—,···) mN/m. Cada traza corresponde al espectro promedio determinado a tres alturas distintas. En el caso de las películas LB, se representa la absorbancia registrada para las muestras dividida entre 2 para tener en cuenta sólo la señal de 1 capa porque la película LB se deposita por las dos caras del cuarzo. *Inset:* Comparación con el espectro en disolución en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (no a escala).

Los espectros de los depósitos LB/LS son similares en todos los casos al espectro en disolución, lo cual indica que no se produce ningún tipo de reordenamiento y los posibles estados de agregación son similares al de la disolución. Asimismo, puede observarse cómo los espectros para las muestras LB preparadas a 20 y 25 mN/m y LS depositadas a 20 mN/m son idénticos, lo cual sugiere que las películas, en esas condiciones, presentan recubrimientos y estructura comparables. Los depósitos transferidos por deposición horizontal a 25 mN/m presentaban una absorción UV-Vis sensiblemente superior, lo cual indica la presencia de mayor cantidad de material. Por

otra parte, la absorbancia que muestran las películas LB y LS a 35 mN/m es superior, siendo mucho mayor la de la muestra preparada por deposición vertical, lo cual podría explicarse por el depósito de estructuras multicapa, ya que la película se espera colapsada a esas presiones. Igualmente, la homogeneidad de las películas a 20 y 25 mN/m es bastante buena, como se puede determinar al comparar los espectros UV-Vis obtenidos en estas muestras a diferentes alturas (**Figura 8.12**).

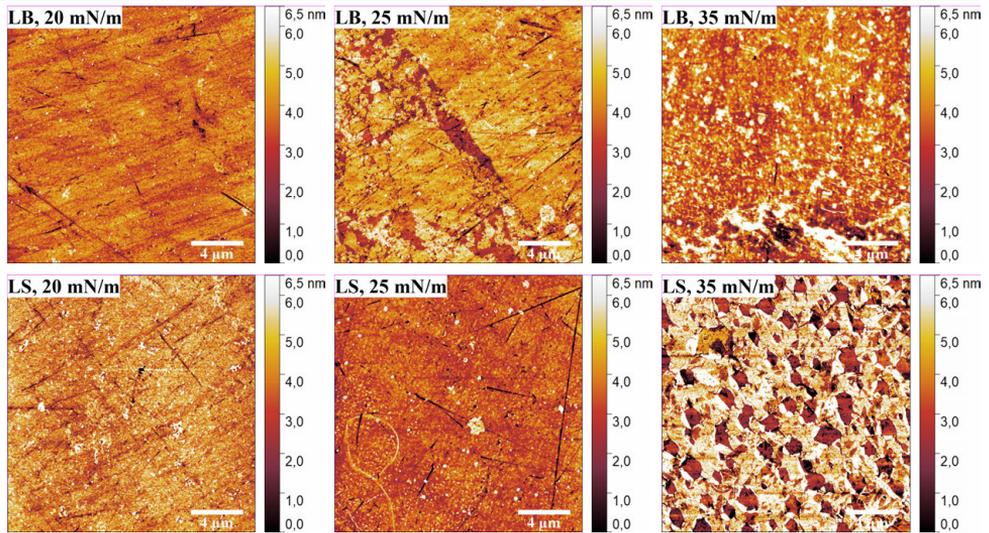


**Figura 8.12.** Espectros de absorción UV-Vis de películas LB (líneas continuas) y LS (líneas punteadas) transferidas sobre cuarzo a 20 y 25 mN/m registrados a distintas alturas. Los diferentes colores corresponden a la determinación del espectro a diferentes alturas del cuarzo: sustrato apoyado en el fondo del portacubetas (—,····) o sujeto por una pinza colocada a 1 cm (—,····) ó 2 cm (—,····) por debajo del borde superior del sustrato. Para las películas LB, se representa la absorbancia registrada dividida entre 2 para tener en cuenta sólo la señal de 1 capa porque la película LB se deposita por las dos caras del cuarzo.

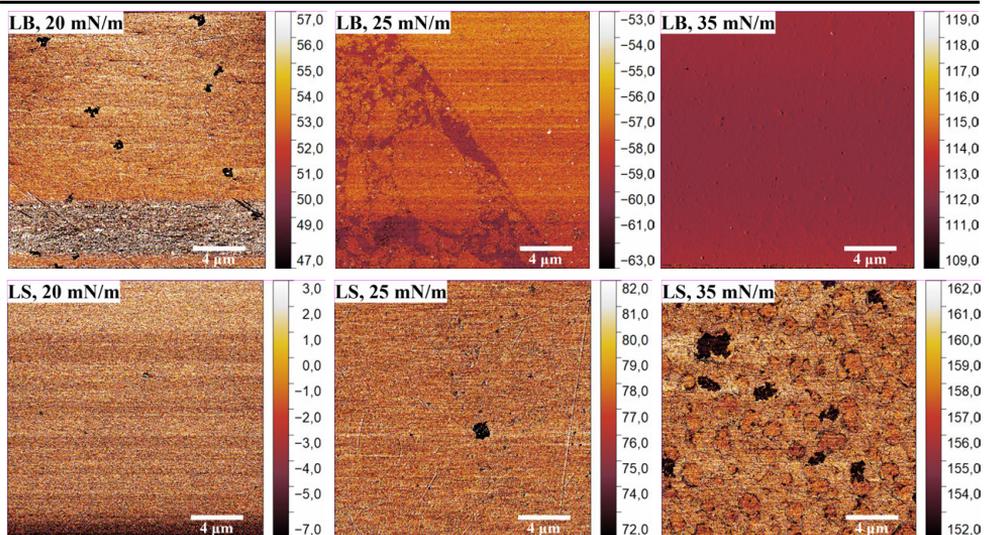
Para completar y confirmar todas estas observaciones, se llevaron a cabo estudios de las mismas muestras por AFM (**Figura 8.13**). En las imágenes de topografía se comprueba cómo el recubrimiento a 20 y 25 mN/m es similar, si bien las películas LB a 25 mN/m presentan algunas zonas sin recubrir. Asimismo, en la muestra LS a 25 mN/m, parece observarse algún agregado de mayor tamaño y altura, y la película tiene un aspecto más compacto, lo cual explicaría la absorbancia ligeramente superior. Por otra parte, se comprueba que los depósitos a 35 mN/m se encuentran en fase colapsada, y las imágenes de fase muestran que el recubrimiento obtenido por deposición horizontal presenta numerosos huecos, probablemente por roturas de la película debido a la alta rigidez en este estado. Finalmente, cabe destacar que la homogeneidad de las películas fabricadas a 20 mN/m por deposición horizontal y vertical es idéntica, a diferencia de lo obtenido con el compuesto C<sub>12</sub>-RhMOP, donde se observaba una diferencia en términos de presencia de agregados.

En vista de los resultados, se escogió 20 mN/m como la presión a la que realizar el resto de estudios, en particular la deposición de multicapas, para evitar estar en un valor cercano a la región de colapso.

Topografía



Fase

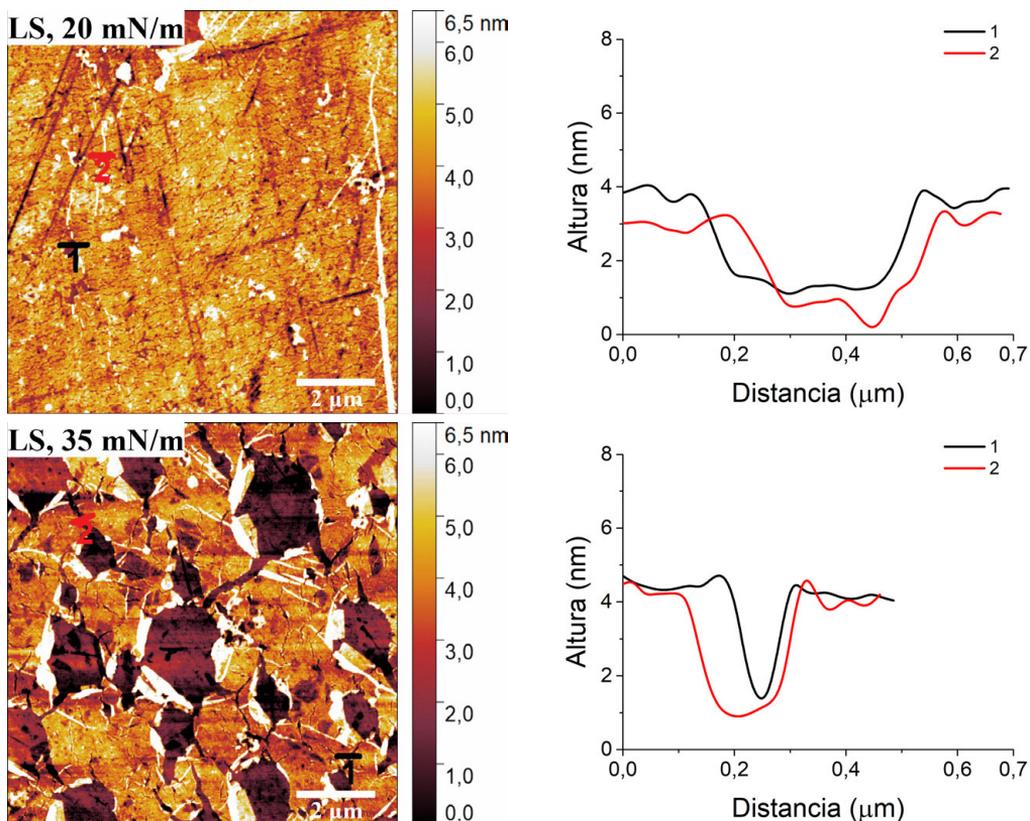


**Figura 8.13.** Imágenes AFM de topografía y de fase representativas de películas LB y LS de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> transferidas sobre cuarzo a diferentes presiones superficiales: 20, 25 y 35 mN/m. Las rayas que se observan sobre la superficie en alguna muestra corresponden a defectos en la superficie del cuarzo. La escala en todas las imágenes corresponde a 4 μm.

Se estimó el espesor de la monocapa de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> transferida en estas condiciones óptimas mediante deposición LS sobre sustratos de cuarzo, analizando los perfiles de altura en distintos defectos de las películas (**Figura 8.14**). El espesor promedio es de, aproximadamente, 2,5 nm, de manera análoga a la de los depósitos de C<sub>12</sub>-RhMOP, lo que confirma que ambos MOP poseen un tamaño comparable y se disponen de manera similar en la interfase aire-agua. Asimismo, en este caso, las películas en una fase colapsada tienen una altura ligeramente superior

(aproximadamente 3 - 3,5 nm), cuyo valor, a su vez, es inferior al observado en los depósitos de C<sub>12</sub>-RhMOP, donde se alcanzaban alturas de 5-6 nm.

Estos resultados confirman que, al igual que en el caso de C<sub>12</sub>-RhMOP, la orientación más plausible para las moléculas HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> es aquella en la que el núcleo del MOP se dispone preferentemente en contacto con la superficie del agua, y las cadenas alquílicas se orientan hacia los laterales favoreciendo la interdigitación.



**Figura 8.14.** Espesores de películas LS de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> transferidas sobre cuarzo a 20 y 35 mN/m estimados por AFM a partir de perfiles de altura en diferentes defectos de las mismas.

Finalmente, para comprobar si, en efecto, se producía una mayor compactación respecto al C<sub>12</sub>-RhMOP, se acudió a la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. Dado que el núcleo del MOP es el mismo para ambos compuestos y que la altura promedio de una capa es de 2-3 nm para ambos compuestos, valor dentro del rango de sondeo del XPS, se esperaba que una capa más compacta, analizada bajo las mismas condiciones de medida, arrojara un porcentaje atómico de Rh levemente superior. En la **Tabla 8.1** se resumen los resultados obtenidos. Los espectros XPS para las muestras de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> se muestran en el **Anexo I**.

**Tabla 8.1.** Concentraciones superficiales (% at.) de Rh, Si y C para muestras LS de 1 capa de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> preparadas en condiciones óptimas sobre sustratos de PTMSP. Se ha excluido del cálculo el porcentaje atómico de N. A efectos comparativos, se incluyen los resultados para muestras LS de 1 capa de C<sub>12</sub>-RhMOP preparadas en condiciones óptimas, así como los valores correspondientes a un sustrato de PTMSP sin recubrir. Los errores corresponden a las desviaciones estándar obtenidas a partir de la medida de, al menos, dos muestras diferentes.

Compuesto	% C	% Si	% Rh
C <sub>12</sub> -RhMOP	92,13 ± 0,13	6,59 ± 0,19	1,28 ± 0,05
HRhMOP-(diz) <sub>12</sub>	91,99 ± 0,45	6,51 ± 0,25	1,49 ± 0,19
PTMSP sin recubrir	89,70 ± 0,23	10,30 ± 0,23	0

Los valores presentados en la **Tabla 8.1**, en consonancia con los resultados obtenidos a partir de las isothermas  $\pi$ -A e imágenes de AFM, sugieren también una mayor interdigitación y formación de películas ligeramente más compactas para el HRhMOP-(diz)<sub>12</sub>. En la siguiente sección, se analizará esta hipótesis en base a los datos gravimétricos obtenidos mediante microbalanza de cristal de cuarzo.

### 3.2.2. Fabricación de multicapas. Caracterización del ángulo de contacto y propiedades de separación de gases

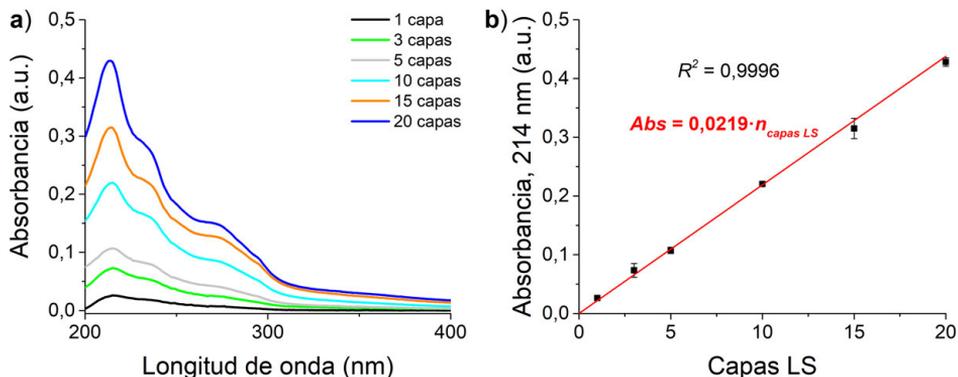
Una vez caracterizado el comportamiento de las monocapas y las condiciones óptimas de transferencia, se pasó a estudiar los depósitos multicapa sobre diferentes sustratos y algunas propiedades de interés como, por ejemplo, la mojabilidad y la capacidad de separación de gases.

Uno de los factores limitantes a la hora de preparar multicapas es la presencia de agregados y defectos. En este caso, a pesar de que, a diferencia del C<sub>12</sub>-RhMOP, se obtiene una buena deposición por transferencia LB, se estudiaron únicamente películas LS debido a que estos permiten depositar la película por una única cara del sustrato, lo cual es de utilidad para la preparación de membranas con aplicación en procesos de separación de gases. Además, la fabricación de este tipo de muestras puede realizarse mucho más rápidamente que mediante deposición LB.

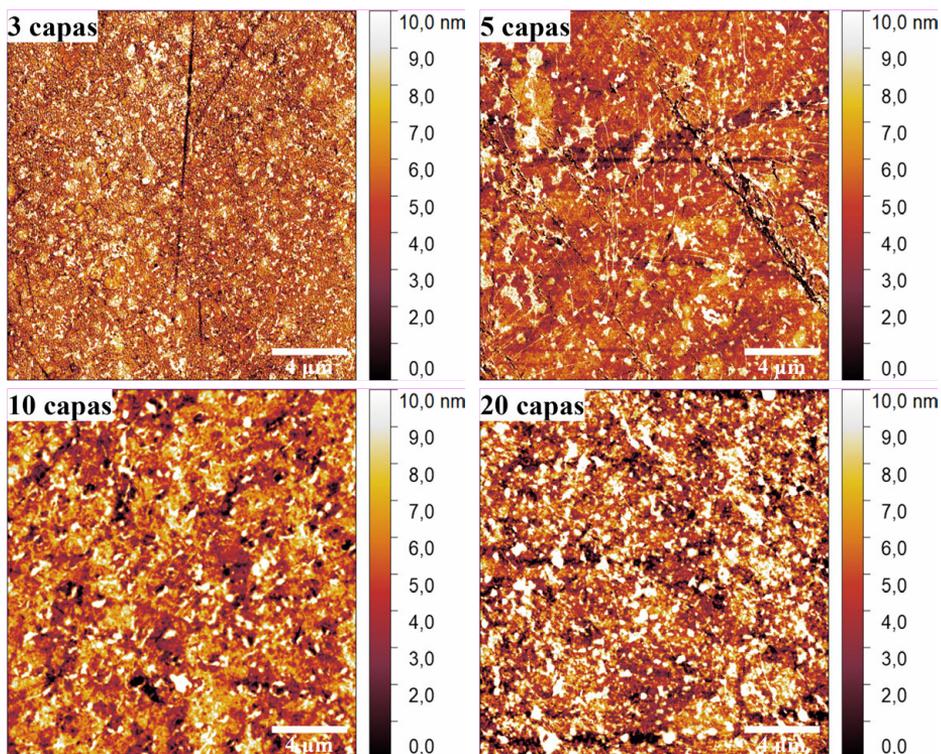
En primer lugar, se estudió la evolución de la absorción UV-Vis con el número de capas depositadas sobre cuarzo (**Figura 8.15**). Tomando los valores de absorbancia en la posición del máximo del pico principal de absorción (214 nm), puede observarse que hay una buena correlación lineal para la deposición de, al menos, 20 capas.

El análisis de estas muestras multicapa sobre cuarzo mediante AFM, confirmó igualmente la deposición secuencial de capas compactas (**Figura 8.16**). El recubrimiento aumenta conforme se incrementa el número de capas, observándose ya un depósito sin apenas defectos únicamente con 3 capas, lo cual es importante de cara a

la aplicación como capa selectiva en membranas para separación de gases<sup>18</sup>. La preparación de este tipo de muestras se describe más adelante en esta Sección.

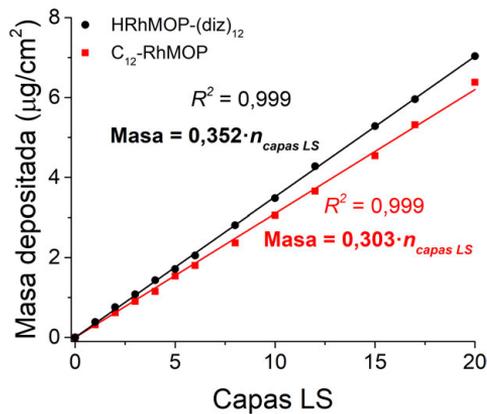


**Figura 8.15.** a) Espectros de absorción UV-Vis de depósitos LS de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> preparados sobre cuarzo con diferente número de capas: 1 (—), 3 (—), 5 (—), 10 (—), 15 (—) y 20 (—) capas. b) Evolución de la absorbancia a 214 nm frente al número de capas LS. En ambos casos, se representan los espectros y valores de absorbancia promedio a 214 nm, junto con las respectivas desviaciones estándar del estudio de cada muestra a tres alturas diferentes. La línea roja continua representa el ajuste lineal de los datos de absorbancia con el número de capas.



**Figura 8.16.** Imágenes AFM representativas de muestras con 3, 5, 10 y 20 capas LS de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> transferidas en condiciones óptimas sobre sustratos de cuarzo. A efectos comparativos se incluye también una imagen AFM de un sustrato de PTMSP sin recubrir. La escala en todas las imágenes corresponde a 4 μm.

De igual modo, con el objeto de estudiar la posibilidad de fabricar depósitos multicapa para estudios de adsorción, se analizó la preparación de capas LS sobre discos de QCM (**Figura 8.17**). Al igual que en el caso de los sustratos de cuarzo, se obtiene una buena correlación lineal para hasta al menos 20 capas LS. Además, si se comparan los resultados con los obtenidos para el C<sub>12</sub>-RhMOP, la masa depositada por cada capa LS es mayor para HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> (0,352 μg/cm<sup>2</sup> frente a 0,303 μg/cm<sup>2</sup>), lo cual está igualmente de acuerdo con el valor superior de densidad para las películas de este MOP, por la mayor interdigitación entre las moléculas en las monocapas. El valor de área por molécula derivado a partir de la densidad de masa depositada por cada monocapa LS de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> (4,9 nm<sup>2</sup>/molécula) está cercano al área obtenida por extrapolación de las isothermas π-A, siendo ligeramente inferior probablemente debido a la interdigitación. De igual modo, el valor aquí obtenido es inferior al del compuesto C<sub>12</sub>-RhMOP (5,7 nm<sup>2</sup>/molécula), lo cual está de acuerdo con las anteriores observaciones experimentales (isothermas π-A, XPS, AFM) que sugerían una mayor interdigitación entre las moléculas de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub>.



**Figura 8.17.** Evolución de la densidad de masa en el disco de cuarzo frente al número de capas de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> depositadas mediante transferencia LS en condiciones óptimas (●). A modo comparativo, se incluyen los resultados obtenidos para el compuesto C<sub>12</sub>-RhMOP (■), así como los ajustes lineales para ambas series (representados como líneas continuas).

De cara a estudiar las propiedades de mojabilidad de las películas LS de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub>, en primer lugar se analizó el carácter hidrófilo/hidrófobo de los depósitos sobre sustratos tanto de naturaleza hidrófila (Si(100), cuarzo y chips IDE) como hidrófoba (PTMSP), mediante la determinación del ángulo de contacto para una gota de agua. Los resultados se muestran en la **Tabla 8.2**.

Cabe destacar que los valores de ángulo de contacto se mantienen aproximadamente constantes con la deposición de más de 1 capa lo que, al igual que para el compuesto C<sub>12</sub>-RhMOP, indica una alta homogeneidad de los depósitos multicapa. En este caso, además, se obtienen diferentes valores de ángulo de contacto para los sustratos de Si(100) y chips IDE con respecto a los soportes de PTMSP, lo

cual sugiere que, probablemente, la organización del material en la película es distinta en estos dos casos. El estudio por AFM de los depósitos sobre chips IDE se presenta en detalle en el **Capítulo 10, Sección 2.1**, dedicado a la fabricación de películas delgadas sobre IDEs y su caracterización.

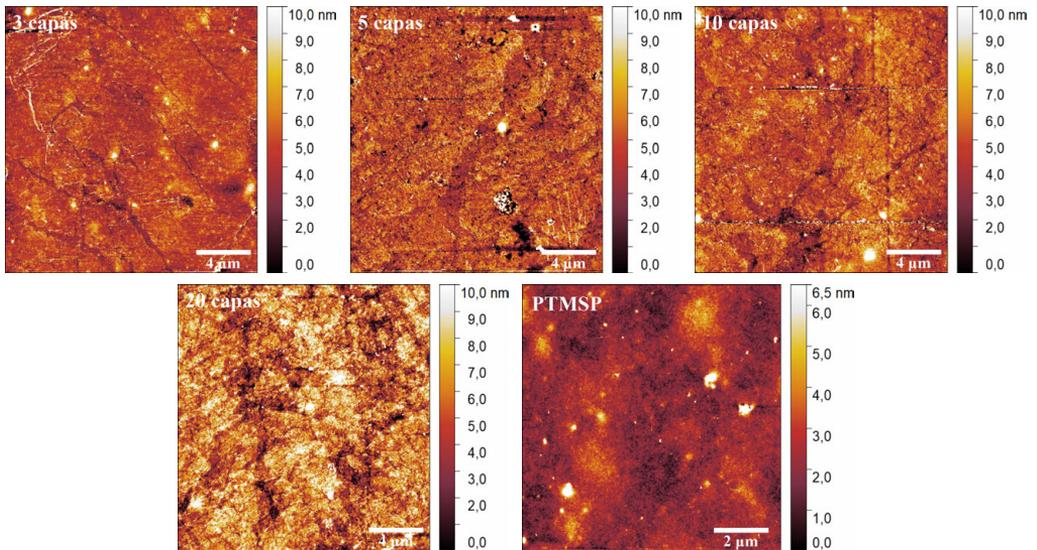
**Tabla 8.2.** Valores de ángulo de contacto (valor medio  $\pm$  desviación) para agua determinados mediante el método de la gota sésil sobre sustratos de Si(100), PTMSP, cuarzo y chips IDE sobre SiO<sub>2</sub>, para películas LS de 1 y 3 capas de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> preparadas en condiciones óptimas. A efectos comparativos, se incluyen también los valores de los sustratos sin recubrir.

Sustrato	Ángulo contacto (°)		
	Sustrato sin recubrir	LS 1 capa	LS 3 capas
Si(100)	44,9 $\pm$ 0,4	91,6 $\pm$ 0,2	91,2 $\pm$ 0,2
PTMSP	104,3 $\pm$ 0,4	72,7 $\pm$ 0,2	72,9 $\pm$ 0,3
Cuarzo	15,4 $\pm$ 0,6	81,7 $\pm$ 0,2	88,1 $\pm$ 0,3
IDE	85,1 $\pm$ 0,3	89,3 $\pm$ 0,3	91,9 $\pm$ 0,2

Con el objetivo de estudiar la aplicabilidad de estos depósitos en membranas para separación de gases, se analizaron muestras sobre PTMSP con hasta un total de 20 capas LS. Las medidas de ángulo de contacto sobre estas muestras mostraron una alta homogeneidad, al igual que en el caso del C<sub>12</sub>-RhMOP (**Tabla 8.3**). Por otra parte, el análisis por AFM de estas muestras revela, igualmente, una buena homogeneidad y baja presencia de defectos en las películas, de manera análoga a los depósitos de C<sub>12</sub>-RhMOP, como puede observarse en la **Figura 8.18**.

**Tabla 8.3.** Valores de ángulo de contacto (valor medio  $\pm$  desviación) para agua determinados mediante el método de la gota sésil sobre sustratos de PTMSP para películas LS de 1, 3, 5, 10, 15 y 20 capas de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> preparadas en condiciones óptimas. A efectos comparativos, se incluye también el valor del sustrato sin recubrir.

Número de capas LS	Ángulo contacto (°)
0 (PTMSP puro)	104,3 $\pm$ 0,4
1	72,7 $\pm$ 0,2
3	72,9 $\pm$ 0,3
5	71,3 $\pm$ 0,3
10	76,4 $\pm$ 0,3
15	77,9 $\pm$ 0,4
20	75,1 $\pm$ 0,1



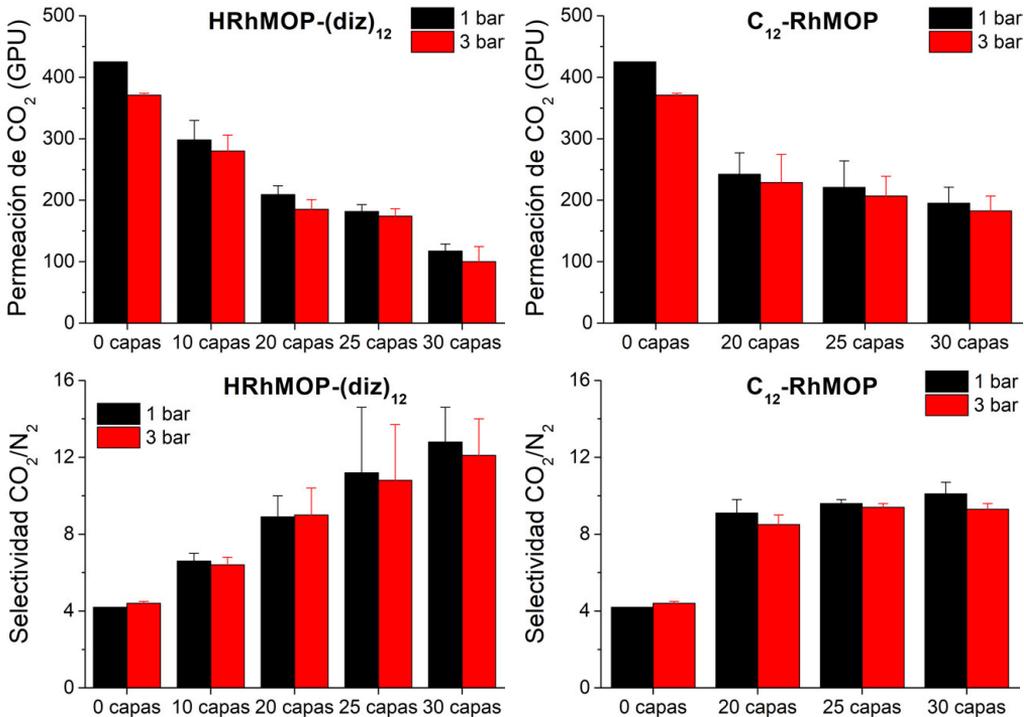
**Figura 8.18.** Imágenes AFM representativas de muestras con 3, 5, 10 y 20 capas LS de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> transferidas en condiciones óptimas sobre soportes de PTMSP. A efectos comparativos se incluye también una imagen AFM de un sustrato de PTMSP sin recubrir.

Al igual que en el caso del C<sub>12</sub>-RhMOP, se aprecia un buen recubrimiento del polímero únicamente con 3 capas LS de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub>, aunque existe algún defecto y pequeña aglomeración de MOP. Éstos disminuyen con la deposición de un número superior de capas, como se aprecia en las imágenes de topografía de AFM, obteniéndose ya una muestra bastante homogénea con la transferencia de 10 capas LS. Por otra parte, es de destacar que la rugosidad de las muestras basadas en este MOP es sistemáticamente menor, en todos los casos, que la de las membranas basadas en películas LS de C<sub>12</sub>-RhMOP, como puede observarse en la **Tabla 8.4**. Esto ayuda a una buena apilación de las multicapas con un menor número de defectos, con una gran importancia de cara a la obtención de membranas selectivas y permeables. Los resultados sugieren, además, que la mayor interdigitación de las moléculas ayuda a mejorar la homogeneidad de los depósitos multicapa en el caso del HRhMOP-(diz)<sub>12</sub>.

**Tabla 8.4.** Valores de rugosidad *RMS* para muestras LS de 3, 5, 10 y 20 capas de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> y C<sub>12</sub>-RhMOP depositadas sobre membranas densas de PTMSP. A efectos comparativos, se incluye el valor de rugosidad para la membrana sin recubrir.

Número de capas LS	Rugosidad <i>RMS</i> (nm)	
	HRhMOP-(diz) <sub>12</sub>	C <sub>12</sub> -RhMOP
0 (PTMSP puro)	0,55	0,55
3	1,02	1,40
5	1,38	2,27
10	1,33	2,57
20	1,88	3,84

En vista de estos resultados, se estudiaron las propiedades de separación de gases con muestras conteniendo entre 10 y 30 capas LS de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub>. Las medidas se llevaron a cabo en el módulo de permeación descrito en el **Capítulo 2, Sección 4.9** y empleando una corriente de alimentación simulando condiciones de postcombustión (temperatura de alimentación de 35 °C, presiones de 1 y 3 bar y composición CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> en volumen de 10/90). Los resultados de selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y permeación de CO<sub>2</sub> se presentan en la **Figura 8.19**. A modo comparativo y para facilitar la lectura, se incluyen en la misma figura los resultados obtenidos para C<sub>12</sub>-RhMOP (ya presentados en la **Figura 7.30** del **Capítulo 7**).



**Figura 8.19.** Medidas de permeación de CO<sub>2</sub> (arriba, izquierda) y selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (abajo, izquierda) para muestras de PTMSP recubiertas con 10, 20, 25 y 30 capas LS de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> depositadas en condiciones óptimas. La temperatura de la alimentación se mantuvo a 35 °C. Las barras de error fueron obtenidas a partir del promedio de, al menos, dos muestras distintas. A modo comparativo, se incluyen a la derecha de cada gráfica los resultados obtenidos con C<sub>12</sub>-RhMOP.

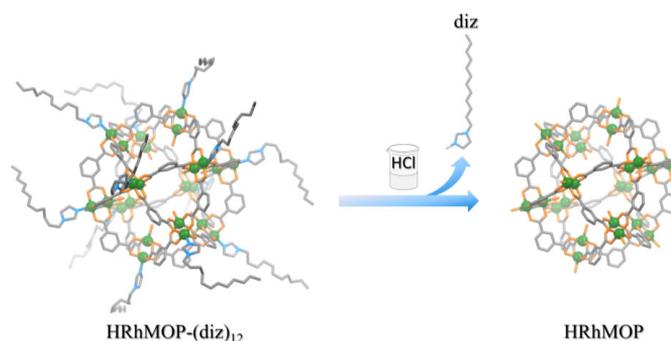
Comparando estos valores con los obtenidos para C<sub>12</sub>-RhMOP, se observan mayores selectividades CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a partir de 25 capas (11,2 y 10,8 para HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> frente a 9,6 y 9,4 para C<sub>12</sub>-RhMOP a 1 y 3 bar, respectivamente) aunque con una penalización en la permeación de CO<sub>2</sub> (181,7 y 174,1 GPU para HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> frente a 220,9 y 206,9 GPU para C<sub>12</sub>-RhMOP a 1 y 3 bar, respectivamente). Esta diferencia es aún más notoria para muestras de 30 capas, llegando a alcanzar valores de selectividad de casi 13 y permeaciones de CO<sub>2</sub> de 117 GPU con HRhMOP-(diz)<sub>12</sub>.

Las mayores selectividades y menores valores de permeación obtenidos están de acuerdo con la formación de películas más compactas y muestran que incluso pequeñas diferencias en el grado de compactación, pueden tener un efecto importante. Por otra parte, la obtención de una mayor dispersión en los valores de selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> en las membranas basadas en HRhMOP-(diz)<sub>12</sub>, puede explicarse por el mayor impacto de pequeños defectos en las capas compactas.

### 3.2.3. Estudio de la descoordinación del ligando por hidrólisis ácida. Propiedades de adsorción

Una de las ventajas que presenta la estrategia de funcionalización mediante química de coordinación es la posibilidad de revertir la unión del ligando, sin alterar la estructura del cuboctaedro. Como ya se ha reportado previamente en la literatura por Grancha *et al.* y Carné-Sánchez *et al.* en los compuestos OHRhMOP<sup>19</sup> y OallylRhMOP-(tertPy)<sup>5</sup>, ambos similares al HRhMOP-(diz)<sub>12</sub>, es posible eliminar selectivamente, bajo pH ácido, ligandos nitrogenados coordinados a los centros de Rh. En los casos indicados se emplearon como ligandos un derivado de una sal de amonio cuaternario (hexadeciltrimetilamonio) y una piridina (4-*terc*-butil-piridina). Esta descoordinación tiene lugar por hidrólisis ácida, produciéndose la protonación del átomo de N a través del que se produce la coordinación con el MOP., bien al O de los grupos -OH o bien directamente a los centros Rh, respectivamente. Para ello, es necesario emplear una concentración de ácido que resulte en un pH lo suficientemente bajo, debajo del pKa del ligando con el átomo de nitrógeno protonado. En el caso del ligando dodecilimidazol, el pKa reportado es de 7,4<sup>20</sup>, aunque este valor está determinado en disolución acuosa.

En la **Figura 8.20** se muestra un esquema ilustrando el proceso de descoordinación y el bloque resultante final. Finalmente, cabe señalar que los estudios anteriormente citados hacen uso de ácido clorhídrico o ácido trifluoroacético para asegurar medios suficientemente ácidos para producir la protonación de todos los grupos coordinados.

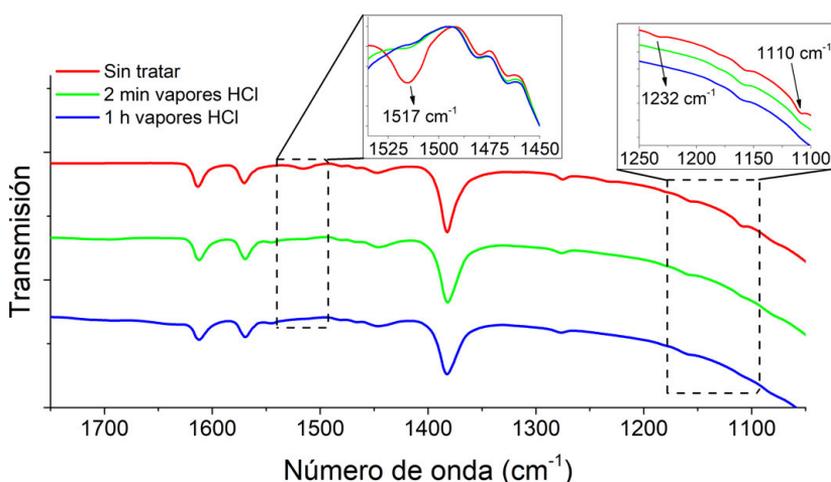


**Figura 8.20.** Ilustración del proceso de descoordinación en medio ácido de los ligandos 1-dodecilimidazol en el compuesto HRhMOP-(diz)<sub>12</sub>.

En este caso, se siguió una estrategia distinta ya que la desprotección se va a llevar a cabo sobre los depósitos ensamblados y experimentos previos mostraron que el lavado directo con disolución ácida provocaba la eliminación de gran parte del material en el caso de muestra *drop-cast*. De este modo, se optó por exponer las muestras a vapores ácidos de HCl. Para ello, se prepararon depósitos *drop-cast* de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> sobre sustratos de CaF<sub>2</sub> y se registraron los espectros de transmisión de infrarrojo antes y después del tratamiento durante diferentes tiempos de las muestras.

Una vez preparada la muestra *drop-cast* y registrado su espectro de transmisión de infrarrojo, el tratamiento se realizó sosteniendo la muestra en el espacio de cabeza de un recipiente cerrado conteniendo disolución acuosa concentrada de HCl al 37% en masa, como se muestra en el detalle de la **Figura 8.24**. Tras el tiempo de exposición, el sustrato es lavado con abundante hexano para eliminar los restos de 1-dodecilimidazol, secado con nitrógeno, y se determina de nuevo su espectro. Los espectros FTIR resultantes se muestran en la **Figura 8.21**.

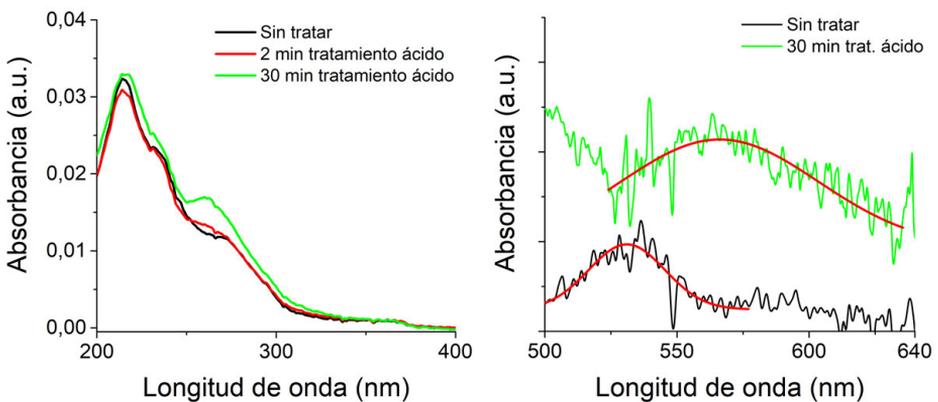
Puede observarse cómo, tras la exposición a vapores ácidos, tiene lugar la descoordinación del ligando 1-dodecilimidazol, produciéndose la desaparición de las bandas a 1517, 1232 y 1110 cm<sup>-1</sup>. Asimismo, los espectros a los dos tiempos de exposición son similares, por lo que bastarían 2 minutos de tratamiento para producir la eliminación de gran parte de los ligandos 1-dodecilimidazol. Las bandas en la región de 2900 cm<sup>-1</sup>, correspondientes al estiramiento del enlace C-H, no desaparecen completamente. Esto puede ser debido a que no se produce la descoordinación completa de todas las cadenas, aunque también puede ser una contribución de restos de hexano de lavado que no se pueden eliminar de manera completa. Por otra parte, se intentó registrar los espectros FTIR de muestras LS pero la señal era insuficiente para observar las bandas características del ligando 1-dodecilimidazol.



**Figura 8.21.** Espectro FTIR de una muestra *drop-cast* de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> (—) sin tratar y tras ser expuesto a vapores de HCl durante 2 min (—) y 1 h (—). Se empleó un sustrato de CaF<sub>2</sub> y una disolución concentrada del MOP en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0,5 mg/mL).

Una vez comprobada la descoordinación satisfactoria del ligando sobre muestras *drop-cast*, se realizaron estudios sobre películas LS del MOP depositadas sobre sustratos de cuarzo y CaF<sub>2</sub>. En este caso, se expusieron diferentes muestras de 1 y 3 capas LS durante 2 y 30 minutos a vapores ácidos y se analizaron los cambios en el espectro de absorción UV-Vis y en los valores de ángulo de contacto. Los espectros UV-Vis mostraron cambios tras la exposición a vapores de HCl (**Figura 8.22**).

El hombro en torno a 265 nm aparece más definido tras el tratamiento ácido y se observa un cambio en el pico correspondiente a la transición  $\pi^*(\text{Rh}_2^{4+}) - \sigma^*(\text{Rh}_2^{4+})$ , que se desplaza hacia longitudes de onda mayores aproximadamente 40 nm (de 530 nm a 570 nm aproximadamente). Este cambio está en buen acuerdo con la diferencia observada en disolución entre HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> y C<sub>12</sub>-RhMOP, en la que se produce un desplazamiento del máximo de, aproximadamente, 45 nm hacia longitudes de onda menores, con la coordinación del ligando 1-dodecilimidazol a los centros Rh(II)-Rh(II) (**Figura 8.3**). Además, el ensanchamiento del pico tras el tratamiento sugiere que quedan dímeros de Rh con ligandos coordinados axialmente, que puede resultar de la contribución de parte de unidades de 1-dodecilimidazol sin eliminar, así como de moléculas de H<sub>2</sub>O que ocupen las vacantes de los ligandos descoordinados.



**Figura 8.22.** Izquierda: Espectros de absorción UV-Vis de muestras LS de 1 capa de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> preparadas en condiciones óptimas tras 2 (—) y 30 minutos (—) de exposición a vapores ácidos, seguida de lavado con hexano. Se incluye también el espectro de una muestra sin tratar (—). Derecha: Detalle de la zona de 500-600 nm, para una muestra de 3 capas LS, mostrando el desplazamiento del pico correspondiente a la transición  $\pi^*(\text{Rh}_2^{4+}) - \sigma^*(\text{Rh}_2^{4+})$  para la muestra sin tratar (—) y tras 30 minutos expuesta a vapores ácidos (—). Las líneas continuas rojas corresponden al ajuste de la señal a una gaussiana. Los espectros se presentan desplazados verticalmente para facilitar su visualización.

En relación al ángulo de contacto, se esperaba que la eliminación de las cadenas alquílicas coordinadas a los centros Rh(II)-Rh(II) del MOP condujera a una mayor hidrofiliidad de los depósitos. Asimismo, este carácter hidrófilo se vería aumentado por la coordinación de moléculas de H<sub>2</sub>O en las vacantes de los ligandos eliminados. Esta hipótesis se vio confirmada, produciéndose una disminución del

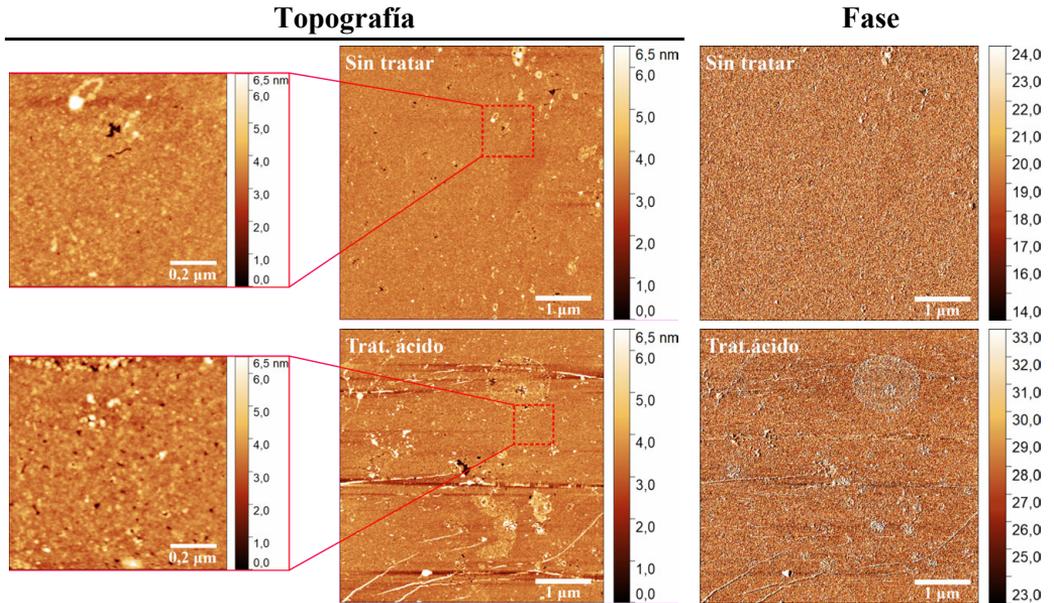
ángulo de contacto (**Tabla 8.5**). En el caso de las muestras depositadas sobre Si(100), el valor disminuye hasta aproximadamente 73-77° tras 2 minutos de exposición a vapores ácidos. Asimismo, este valor permanece prácticamente constante, aunque la muestra se exponga durante tiempos más largos a vapores ácidos, lo cual confirma que 2 minutos de exposición bajo las condiciones descritas son suficientes para producir la descoordinación de los ligandos 1-dodecilimidazol. Además, el efecto sobre muestras de 1 ó 3 capas es similar, lo que sugiere que no se produce una gran alteración o reordenamiento de la película tras el tratamiento o bien sólo se produce la eliminación de ligando en la capa más superficial.

Para las muestras de 1 capa depositadas sobre cuarzo, se observa una notable disminución del ángulo de contacto respecto al del sustrato sin tratar y también un cambio en función del tiempo de exposición al ácido. Una posible explicación a este fenómeno sería una reordenación parcial de la película tras el tratamiento, lo cual deja zonas del sustrato sin recubrir que alteran la medida, produciendo una disminución del valor. Este fenómeno no se observa en el caso de las muestras de 3 capas.

Con el fin de comprobar la estructura de las monocapas tras el tratamiento, se estudiaron los depósitos LS tratados mediante microscopía de fuerza atómica (**Figura 8.23**). Las imágenes obtenidas mostraron que la integridad del recubrimiento se mantiene tras la descoordinación del ligando 1-dodecilimidazol, como puede comprobarse en la señal de topografía y fase. Asimismo, la rugosidad de la película expresada como *RMS* apenas se modifica, aumentando ligeramente de 0,29 nm para la muestra sin tratar a 0,41 nm para la muestra tratada. Este ligero incremento puede explicarse porque al eliminar las cadenas coordinadas, expuestas al aire, los núcleos quedan en la superficie, aumentando de este modo la rugosidad.

**Tabla 8.5.** Valores de ángulo de contacto (valor medio ± desviación) para agua determinados mediante el método de la gota sésil sobre muestras LS de 1 y 3 capas de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> preparadas en condiciones óptimas, antes y después de exponerlas a vapores ácidos durante 2 y 30 minutos. Tras el tratamiento, se lavan los sustratos con abundante hexano para arrastrar los restos de ligando descoordinado.

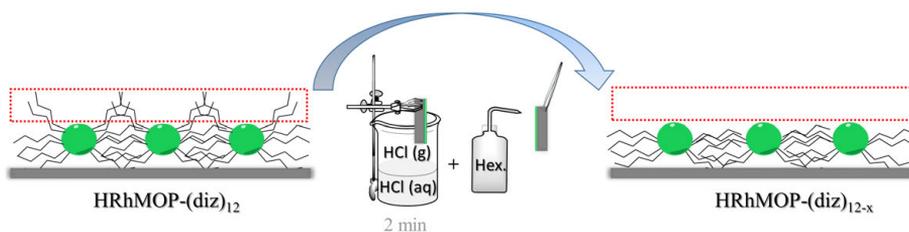
Muestra	Ángulo de contacto (°)			
	Sustrato desnudo	LS sin tratar	Tratamiento vapores ácidos	
			2 min	30 min
LS 1 capa, Si(100)	44,9 ± 0,4	91,6 ± 0,2	77,8 ± 0,6	76,0 ± 0,2
LS 3 capas, Si(100)		91,2 ± 0,2	73,4 ± 0,3	73,1 ± 0,4
LS 1 capa, cuarzo	15,4 ± 0,6	80,7 ± 0,2	72,9 ± 0,5	56,8 ± 0,5
LS 3 capas, cuarzo		88,1 ± 0,3	78,1 ± 0,6	74,4 ± 1,4



**Figura 8.23.** Imágenes AFM representativas de topografía y fase de una muestra LS tratada de 1 capa de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub>, preparada sobre un sustrato de Si(100) en condiciones óptimas. La muestra fue expuesta durante 30 minutos a vapores ácidos de una disolución saturada de HCl al 37% en masa y lavada con abundante hexano. Se incluyen detalles de menor tamaño en ambas imágenes de topografía. Las escalas corresponden a 1 y 0,2 μm. Para cada imagen de topografía, se incluye la imagen de fase y un detalle en una zona de menor área.

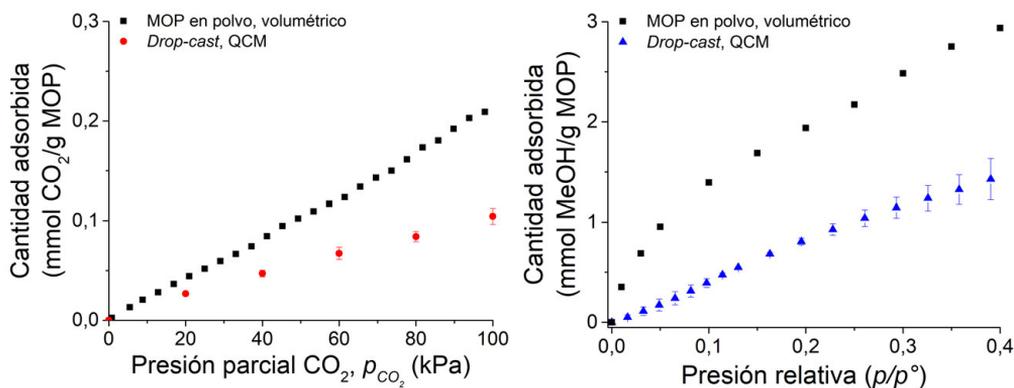
En este punto, cabe destacar que los resultados sugieren que la descoordinación se produce sobre los ligandos expuestos al aire, manteniéndose inalterados aquellos que se encuentran participando en la interdigitación de las diferentes moléculas. En la **Figura 8.24** se muestra una ilustración para representar la estructura propuesta. Sin embargo, esta hipótesis no es posible confirmarla mediante UV-Vis debido a la baja señal de la banda correspondiente a la transición  $\pi^*(\text{Rh}_2^{4+}) - \sigma^*(\text{Rh}_2^{4+})$ , siendo necesario acudir a la técnica de XPS para comprobar esta hipótesis y, en su caso, cuantificar el número de ligandos que quedan sin descoordinar, a partir de la intensidad relativa de los picos Rh3d y N1s. Estas pruebas serían especialmente relevantes para el estudio de los depósitos multicapa ya que permitirían, además, mostrar si la descoordinación sólo se produce en la capa más superficial o tiene lugar también en las más internas. Estas pruebas están pendientes de realizar a la fecha de depósito de esta Tesis.

La estrategia aquí descrita abre las puertas al procesado mediante la técnica LB de compuestos insolubles mediante la coordinación reversible de ligandos, que posibilitan la solubilización en disolventes orgánicos y el ensamblaje en la interfase aire-agua, y que, posteriormente, pueden ser eliminados mediante un sencillo protocolo.



**Figura 8.24.** Esquema ilustrando la estructura propuesta para las monocapas LS del compuesto HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> tras el tratamiento con vapores ácidos y lavado con hexano del depósito, produciéndose la descoordinación de los ligandos que no participan en la interdigitación. La estructura final se representa como HRhMOP-(diz)<sub>12-x</sub>, donde  $x$  corresponde al número de cadenas eliminadas por molécula de MOP en la película. Las esferas verdes representan el núcleo HRhMOP y las cadenas los ligandos 1-dodecilimidazol.

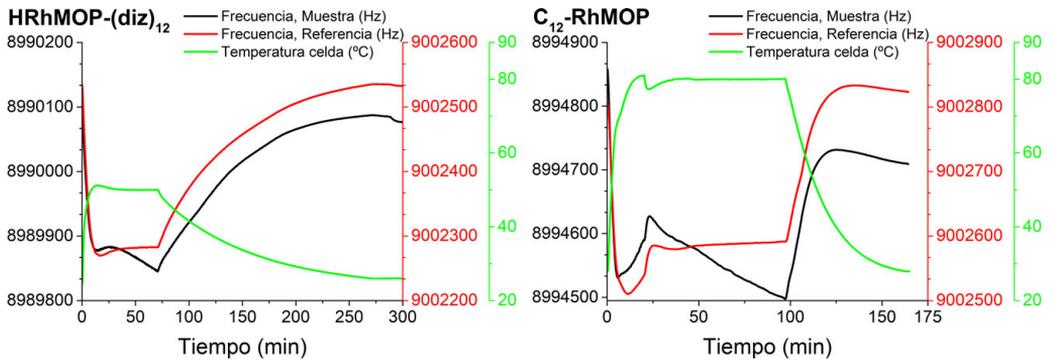
Finalmente, siguiendo una estrategia análoga a la de los otros MOF y MOP caracterizados en esta Tesis, se estudiaron las propiedades de adsorción de CO<sub>2</sub> y MeOH sobre muestras *drop-cast* del MOP, de cara a analizar la capacidad de adsorción y grado de activación de los mismos, con vistas al posible uso de los depósitos LS para adsorción y sensado de gases/vapores. Para llevar a cabo estos estudios, se prepararon muestras a partir de disoluciones de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> de aproximadamente 0,5 mg/mL en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 8.25**.



**Figura 8.25.** Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> (■) y MeOH (▲) a 25 °C obtenidas mediante un sistema basado en QCM para una muestra *drop-cast* de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> preparada en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. A efectos comparativos, se incluyen las respectivas curvas de adsorción del material en polvo determinadas en un equipo volumétrico clásico. Se emplearon vapores saturados de MeOH a 16 °C, que se diluyeron convenientemente con una corriente de He seco hasta la concentración deseada en la celda. Las barras de error fueron determinadas a partir de la medida de, al menos, dos muestras diferentes.

Como ya se ha presentado en la **Figura 8.5**, la coordinación del ligando 1-dodecilimidazol presenta un gran impacto en las propiedades de adsorción, debido al bloqueo de la accesibilidad de las moléculas de gas/vapor al interior de la caja. En este caso, al igual que con el compuesto C<sub>12</sub>-RhMOP, las condiciones de activación de nuestro sistema QCM no son suficientes para la eficiente evacuación del disolvente y

otras especies presentes en las cajas porosas, produciéndose una disminución de aproximadamente un 50% en la capacidad de adsorción respecto al material en polvo. Asimismo, en el caso de los estudios con vapor de MeOH, se observa que la capacidad de adsorción en la región de bajas presiones relativas crece lentamente, frente a los resultados obtenidos en el caso del C<sub>12</sub>-RhMOP (Capítulo 7, Figura 7.25), en el que hay una rápida subida inicial en la isoterma de adsorción. Esto está de acuerdo tanto con una activación menos eficiente del material, como con un mayor bloqueo del acceso al interior de las cajas en el depósito delgado. Esta hipótesis se confirma si se comparan las curvas de activación con las obtenidas para muestras *drop-cast* de C<sub>12</sub>-RhMOP evacuadas en condiciones no optimizadas (Figura 8.26).



**Figura 8.26.** Curvas de activación para muestras *drop-cast* de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> (izquierda) y C<sub>12</sub>-RhMOP (derecha) preparadas usando CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como disolvente (—), reflejando un incremento en la interdigitación de las moléculas en el depósito durante el calentamiento. Se incluye también la evolución de la temperatura (—) y de la frecuencia de resonancia del disco de referencia (—) en el interior de la celda durante el experimento.

La activación de los depósitos de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> se realizó en base a las condiciones óptimas determinadas para el compuesto C<sub>12</sub>-RhMOP (calentamiento a 44 °C durante aproximadamente 50 min). Como puede observarse en la **Figura 8.26**, bajo estas condiciones, la frecuencia de resonancia de la muestra disminuye con el tiempo una vez alcanzada la temperatura de activación, y la frecuencia tras la etapa de activación es inferior a la inicial. Este mismo efecto se observó para las muestras *drop-cast* de C<sub>12</sub>-RhMOP preparadas y activadas en condiciones no optimizadas (80 °C durante 100 min) y, al igual que en este caso, este comportamiento se razona por un incremento de la interdigitación y empaquetamiento de las moléculas en la película *drop-cast* desordenada, aumentando así la densidad de material en la zona activa del disco y disminuyendo la superficie accesible al interior de las cajas. Este fenómeno, como ya se comentó en el **Capítulo 7**, se produce porque las moléculas poseen una cierta capacidad de difusión en la película cuando el disolvente no se ha evaporado de manera completa<sup>21</sup>, y se ve potenciado con el aumento de temperatura. Cabe destacar que este disolvente no necesariamente tiene que ser el empleado para preparar la muestra, pudiendo tratarse también de agua del ambiente adsorbida en la película.

En el futuro próximo se va a ensayar la adsorción sobre películas LS de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub>, así como la posibilidad de realizar la descoordinación de los ligandos directamente sobre los discos de QCM. Finalmente, también se estudiará la aplicabilidad de estos depósitos delgados como sensores de gases/vapores en dispositivos capacitivos.

#### **4. Resumen y conclusiones**

En este capítulo se ha presentado la caracterización de películas del MOP HRhMOP-(diz)<sub>12</sub>, basado en el mismo núcleo que el compuesto C<sub>12</sub>-RhMOP pero que, a diferencia de éste, incorpora las unidades dodecilaalquilo unidas a través de química de coordinación en los centros Rh(II)-Rh(II) por medio de un ligando tipo imidazol.

El comportamiento de las películas de Langmuir es muy similar al observado para C<sub>12</sub>-RhMOP, aunque se obtienen áreas por molécula ligeramente inferiores. Los depósitos densos pueden ser transferidos en forma de monocapa sobre diferentes sustratos y también muestran una altura promedio de 2,5 nm. Estos resultados sugieren que la organización es similar a la de C<sub>12</sub>-RhMOP pero con un mayor grado de interdigitación entre las moléculas, lo que resulta en películas más densas. Estas películas pueden ser depositadas también secuencialmente y las membranas soportadas muestran selectividades CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> superiores y permeaciones menores a las de C<sub>12</sub>-RhMOP, confirmando la mayor densidad de los depósitos.

Finalmente, se propone un sencillo protocolo para la descoordinación selectiva de los ligandos 1-dodecilimidazol más externos, por exposición directa de los depósitos a vapores ácidos. Estos resultados abren la puerta al ensamblado de películas de MOP y posterior modificación post-sintética directa, que permitiría mejorar las propiedades de adsorción de los depósitos.

## 5. Referencias

- (1) Furukawa, S.; Horike, N.; Kondo, M.; Hijikata, Y.; Carné-Sánchez, A.; Larpent, P.; Louvain, N.; Diring, S.; Sato, H.; Matsuda, R.; Kawano, R.; Kitagawa, S., Rhodium–Organic Cuboctahedra as Porous Solids with Strong Binding Sites. *Inorganic Chemistry* **2016**, *55* (21), 10843-10846.
- (2) Li, J.-R.; Zhou, H.-C., Bridging-Ligand-Substitution Strategy for the Preparation of Metal–Organic Polyhedra. *Nature Chemistry* **2010**, *2* (10), 893-898.
- (3) Lal, G.; Derakhshandeh, M.; Akhtar, F.; Spasyuk, D. M.; Lin, J.-B.; Trifkovic, M.; Shimizu, G. K. H., Mechanical Properties of a Metal–Organic Framework Formed by Covalent Cross-Linking of Metal–Organic Polyhedra. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (2), 1045-1053.
- (4) Brega, V.; Zeller, M.; He, Y.; Peter Lu, H.; Klosterman, J. K., Multi-Responsive Metal–Organic Lantern Cages in Solution. *Chemical Communications* **2015**, *51* (24), 5077-5080.
- (5) Carné-Sánchez, A.; Albalad, J.; Grancha, T.; Imaz, I.; Juanhuix, J.; Larpent, P.; Furukawa, S.; Maspoch, D., Postsynthetic Covalent and Coordination Functionalization of Rhodium(II)-Based Metal–Organic Polyhedra. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (9), 4094-4102.
- (6) Kawano, R.; Horike, N.; Hijikata, Y.; Kondo, M.; Carné-Sánchez, A.; Larpent, P.; Ikemura, S.; Osaki, T.; Kamiya, K.; Kitagawa, S.; Takeuchi, S.; Furukawa, S., Metal–Organic Cuboctahedra for Synthetic Ion Channels with Multiple Conductance States. *Chem* **2017**, *2* (3), 393-403.
- (7) Warzecha, E.; Berto, T. C.; Berry, J. F., Axial Ligand Coordination to the C–H Amination Catalyst Rh<sub>2</sub>(esp)<sub>2</sub>: A Structural and Spectroscopic Study. *Inorganic Chemistry* **2015**, *54* (17), 8817-8824.
- (8) Perez, E. V.; Balkus, K. J.; Ferraris, J. P.; Musselman, I. H., Metal–Organic Polyhedra 18 Mixed-Matrix Membranes for Gas Separation. *Journal of Membrane Science* **2014**, *463*, 82-93.
- (9) Chen, T.-H.; Wang, L.; Trueblood, J. V.; Grassian, V. H.; Cohen, S. M., Poly(isophthalic acid)(ethylene oxide) as a Macromolecular Modulator for Metal–Organic Polyhedra. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (30), 9646-9654.
- (10) Carné-Sánchez, A.; Craig, G. A.; Larpent, P.; Guillerme, V.; Urayama, K.; Maspoch, D.; Furukawa, S., A Coordinative Solubilizer Method to Fabricate Soft Porous Materials from Insoluble Metal–Organic Polyhedra. *Angewandte Chemie* **2019**, *131* (19), 6413-6416.
- (11) Casal-Dujat, L.; Rodrigues, M.; Yagüe, A.; Calpena, A. C.; Amabilino, D. B.; González-Linares, J.; Borràs, M.; Pérez-García, L., Gemini Imidazolium Amphiphiles for the Synthesis, Stabilization, and Drug Delivery from Gold Nanoparticles. *Langmuir* **2012**, *28* (5), 2368-2381.
- (12) Boyar, E. B.; Robinson, S. D., Rhodium(II) Carboxylates. *Coordination Chemistry Reviews* **1983**, *50* (1), 109-208.
- (13) Sanada, K.; Ube, H.; Shionoya, M., Rotational Control of a Dirhodium-Centered Supramolecular Four-Gear System by Ligand Exchange. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (9), 2945-2948.
- (14) Carné-Sánchez, A.; Craig, G. A.; Larpent, P.; Hirose, T.; Higuchi, M.; Kitagawa, S.; Matsuda, K.; Urayama, K.; Furukawa, S., Self-Assembly of Metal–Organic Polyhedra into Supramolecular Polymers with Intrinsic Microporosity. *Nature Communications* **2018**, *9* (1), 2506.
- (15) Enriquez Garcia, A.; Jalilehvand, F.; Niksirat, P., Reactions of Rh<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub> with Thiols and Thiolates: A Structural Study. *Journal of Synchrotron Radiation* **2019**, *26* (2), 450-461.
- (16) Rowland, C. A.; Lorzing, G. R.; Gosselin, E. J.; Trump, B. A.; Yap, G. P. A.; Brown, C. M.; Bloch, E. D., Methane Storage in Paddlewheel-Based Porous Coordination Cages. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140* (36), 11153-11157.
- (17) Cao, A.; Zhu, W.; Shang, J.; Klootwijk, J. H.; Sudhölter, E. J. R.; Huskens, J.; de Smet, L. C. P. M., Metal–Organic Polyhedra-Coated Si Nanowires for the Sensitive Detection of Trace Explosives. *Nano Letters* **2017**, *17* (1), 1-7.

- (18) Andrés, M. A.; Carné-Sánchez, A.; Sánchez-Láinez, J.; Roubeau, O.; Coronas, J.; MasPOCH, D.; Gascón, I., Ultrathin Films of Porous Metal–Organic Polyhedra for Gas Separation. *Chemistry – A European Journal* **2020**, *26* (1), 143-147.
- (19) Grancha, T.; Carné-Sánchez, A.; Hernández-López, L.; Albalad, J.; Imaz, I.; Juanhuix, J.; MasPOCH, D., Phase Transfer of Rhodium(II)-Based Metal–Organic Polyhedra Bearing Coordinatively Bound Cargo Enables Molecular Separation. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (45), 18349-18355.
- (20) Lenarcik, B.; Ojczenasz, P., The Influence of the Size and Position of the Alkyl Groups in Alkylimidazole Molecules on Their Acid-Base Properties. *Journal of Heterocyclic Chemistry* **2002**, *39* (2), 287-290.
- (21) Furukawa, H.; Kim, J.; Plass, K. E.; Yaghi, O. M., Crystal Structure, Dissolution, and Deposition of a 5 nm Functionalized Metal–Organic Great Rhombicuboctahedron. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (26), 8398-8399.





## **Bloque III**

Sensores químicos  
basados en películas LB



## **Índice Capítulo 9. Introducción al Bloque III**

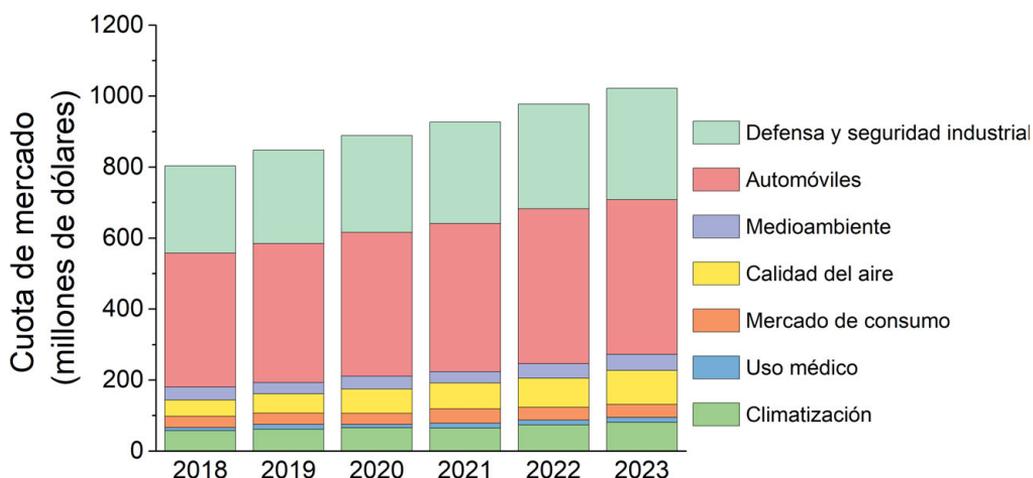
<b>1. Sensores químicos para gases .....</b>	<b>349</b>
<b>1.1. Parámetros y clasificación de los sensores de gases. Aplicaciones .....</b>	<b>351</b>
<b>1.2. Sensores basados en películas LB .....</b>	<b>358</b>
<b>2. Materiales para la capa activa. Sensores basados en MOF .....</b>	<b>362</b>
<b>3. Referencias.....</b>	<b>365</b>



## 1. Sensores químicos para gases

Los sensores químicos se han convertido en una parte indispensable de la vida tal y como la conocemos hoy en día. Entre otros, el control de la calidad del aire ha tomado especial relevancia en los últimos años debido a la contaminación producida por la actividad industrial y nuestra vida diaria. Una estimación de la Organización Mundial de la Salud en 2016 arroja que más del 90% de la población mundial vive en zonas donde el nivel de contaminantes en el aire es superior a los niveles recomendados<sup>1</sup>. Por otra parte, las amenazas terroristas con agentes de guerra química (CWA, del inglés *Chemical Warfare Agents*) también suponen un campo de especial atención hoy en día para el mercado de los sensores químicos.

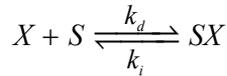
Esta creciente preocupación por la calidad y seguridad del aire se ve reflejada en la predicción de la cuota de mercado para los sensores de gases en los próximos años, que se espera supere los 1000 millones de dólares en 2023, siendo los campos de defensa, industria y automoción aquellos con una mayor relevancia<sup>2</sup> (**Figura 9.1**)



**Figura 9.1.** Predicción de la cuota total de mercado de sensores químicos de gases para el período 2018-2023 en millones de dólares para diferentes mercados y aplicaciones. Datos obtenidos de la referencia (2).

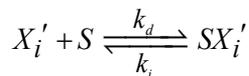
Un sensor químico se define, de acuerdo con la recomendación de la IUPAC, como un dispositivo que transforma información química en una señal analítica interpretable<sup>3</sup>. Esta información química puede consistir, por ejemplo, en la concentración de una especie o en un análisis composicional en una mezcla, y puede derivarse a partir de una reacción química o bioquímica del analito o bien de alguna propiedad física del sistema bajo análisis. Por otra parte, esencialmente, los sensores químicos están compuestos de dos unidades básicas funcionales, donde la parte receptora o capa activa transforma la información química (concentración, naturaleza del analito....) en una señal que la componente transductora convierte en una

información interpretable. De manera general, la interacción de un analito ( $X$ ) con la capa activa del sensor ( $S$ ) se puede expresar mediante el siguiente equilibrio químico:

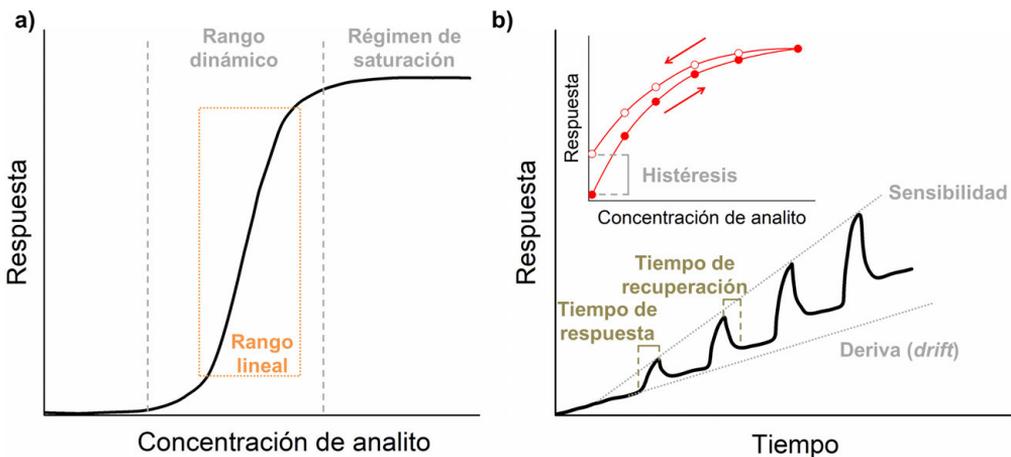


donde  $k_d$  y  $k_i$  corresponden a las constantes cinéticas para el proceso/reacción directo (respuesta al analito  $X$ ) e inverso (recuperación del estado inicial de la capa activa del sensor). De este modo, estas constantes cinéticas junto con los parámetros de transporte de masa hacia y desde la capa receptora, determinan las características de la respuesta del sensor.

Un sensor ideal debería mostrar únicamente respuesta a la especie de interés. Sin embargo, hay que tener en cuenta que en el mundo real los sistemas suelen presentar otras especies (interferencias o interferentes,  $X_i'$ ) a las cuales el sensor también muestra respuesta, por lo que también se pueden presentar diferentes reacciones del tipo:



donde la afinidad de la capa receptora por nuestro analito de interés (selectividad) definirá su contribución a la señal. En la **Figura 9.2** se muestran curvas de respuesta típica para un sensor químico en función de la concentración de analito y del tiempo, señalando algunos de los parámetros característicos de la misma, los cuales se definirán de manera general en la **Sección 1.1** de este capítulo. La humedad es uno de los interferentes más habituales.



**Figura 9.2.** Ejemplo de curvas de respuesta genérica de un sensor químico en función de la concentración de analito (a) y del tiempo (b). En las gráficas se muestran el rango dinámico y lineal, zona de saturación, sensibilidad, tiempos de respuesta y recuperación, deriva de línea base (*drift*) e histéresis.

Además de la importancia de la afinidad de la capa receptora, también es relevante su integración con el sensor, ya que puede influir en el rendimiento. En función de su espesor, propiedades y naturaleza del analito, se pueden distinguir dos tipos de interacciones analito-capa selectiva: de superficie y en volumen<sup>4</sup>. Las interacciones de superficie se producen generalmente para analitos muy voluminosos, cuya difusión a través de la capa no es posible por su tamaño o por el reducido espesor de la película activa, mientras que las interacciones en volumen se favorecen para películas delgadas y moléculas pequeñas que pueden difundir hasta la interfase sensor-capa activa.

Para salvar las limitaciones impuestas por la operación real de los sensores (influencia de interferencias, humedad, temperatura...), una de las aproximaciones más prometedoras es la tecnología de sensores inteligentes (*smart sensors*) o narices electrónicas (*e-noses*)<sup>5</sup>. Éstos se pueden definir como sistemas que integran en el mismo dispositivo diferentes sensores individuales junto con los sistemas de procesamiento, comunicación y alimentación eléctrica. De este modo, los dispositivos pueden operar de manera independiente, proporcionando la información deseada al usuario (presencia o ausencia del analito, concentración del mismo....) y también realizando diferentes correcciones sobre la señal como, por ejemplo, derivas por operación a largos tiempos o por variaciones en la temperatura; así como auto-calibraciones y comprobación de su correcto funcionamiento.

Estos dispositivos generan diferentes señales para la muestra en el *array* de sensores que, una vez procesadas y corregidas por la unidad de pre-procesado, generan unos patrones de respuesta que son interpretados por el sistema de reconocimiento. Éste es capaz de determinar el analito de interés presente y su concentración a través de complejos procesos de reconocimiento de patrones, basados en teoría estadística o redes neuronales artificiales<sup>6</sup>.

### **1.1. Parámetros y clasificación de los sensores de gases. Aplicaciones**

Para caracterizar y comparar diferentes sensores químicos, habitualmente se emplean una serie de términos y parámetros característicos. Estas propiedades permiten definir los requisitos para una determinada aplicación, de manera que se pueda realizar un cribado entre las diferentes posibles opciones. A continuación se presenta de manera esquemática la terminología más comúnmente empleada:

- **Sensibilidad:** Cambio relativo en la señal por unidad de concentración del analito. Generalmente se referencia al valor de la señal de línea base en ausencia de analito. En el rango de respuesta lineal, corresponde al valor de la pendiente de la curva de calibración.

- Selectividad: Capacidad de un sensor para mostrar una respuesta mucho mayor (selectiva) para un determinado analito o grupo de analitos frente a otras posibles especies (interferencias).
- Estabilidad: Un sensor se dice que es estable cuando mantiene el nivel de respuesta (sensibilidad, selectividad y tiempos de respuesta/recuperación) dentro de un rango definido durante un determinado período de tiempo. El desplazamiento en la respuesta base o línea base (ausencia de analito) se conoce como deriva o *drift* y generalmente es monótono.
- Límite de detección (LOD) y cuantificación (LOQ): El LOD (del inglés, *Limit Of Detection*) es la concentración más baja de analito que puede ser distinguida respecto a una muestra blanco (sin analito). Estadísticamente, se suele definir como 3 veces la desviación estándar de la respuesta a la muestra blanco. Por otra parte, el LOQ (del inglés, *Limit Of Quantification*) expresa la concentración mínima de analito que puede ser cuantificada con una precisión suficiente, y viene definida habitualmente como 10 veces la desviación estándar del blanco.
- Resolución: Representa la mínima concentración de muestra que puede ser distinguida por el sensor respecto al ruido instrumental. No debe ser confundida con el límite de detección, ya que expresan conceptos distintos.
- Rango dinámico y rango lineal: El rango dinámico representa el intervalo de concentraciones comprendido entre el límite de detección y la zona de saturación, en el cual la respuesta del sensor se modifica de manera apreciable con el cambio de concentración. La zona dentro de este rango en la que la señal se puede correlacionar de manera lineal con la concentración del analito se conoce como rango lineal. Cabe destacar que no siempre existe un rango lineal de respuesta pero es deseable que un sensor la presente, ya que su control y el procesamiento de la señal resultan más sencillos.
- Tiempo de respuesta y recuperación: Tiempo requerido por el sensor para alcanzar un determinado nivel de respuesta para un cambio de concentración desde 0 al valor deseado. Habitualmente se expresa como una letra *T* acompañada del porcentaje de respuesta respecto al 100% de señal (p. ej.: *T90* representa el tiempo requerido por el sensor para alcanzar un 90% de la respuesta tras la introducción del analito). Por otra parte, el tiempo de recuperación refleja el lapso de tiempo necesario para recuperar la señal base una vez se retira el analito de la cámara de medida (su concentración se hace 0).

- **Histéresis:** Diferencia entre las curvas de respuesta obtenidas en el sentido creciente y decreciente de concentraciones. Viene determinada por el mecanismo de adsorción/desorción del analito sobre la capa activa, por lo que depende de su estructura y distribución de tamaños de poro.
- **Vida útil:** Este concepto ilustra el tiempo o usos máximos a los que puede ser sometido el sensor, de manera continua o discontinua, antes de ver degradado su comportamiento. Esta degradación dependerá del tipo de sensor y analito (p. ej.: la detección de especies corrosivas puede dañar con el tiempo el dispositivo y/o la capa activa).

Algunos de estos parámetros se han representado, para mayor claridad, en las curvas de respuesta ejemplificadas en la **Figura 9.2**. Como ya se comentó en la sección anterior, la cinética del proceso de sensado subyacente al analito de interés y la difusión molecular determinan algunas de estas características. Asimismo, en función de la muestra y sistema de detección, es posible que no existan interferencias o éstas sean casi inapreciables, o incluso que el sistema no alcance la saturación (p. ej.: sensado de especies volátiles con una presión de vapor pequeña en las condiciones de medida).

Por otra parte, a las características antes descritas hay que añadir también el gasto económico asociado al sensor, reflejado principalmente por el consumo energético durante su operación y por el coste de fabricación y/o mantenimiento. De manera general, en la práctica, el sensor más adecuado es aquel que permita llevar a cabo la determinación con un coste justificable, no sólo en términos de equipamiento sino también de tiempo y facilidad de uso.

### **Clasificación**

Los sensores de gases pueden ser clasificados de diferentes maneras, siendo las más empleadas aquellas que los distinguen en función de su método de transducción, naturaleza del principio de detección y temperatura de operación.

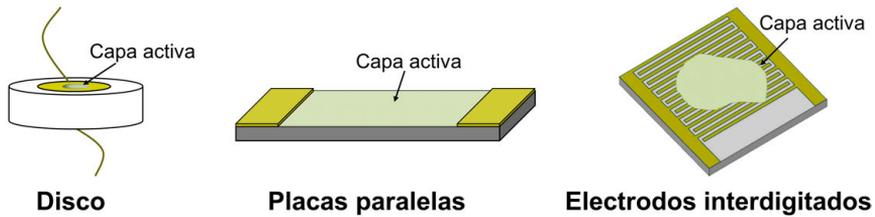
En relación al método de transducción utilizado, y de acuerdo a la recomendación de la IUPAC, es posible diferenciar 6 tipos de sensores, que se reseñan a continuación junto con una breve descripción de su modo de operación:

- **Sensores electroquímicos:** Estos dispositivos hacen uso de una reacción química del gas a detectar como proceso de reconocimiento del analito. En dicha reacción se generan especies electroactivas que son detectadas. Normalmente, se produce una transferencia de carga desde un medio sólido o líquido al electrodo o viceversa. Dentro de esta clase, se pueden distinguir en

función del modo de operación, siendo los principales tipos los sensores amperométricos, potenciométricos y conductimétricos.

- Sensores eléctricos: En este grupo, el más amplio de las aquí presentados, es posible distinguir diferentes tecnologías: polímeros conductores, sensores capacitivos, óxidos metálicos semiconductores, diodos tipo *Schottky* y transistores, entre otros. A diferencia de los sensores electroquímicos, se produce un proceso de fisiorción o quimisorción del analito en la capa activa, el cual modifica las propiedades físicas de la misma (conductividad o resistencia, capacitancia...). Dentro de esta clase, también es posible clasificar los sensores en función de la estructura de los electrodos (electrodo único, electrodo de puerta y sistemas de dos electrodos como, por ejemplo, placas paralelas, discos y electrodos interdigitados)<sup>7</sup>. En la **Figura 9.3** se ilustran algunos ejemplos de estas configuraciones.
- Sensores gravimétricos: La transducción de la señal se basa en un cambio de masa por la adsorción de la muestra en la capa activa. Esta ganancia de masa (o pérdida durante la desorción) puede generar un cambio en la frecuencia resonante del dispositivo (microbalanza de cristal de cuarzo o QCM) o bien en las características de las ondas de superficie en un material piezoeléctrico (sensor de onda acústica superficial o SAW, del inglés *Surface Acoustic Wave*). También pueden ser incluidos en esta clase los micro-cantiléver, que ven modificada su deflexión o frecuencia de vibración como consecuencia del cambio de masa, según sean operados en modo estático o dinámico.
- Sensores magnéticos: Este tipo de tecnología es menos habitual y se basa en el cambio en el paramagnetismo de la mezcla gaseosa contenida en el interior de la cámara de medida, empleándose principalmente en monitores de oxígeno (las moléculas de oxígeno tienen una alta susceptibilidad magnética en comparación con otros gases y es uno de los pocos gases comunes que es paramagnético).
- Sensores ópticos: La detección resulta de cambios en las propiedades ópticas del analito o de la capa activa, como consecuencia de la interacción entre ambos. Este cambio se puede medir de manera directa, en el caso de que la magnitud analizada sea intrínseca del analito, o bien mediante un método indirecto (o extrínseco), en el que se utiliza una especie indicadora que modifica las propiedades ópticas del sistema debido a la interacción con la muestra. Entre otros, se pueden señalar la detección del cambio de las propiedades ópticas de absorción en la zona del infrarrojo (p. ej.: CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S)<sup>8</sup> o ultravioleta (p. ej.: O<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, Cl<sub>2</sub>)<sup>9</sup>, así como en la luminiscencia de la especie indicadora<sup>10</sup> (p. ej.: O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>).

- **Sensores termométricos/calorimétricos:** La adsorción del gas de interés puede producir una reacción química exotérmica o endotérmica en el sistema (*pellistors*) o bien modificar las propiedades térmicas (piroeléctricos, termoeléctricos y termoconductivos), siendo convertido este cambio en una señal eléctrica. Algunos ejemplos de gases que pueden ser detectados mediante esta plataforma incluyen CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub><sup>11</sup>.



**Figura 9.3.** Ejemplos de algunos tipos de electrodos empleados en sistemas eléctricos: discos, placas paralelas y electrodos interdigitados.

A modo comparativo, en la **Tabla 9.2** se presenta un resumen de las ventajas y desventajas de los sensores en función del método de transducción. Cabe destacar que, en dicha tabla, las categorías basadas en transducción gravimétrica y eléctrica han sido sustituidas por los sensores estudiados en esta Tesis Doctoral: capacitivos y microbalanza de cristal de cuarzo. También se han añadido los sensores basados en óxidos semiconductores (MOS, del inglés *Metal-Oxide-Semiconductor*), ya que es una tecnología ampliamente utilizada. El fundamento de operación de los sensores capacitivos basados en electrodos interdigitados y de los sensores gravimétricos QCM se presenta con detalle en el **Capítulo 2, Sección 4.6** y **Sección 5.2**.

Un análisis de la **Tabla 9.2** hace patente que, para una misma aplicación, es posible emplear diferentes tecnologías, pero es necesario encontrar la combinación de sensor y capa activa que permita cumplir la función requerida de la mejor manera y con el mínimo coste. Por otra parte, el traslado de los dispositivos de los estudios a escala de laboratorio a aplicaciones reales requiere un cuidadoso estudio y análisis. A este fin, por ejemplo, Wolfbeis en 2005 estableció como estrategia analizar una serie de preguntas y evaluar la viabilidad en función del número de respuestas positivas a aspectos como la estabilidad del sensor, su respuesta, su toxicidad y su coste<sup>10</sup>. Asimismo, una respuesta negativa a alguno de estos criterios hace inviable el traslado de su uso al mundo real.

Otra clasificación habitual se basa en la naturaleza del principio de detección, de modo que es posible distinguir entre los sensores que basan la respuesta en la reactividad química del gas (p. ej.: electroquímicos, MOS y *pellistors*), los que muestran el cambio en una propiedad física del gas (p. ej.: ópticos basados en absorción UV y termoconductivos) o aquellos que determinan la adsorción del gas en

la capa activa (p. ej.: gravimétricos). Cabe destacar que, en algunos estudios, se separan los sensores bioquímicos en un grupo aparte, pero la IUPAC establece que esta distinción no es necesaria ya que el método de medida puede ser encuadrado de manera general en alguno de los casos anteriores, con la especificidad de que los analitos son elementos biológicos (p. ej.: enzimas, anticuerpos, células, etc)<sup>3</sup>.

Finalmente, en función de la temperatura de operación requerida, también se habla coloquialmente de sensores calientes (*hot sensors*) y fríos (*cold sensors*)<sup>12</sup>, donde los primeros representan principalmente al grupo de los MOS y *pellistors*, en los que la selectividad y sensibilidad son dependientes de la temperatura y, generalmente, deben ser operados a altas temperaturas; mientras que el grupo de sensores fríos se refiere a todos aquellos que pueden ser operados a temperatura ambiente o muy cercana a la misma.

### Aplicaciones

Los sensores químicos para gases encuentran hoy en día utilidad en campos tan diversos como, por ejemplo, control de procesos químicos, automóviles, aplicaciones medioambientales, agricultura, control de calidad de los alimentos, seguridad industrial y laboral, biomedicina y control ambiental, por sólo citar unos pocos de los múltiples ejemplos<sup>12</sup>. En la **Tabla 9.1** se muestran algunas de estas aplicaciones junto con las especies más habitualmente estudiadas.

**Tabla 9.1.** Ejemplos destacados de aplicaciones de sensores químicos de gases junto con las principales especies detectadas.

<b>Campo de aplicación</b>	<b>Función</b>	<b>Ejemplos de gases detectados</b>
<b>Control de procesos químicos</b>	Control de las especies en la planta para parámetros energéticos y de seguridad	O <sub>2</sub> , CO, hidrocarburos, NO <sub>x</sub> , H <sub>2</sub>
<b>Automóviles</b>	Ventilación y seguridad	CO, CH <sub>3</sub> , VOC
<b>Medioambiente</b>	Control de las emisiones a la atmósfera y bienestar del ecosistema	CO, CO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , SO <sub>x</sub> , hidrocarburos, VOC
<b>Seguridad doméstica/laboral</b>	Bienestar y detección de fugas	Humedad, CO <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , VOC
<b>Agricultura/ganadería</b>	Estado de las plantas y animales	NH <sub>3</sub> , aminas, humedad, CO <sub>2</sub>
<b>Control de calidad de los alimentos</b>	Correcta conservación y estado	Humedad, CO <sub>2</sub> , aminas

Si se pueden destacar algunos campos de especial interés, la detección de compuestos orgánicos volátiles (VOC, del inglés *Volatile Organic Compound*), agentes de guerra química (CWA) y gases tóxicos producidos por las industrias (TIC, del inglés *Toxic Industrial Chemical*), presentan gran relevancia por los efectos adversos que generan en el ser humano con exposiciones tanto crónicas como puntuales. Los niveles de presencia máximos permisibles de todas estas especies se regulan por las diferencias agencias gubernamentales y profesionales de los países, siendo en España legislado por el *Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo* (INSST) y en EE.UU. por diferentes organismos como la *Environmental Protection Agency* (EPA), el *National Institute of Occupational Safety and Health* (NIOSH) y la *American Conference of Governmental Industrial Hygienists* (ACGIH). A modo de ejemplo, en la **Tabla 9.3** se listan ejemplos de VOC, CWA y TIC junto con los límites regulatorios y algunos de los efectos adversos que pueden producir. En dicha tabla se presentan los límites regulatorios en EE.UU. ya que son los más habitualmente empleados como referencia.

Asimismo, el confort ambiental en el lugar de trabajo (entendiendo como éste una oficina) y vivienda tiene una gran importancia hoy en día y viene determinado principalmente por la temperatura, humedad y concentración de CO<sub>2</sub>, encontrándose los niveles óptimos, mínimos y máximos legislados. En España, el *RD 486/1997* establece una temperatura de entre 17 y 25°C y una humedad relativa comprendida entre 30 y 70% para trabajos de oficina, no debiendo superar la exposición promedio una concentración de 5000 ppm de CO<sub>2</sub> o, puntualmente, los 15000 ppm (habitualmente, en una oficina correctamente ventilada, los niveles de CO<sub>2</sub> están entre 2000 y 3000 ppm). Una cantidad de CO<sub>2</sub> superior a la habitual puede producir disnea, pérdida de sensibilidad y náuseas, para exposiciones cortas o crónicas a bajas concentraciones, mientras que un nivel superior al 20-30% en volumen puede llevar a pérdida de consciencia y la muerte. Por otra parte, la humedad también tiene un impacto importante en la salud, dado que el cuerpo humano está compuesto por hasta un 60 % de agua<sup>13</sup>. Mientras que niveles bajos de humedad en el ambiente conducen a sequedad, deshidratación, irritación de las vías aéreas e incluso favorecen el contagio de determinados virus y bacterias; una concentración elevada también favorece el crecimiento y presencia de hongos y bacterias, aumento de la temperatura corporal y respiración, y un ritmo cardíaco más acelerado<sup>14</sup>.

En relación a los sensores de humedad, éstos son ampliamente utilizados en diferentes sectores presentes en nuestra vida cotidiana como, por ejemplo, sistemas domóticos en edificios inteligentes, centros sanitarios e industrias<sup>15</sup>. Diferentes tecnologías han sido empleadas para la fabricación de sensores de humedad como, por ejemplo, plataformas de estado sólido<sup>16-17</sup> o dispositivos flexibles<sup>18-20</sup>, pero el mercado de sensores textiles es un campo emergente del que se espera cree la cuarta revolución industrial en unos años con una cuota de mercado de cerca de 125 billones de dólares<sup>21</sup>. Estos dispositivos permiten extender la practicidad de la ropa cotidiana, incorporando

diferentes funcionalidades como, por ejemplo, detección de señales fisiológicas o almacenamiento de energía<sup>22-24</sup>.

Finalmente, otro campo de creciente interés lo constituyen las aplicaciones biomédicas ya que, según la condición clínica, se producen diferentes VOC que pueden ser detectados en el aliento. Uno de los ejemplos más destacados es el diagnóstico temprano de diabetes mellitus, enfermedad autoinmune que, en ausencia de tratamiento, produce altos niveles de acetona en el aire exhalado como consecuencia de la cetoacidosis inducida por la falta de insulina<sup>25-26</sup>. Por otra parte, también es posible monitorizar la función vital de pacientes en UCIs y sedados/anestesiados, analizando, entre otros, la concentración de CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, oxígeno y halotano en su respiración<sup>27-28</sup>.

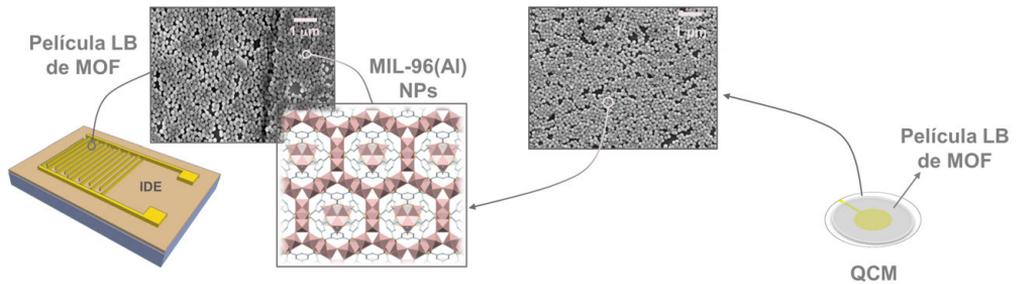
## **1.2. Sensores basados en películas LB**

La técnica LB ha evolucionado durante las últimas décadas en lo que a aplicaciones se refiere, convirtiéndose el campo de los sensores en uno de los actuales temas de interés<sup>29-30</sup>, frente a las aplicaciones clásicas en optoelectrónica<sup>31-32</sup>. Asimismo, durante los últimos años el uso de materiales nanoestructurados ha desplazado parcialmente a los compuestos clásicamente estudiados mediante la técnica LB como, por ejemplo, porfirinas, ácidos grasos y polímeros anfifílicos. A pesar de ello, este campo no es nuevo, ya que podría considerarse la aplicación en sensores como una de las primeras demostraciones tecnológicas de esta técnica, remontándose a la década de los 80 los primeros estudios de detección de gases empleando películas LB basadas en ftalocianinas<sup>33-35</sup> y porfirinas<sup>36-37</sup>, enfocados principalmente a la detección de NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>.

El estudio y empleo de porfirinas y ftalocianinas ha seguido suscitando interés gracias a su planaridad y estabilidad, así como la versatilidad química que ofrecen al ser posible incorporar en su núcleo diferentes centros metálicos, que permiten modificar las propiedades electrónicas, catalíticas y ópticas. Sin embargo, para la detección de VOC, los cavitandos y esferandos son más apropiados dado que permiten controlar no sólo el entorno químico sino también el tamaño de la cavidad central. Dos ejemplos destacados de estas estructuras son los calixarenos<sup>38-42</sup> y cucurbiturilos<sup>38</sup>. Asimismo, los polímeros conductores también han sido ampliamente estudiados<sup>43-47</sup>.

A lo largo de estos casi 40 años, se ha explorado la aplicabilidad de las películas LB en gran parte de las tecnologías de sensado químico, a excepción de los dispositivos basados en transducción magnética<sup>29</sup>. De este modo, es posible encontrar ejemplos basados en cambios en la conductividad térmica<sup>48</sup>, permitividad dieléctrica (capacitancia)<sup>34,49-50</sup>, transistores<sup>51-54</sup>, absorbancia<sup>55-58</sup> y fluorescencia<sup>58-59</sup>, ondas superficiales acústicas<sup>60-62</sup> y microbalanza de cristal de cuarzo (gravimétricos)<sup>63-67</sup>, y electroquímicos<sup>43,68</sup>.

En el **Bloque III** de esta Tesis Doctoral se presenta, por primera vez, el empleo de películas LB/LS de materiales porosos híbridos metal-orgánicos, con tamaños desde los 200 nm (suspensiones coloidales de MOF) hasta los 3 nm (disoluciones de MOP), como capa activa en sensores gravimétricos QCM y capacitivos basados en electrodos interdigitados. Esta estrategia se ilustra esquemáticamente en la **Figura 9.4**. Asimismo, el trabajo presentado en este Bloque se ha reflejado en la publicación de 2 artículos en una revista científica de alto impacto<sup>69-70</sup> y, actualmente, hay otra publicación en preparación<sup>71</sup>.



**Figura 9.4.** Fabricación de sensores químicos para gases tipo IDE (izquierda) y QCM (derecha) basados en películas LB de NPs de 200 nm del MOP MIL-96(Al). Figura adaptada de la referencia (69), derivada del trabajo de esta Tesis.

A continuación, en la siguiente sección, se describirá más en detalle el empleo de éstos y otros materiales en sensores químicos para gases.

**Tabla 9.2.** Comparación de las ventajas e inconvenientes de los diferentes métodos de transducción de sensores químicos de gases. A efectos comparativos, se diferencian los sensores estudiados en esta Tesis (capacitivos basados en IDE y QCM) y los sensores MOS, uno de los tipos más ampliamente empleados.

<b>Tipo de sensor</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<b>Electroquímico</b>	Operación a temperatura ambiente Bajo consumo energético Sensibles a gran variedad de VOC	Tamaño Sensibilidad a gases limitada
<b>Capacitivo basado en IDEs (Eléctrico)</b>	Muy bajo consumo energético Ideales para dispositivos portables Alta sensibilidad	Dificultades de fabricación en función de las dimensiones de los electrodos
<b>MOS (Eléctrico)</b>	Alta sensibilidad Tiempos de respuesta y recuperación pequeños Larga vida útil	Baja precisión Alto consumo energético (requieren temperaturas elevadas, > 200°C) Dependencia con la temperatura y humedad
<b>QCM (Gravimétrico)</b>	Buena precisión Alta sensibilidad Posibilidad de incorporar prácticamente cualquier material como capa activa	Complejidad electrónica del sistema de medida Alta dependencia de la temperatura y humedad (interferente)
<b>Magnético</b>	Alta sensibilidad Larga vida útil	Limitado a unas pocas especies Sistemas complejos
<b>Óptico</b>	Alta sensibilidad y selectividad Larga vida útil	Complejidad para diseñar sistemas portables y arrays de sensores Alto coste
<b>Calorimétrico</b>	Bajo coste Tiempos de respuesta y recuperación pequeños	Limitado a unas pocas especies Selectividad no muy alta

**Tabla 9.3.** Límites de exposición ocupacionales según la legislación de EE.UU. y efectos adversos crónicos y agudos para diferentes ejemplos representativos de compuestos orgánicos volátiles, gases tóxicos industriales y agentes de guerra química. Datos reproducidos de Potyrailo *et al.*<sup>72</sup>

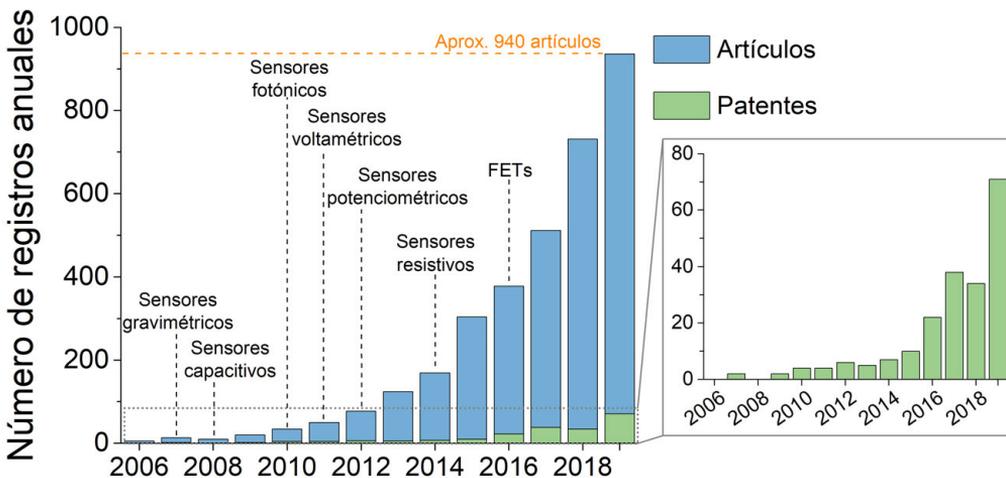
Clase	Compuesto	IDLH (ppm)	TLV-TWA (ppm)	TLV-STEL (ppm)	Efectos adversos
VOC	Acetona	2500	750	1000	Nauseas, cefaleas y taquicardias
	Benceno	500	0,5	2,5	Anemia, agente carcinógeno
	Cloroformo	500	10	2	Narcosis, daños hepáticos
	Metanol	6000	200	250	Síncope, náuseas y ceguera
TIC	Monóxido de carbono	1200	25	400	Disnea, fatiga y cefalea
	Dióxido de azufre	100	2	5	Daños pulmonares y respiratorios
	Amoniaco	300	25	25	Daños respiratorios
CWA	Gas mostaza	$4 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	Quemaduras, irritación y anemia
	Gas sarín	$3 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	Agentes nerviosos (disnea, náuseas y pérdida del control de las funciones corporales)
	VX	$2 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-6}$	

Niveles regulatorios: IDLH (*Immediately Dangerous to Life or Health*): nivel de concentración que supone un peligro inminente para la vida o salud de la persona expuesta aunque sea durante un muy corto período de tiempo. El equivalente en España es el IPVS (concentración Inmediatamente Peligrosa para la Vida o la Salud); TLV-TWA (*Thresold Limit Value Time-Weighted Average*): exposición ponderada a una jornada de trabajo de 8 horas a la que pueden estar expuestos los trabajadores sin sufrir efectos adversos. El equivalente en la legislación española es el VLA-ED (Valor Límite Ambiental de Exposición Diaria); TLV-STEL (*Thresold Limit Value Short-Term Exposure Limit*): concentración máxima permisible durante un período continuo de menos 15 minutos y que no debe repetirse más de 4 veces al día ni transcurrir menos de 1 h entre cada exposición. En España se utiliza el VLA-EC (Valor Límite Ambiental de Corta Exposición).

## 2. Materiales para la capa activa. Sensores basados en MOF

Las posibilidades de combinación de materiales activos y tipos de sensores son innumerables<sup>4-5,73</sup>. Se puede encontrar, entre unos pocos de los múltiples ejemplos, el uso de metales y óxidos metálicos para la detección de  $H_2$ <sup>74-75</sup>, semiconductores para analizar la presencia de  $O_2$ ,  $NO_2$ ,  $CO_2$  y humedad<sup>76-77</sup>, compuestos iónicos conductores que permiten detectar  $CO_2$  y  $SO_2$ <sup>78-79</sup>, porfirinas y compuestos porosos o tipo caja para sensar VOC<sup>80-81</sup> o polímeros y semiconductores orgánicos para detección de hidrocarburos y compuestos halogenados<sup>82-84</sup>.

Como ya se ha comentado anteriormente, la selectividad y propiedades de respuesta como, por ejemplo, tiempo y sensibilidad, son aspectos fundamentales de un sensor. Es por ello que el desarrollo de los compuestos porosos metal-orgánicos, como los MOF y los MOP, ha abierto nuevos horizontes en el campo de los sensores<sup>85</sup>. Estas estructuras, gracias a su modularidad y al uso de las aproximaciones SBB y SBU, permiten generar redes a la carta con un control preciso sobre la funcionalidad química y entramado poroso (MOF) o tamaño y ventanas de la cavidad (MOP). Asimismo, el conocimiento acumulado durante estos años, permite construir estructuras robustas capaces de soportar elevadas temperaturas y condiciones químicas agresivas (altos/bajos pH, altas humedades relativas....). Todas estas características han producido un creciente interés en el uso de MOF en sensores, que se ve reflejado en el número de publicaciones y patentes durante los últimos años (**Figura 9.5**).



**Figura 9.5.** Número de publicaciones y patentes de sensores basados en MOF como capa activa durante el período 2006-2019. A efectos comparativos, se señalan sobre la gráfica algunas de las primeras demostraciones de diferentes tipos de sensores químicos basados en MOF, como hitos relevantes. Búsqueda realizada en *SciFinder* combinando los conceptos de MOF y sensor. Fecha de consulta: 16 de junio de 2020.

La selección o diseño del material debe tener en cuenta, en primer lugar, una alta porosidad y selectividad al analito de interés, dado que las capas activas basadas en

materiales porosos actúan concentrando el gas/vapor en el entorno/superficie del sensor respecto a la cantidad presente en la atmósfera analizada. Esta potencial selectividad se puede controlar tanto por afinidad química como por tamizado molecular. La modificación de la topología, nodos y ligandos (es decir, la SBU), permite modificar las aperturas o ventanas y la distribución espacial y los tamaños de los poros. Un ejemplo de ello son las series isoreticulares como, por ejemplo, los IRMOF- $n$  ( $1 \leq n \leq 16$ ), introducidos en 2002 por Eddaoudi *et al.*<sup>86</sup>, donde los compuestos comparten la misma topología pero presentan una progresión de tamaños de poro desde los 3,8 a los 19 Å.

Por otra parte, la selectividad química se puede lograr mediante el empleo de ligandos funcionalizados adecuadamente, modificación post-sintética de la red o empleo de núcleos metálicos que generen sitios coordinativamente insaturados en la red. De este modo, la afinidad química puede provenir de numerosos tipos de interacción como, por ejemplo, puentes de hidrógeno, interacciones  $\pi$ - $\pi$ , formación de enlaces covalentes coordinados, fuerzas electrostáticas y fuerzas de dispersión, entre otros.

Antes de presentar los diferentes ejemplos de uso de MOF en sensores químicos, es importante destacar que, como consecuencia de la necesidad del analito de difundir a través de la capa de MOF/MOP hasta la superficie o zona activa del sensor, es necesario tener en cuenta la estructura de la capa activa y del compuesto poroso. Capas espesas y desordenadas suelen presentar limitaciones de difusión, y el tiempo aumenta aproximadamente con el cuadrado de la distancia que las moléculas deben recorrer. Asimismo, compuestos no activados adecuadamente (es decir, con gran cantidad de moléculas de disolvente retenidas) también imponen barreras de difusión al gas/vapor a detectar. Por otra parte, es necesario también considerar efectos de oxidación y envejecimiento de la superficie más externa de la capa activa (efecto barrera<sup>87</sup>), que limitan la difusión hacia el interior de la capa.

Entre los diferentes métodos de transducción de sensores basados en MOF, se pueden encontrar sensores gravimétricos<sup>87-92</sup>, resistivos<sup>93-95</sup>, capacitivos<sup>69,96-99</sup>, transistores<sup>100-101</sup> y dispositivos optoelectrónicos<sup>102-104</sup>, entre otros. Recientemente, también están cobrando interés los sensores basados en MOF conductores<sup>93-94,105</sup>. Por otra parte, a pesar de su relativa juventud, también es posible encontrar diferentes estudios sobre la aplicación de MOP en sensores químicos<sup>80,106-107</sup>. La principal ventaja de estos compuestos frente a los MOF es que, dado su pequeño tamaño (unos pocos nanómetros), pueden ser más fácilmente procesados como películas ultradelgadas a partir de métodos basados en disolución, y también imponen barreras de difusión mucho menores.

En el siguiente capítulo de esta Tesis Doctoral se propone la aplicación de las películas LB de los MOF MIL-96(Al) y UiO-66-COOH(Zr), depositadas sobre sensores capacitivos de estado sólido basados en electrodos interdigitados, para su uso

como sensores de diferentes compuestos orgánicos volátiles y humedad. Por otra parte, también se ha extendido el estudio de la aplicabilidad de las películas LB a sensores capacitivos textiles para la detección de humedad, que permite combinar la alta sensibilidad de la transducción capacitiva con la flexibilidad y facilidad de incorporación y procesado en forma de tejidos inteligentes<sup>108</sup>. Finalmente, se explorará también la posibilidad de fabricar películas activas de MOP sobre sensores tipo IDE para su futuro uso como sensores químicos.

### 3. Referencias

- (1) Who Releases Country Estimates on Air Pollution Exposure and Health Impact. <https://www.who.int/news-room/detail/27-09-2016-who-releases-country-estimates-on-air-pollution-exposure-and-health-impact> (Fecha de acceso: 15/07/2020).
- (2) Développement, Y. Gas and Particle Sensors Technology and Market Report 2018. <https://www.systemplus.fr/reverse-costing-reports/gas-and-particle-sensors-2018/> (Fecha de acceso: 14/07/2020).
- (3) Hulanicki, A.; Glab, S.; Ingman, F., Chemical Sensors: Definitions and Classification. *Pure and Applied Chemistry* **1991**, *63* (9), 1247-1250.
- (4) Janata, J. í., Introduction to Sensors. In *Principles of Chemical Sensors*, Janata, J., Ed. Springer US: Boston, MA, 2009; pp 1-11.
- (5) Roy, S.; Sarkar, C. K., *MEMS and Nanotechnology for Gas Sensors*. CRC Press: 2017.
- (6) Feng, S.; Farha, F.; Li, Q.; Wan, Y.; Xu, Y.; Zhang, T.; Ning, H., Review on Smart Gas Sensing Technology. *Sensors* **2019**, *19* (17), 3760.
- (7) Lee, S. P., Electrodes for Semiconductor Gas Sensors. *Sensors* **2017**, *17* (4), 683.
- (8) Werle, P.; Slemr, F.; Maurer, K.; Kormann, R.; Mücke, R.; Jänker, B., Near- and Mid-Infrared Laser-Optical Sensors for Gas Analysis. *Optics and Lasers in Engineering* **2002**, *37* (2), 101-114.
- (9) McDonagh, C.; Burke, C. S.; MacCraith, B. D., Optical Chemical Sensors. *Chemical Reviews* **2008**, *108* (2), 400-422.
- (10) Wolfbeis, O. S., Materials for Fluorescence-Based Optical Chemical Sensors. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15* (27-28), 2657-2669.
- (11) Park, N.-H.; Akamatsu, T.; Itoh, T.; Izu, N.; Shin, W., Calorimetric Thermoelectric Gas Sensor for the Detection of Hydrogen, Methane and Mixed Gases. *Sensors (Basel, Switzerland)* **2014**, *14* (5), 8350-8362.
- (12) Korotcenkov, G., Introduction. In *Handbook of Gas Sensor Materials: Properties, Advantages and Shortcomings for Applications Volume 1: Conventional Approaches*, Korotcenkov, G., Ed. Springer New York: New York, NY, 2013; pp 1-45.
- (13) Davis, R. E.; McGregor, G. R.; Enfield, K. B., Humidity: A Review and Primer on Atmospheric Moisture and Human Health. *Environmental Research* **2016**, *144*, 106-116.
- (14) Sterling, E.; Arundel, A.; Sterling, T., Criteria for Human Exposure to Humidity in Occupied Buildings. *ASHRAE transactions* **1985**, *91* (1), 611-622.
- (15) Park, S. Y.; Kim, Y. H.; Lee, S. Y.; Sohn, W.; Lee, J. E.; Kim, D. H.; Shim, Y.-S.; Kwon, K. C.; Choi, K. S.; Yoo, H. J.; Suh, J. M.; Ko, M.; Lee, J.-H.; Lee, M. J.; Kim, S. Y.; Lee, M. H.; Jang, H. W., Highly Selective and Sensitive Chemoresistive Humidity Sensors Based on rGO/MoS<sub>2</sub> Van Der Waals Composites. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6* (12), 5016-5024.
- (16) Li, N.; Jiang, Y.; Zhou, C.; Xiao, Y.; Meng, B.; Wang, Z.; Huang, D.; Xing, C.; Peng, Z., High-Performance Humidity Sensor Based on Urchin-Like Composite of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> Mxene-Derived TiO<sub>2</sub> Nanowires. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11* (41), 38116-38125.
- (17) Chappanda, K. N.; Chaix, A.; Surya, S. G.; Moosa, B. A.; Khashab, N. M.; Salama, K. N., Trianglamine Hydrochloride Crystals for a Highly Sensitive and Selective Humidity Sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2019**, *294*, 40-47.
- (18) Wu, J.; Sun, Y.-M.; Wu, Z.; Li, X.; Wang, N.; Tao, K.; Wang, G. P., Carbon Nanocoil-Based Fast-Response and Flexible Humidity Sensor for Multifunctional Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11* (4), 4242-4251.
- (19) Wang, Y.; Zhang, L.; Zhou, J.; Lu, A., Flexible and Transparent Cellulose-Based Ionic Film as a Humidity Sensor. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, *12* (6), 7631-7638.

- (20) Guo, H.; Lan, C.; Zhou, Z.; Sun, P.; Wei, D.; Li, C., Transparent, Flexible, and Stretchable WS<sub>2</sub> Based Humidity Sensors for Electronic Skin. *Nanoscale* **2017**, *9* (19), 6246-6253.
- (21) Report: Smart Textiles Are Fashion's Fourth Industrial Revolution. . <https://risnews.com/report-smart-textiles-are-fashions-fourth-industrial-revolution> (Fecha de acceso: 03/06/2020).
- (22) Wu, J.; Wang, Z.; Liu, W.; Wang, L.; Xu, F., Bioinspired Superelastic Electroconductive Fiber for Wearable Electronics. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11* (47), 44735-44741.
- (23) Ma, L.; Wu, R.; Patil, A.; Zhu, S.; Meng, Z.; Meng, H.; Hou, C.; Zhang, Y.; Liu, Q.; Yu, R.; Wang, J.; Lin, N.; Liu, X. Y., Full-textile Wireless Flexible Humidity Sensor for Human Physiological Monitoring. *Advanced Functional Materials* **2019**, *29* (43), 1904549.
- (24) Jia, T.; Wang, Y.; Dou, Y.; Li, Y.; Jung de Andrade, M.; Wang, R.; Fang, S.; Li, J.; Yu, Z.; Qiao, R.; Liu, Z.; Cheng, Y.; Su, Y.; Minary-Jolandan, M.; Baughman, R. H.; Qian, D.; Liu, Z., Moisture Sensitive Smart Yarns and Textiles from Self-Balanced Silk Fiber Muscles. *Advanced Functional Materials* **2019**, *29* (18), 1808241.
- (25) Rydosz, A., Sensors for Enhanced Detection of Acetone as a Potential Tool for Noninvasive Diabetes Monitoring. *Sensors* **2018**, *18* (7), 2298.
- (26) Liu, W.; Xu, L.; Sheng, K.; Zhou, X.; Dong, B.; Lu, G.; Song, H., A Highly Sensitive and Moisture-Resistant Gas Sensor for Diabetes Diagnosis with Pt@In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanowires and a Molecular Sieve for Protection. *NPG Asia Materials* **2018**, *10* (4), 293-308.
- (27) Bos, L. D. J.; Sterk, P. J.; Schultz, M. J., Continuous Exhaled Breath Analysis on the ICU. *AIP Conference Proceedings* **2011**, *1362* (1), 165-166.
- (28) Hengstenberg, A.; Schüller, C.; Dibbelt, L.; Kraatz, E. G.; Gehring, H.; Grossherr, M. In *Breath Analysis During Artificial Ventilation: Volatile Substances in Exhaled Breath During I.V. Anesthesia and Sedation in the OR and ICU with Propofol*, World Congress on Medical Physics and Biomedical Engineering, September 7 - 12, 2009, Munich, Germany, Berlin, Heidelberg, 2009; pp 421-423.
- (29) Leontidis, E., Langmuir–Blodgett Films: Sensor and Biomedical Applications and Comparisons with the Layer-by-Layer Method. In *Surface Treatments for Biological, Chemical, and Physical Applications*, WILEY-VCH, Ed. 2016; pp 181-208.
- (30) Hussain, S. A.; Dey, B.; Bhattacharjee, D.; Mehta, N., Unique Supramolecular Assembly through Langmuir-Blodgett (LB) Technique. *Heliyon* **2018**, *4* (12).
- (31) Roberts, G. G., Potential Applications of Langmuir-Blodgett Films. In *Langmuir-Blodgett Films*, Roberts, G., Ed. Springer US: Boston, MA, 1990; pp 317-411.
- (32) Ulman, A., Part Five - Applications of LB and SA Films. In *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Ulman, A., Ed. Academic Press: San Diego, 1991; pp 339-413.
- (33) Snow, A. W.; Barger, W. R.; Klusty, M.; Wohltjen, H.; Jarvis, N. L., Simultaneous Electrical Conductivity and Piezoelectric Mass Measurements on Iodine-doped Phthalocyanine Langmuir-Blodgett Films. *Langmuir* **1986**, *2* (4), 513-519.
- (34) Baker, S.; Roberts, G.; Petty, M., Phthalocyanine Langmuir Blodgett-Film Gas Detector. *IEE Proceedings I (Solid-State and Electron Devices)* **1983**, *130* (5), 260-263.
- (35) Roberts, G. G.; Petty, M. C.; Baker, S.; Fowler, M. T.; Thomas, N. J., Electronic Devices Incorporating Stable Phthalocyanine Langmuir-Blodgett Films. *Thin Solid Films* **1985**, *132* (1), 113-123.
- (36) Beswick, R.; Pitt, C., Oxygen Detection Using Phosphorescent Langmuir-Blodgett Films of a Metalloporphyrin. *Chemical Physics Letters* **1988**, *143* (6), 589-592.
- (37) Tredgold, R.; Young, M.; Hodge, P.; Hoorfar, A., Gas Sensors Made from Langmuir-Blodgett Films of Porphyrins. *IEE Proceedings I (Solid-State and Electron Devices)* **1985**, *132* (3), 151-156.

- (38) Lu, Y.; Chang, Y.; Tang, N.; Qu, H.; Liu, J.; Pang, W.; Zhang, H.; Zhang, D.; Duan, X., Detection of Volatile Organic Compounds Using Microfabricated Resonator Array Functionalized with Supramolecular Monolayers. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7* (32), 17893-17903.
- (39) Ozmen, M.; Ozbek, Z.; Bayrakci, M.; Ertul, S.; Ersoz, M.; Capan, R., Preparation and Gas Sensing Properties of Langmuir–Blodgett Thin Films of Calix[n]arenes: Investigation of Cavity Effect. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2014**, *195*, 156-164.
- (40) Çapan, R.; Özbek, Z.; Gökteş, H.; Şen, S.; İnce, F. G.; Özel, M. E.; Stanciu, G. A.; Davis, F., Characterization of Langmuir–Blodgett Films of a Calix[8]arene and Sensing Properties Towards Volatile Organic Vapors. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2010**, *148* (2), 358-365.
- (41) Halay, E.; Acikbas, Y.; Capan, R.; Bozkurt, S.; Erdogan, M.; Unal, R., A Novel Triazine–Bearing Calix[4]Arene: Design, Synthesis and Gas Sensing Affinity for Volatile Organic Compounds. *Tetrahedron* **2019**, *75* (17), 2521-2528.
- (42) Şen, S.; Çapan, R.; Özbek, Z.; Özel, M. E.; Stanciu, G. A.; Davis, F., Langmuir–Blodgett Film Properties of Based on Calix[4]resorcinarene and the Detection of Those against Volatile Organic Compounds. *Applied Physics A* **2019**, *125* (11), 752.
- (43) Cabaj, J.; Sołoducho, J.; Nowakowska, A.; Chyla, A., Synthesis, Design and Electrochemical Properties of Langmuir–Blodgett (LB) Films Built of Bis(pyrrolyl)fluorene. *Electroanalysis* **2006**, *18* (8), 801-806.
- (44) Xu, J.; Jiang, Y.; Yang, Y.; Yu, J., Self-Assembly of Conducting Polymer Nanowires at Air–Water Interface and Its Application for Gas Sensors. *Materials Science and Engineering: B* **2009**, *157* (1), 87-92.
- (45) Xie, D.; Jiang, Y.; Pan, W.; Li, D.; Wu, Z.; Li, Y., Fabrication and Characterization of Polyaniline-Based Gas Sensor by Ultra-thin Film Technology. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2002**, *81* (2), 158-164.
- (46) Caseli, L.; Gruber, J.; Li, R. W. C.; Péres, L. O., Investigation of the Conformational Changes of a Conducting Polymer in Gas Sensor Active Layers by Means of Polarization-Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy (PM-IRRAS). *Langmuir* **2013**, *29* (8), 2640-2645.
- (47) Silva, E. A. d.; Oliveira, V. J. R. d.; Braunger, M. L.; Constantino, C. J. L.; Olivati, C. d. A., Poly(3-octylthiophene)/Stearic Acid Langmuir and Langmuir-Blodgett Films: Preparation and Characterization. *Materials Research* **2014**, *17*, 1442-1448.
- (48) Barako, M. T.; Weisse, J. M.; Roy, S.; Kodama, T.; Dusseault, T. J.; Motoyama, M.; Asheghi, M.; Prinz, F. B.; Zheng, X.; Goodson, K. E. In *Thermal Conduction in Nanoporous Copper Inverse Opal Films*, Fourteenth Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems (ITherm), IEEE: 2014; pp 736-743.
- (49) Choudhury, S.; Betty, C. A.; Girija, K. G.; Kulshreshtha, S. K., Room Temperature Gas Sensitivity of Ultrathin SnO<sub>2</sub> Films Prepared from Langmuir-Blodgett Film Precursors. *Applied Physics Letters* **2006**, *89* (7), 071914.
- (50) Casalini, R.; Nagel, J.; Oertel, U.; Petty, M. C., The Effect of Organic Vapours on the Permittivity of a Coordination Polymer Langmuir-Blodgett Film. *Journal of Physics D: Applied Physics* **1998**, *31* (21), 3146-3153.
- (51) Yang, S.-F.; Zhang, X.; Chen, P.-L.; Liu, Z.-T.; Tian, J.-W.; Zhang, G.-X.; Zhang, D.-Q., Diketopyrrolopyrrole-Based Semiconducting Polymer with Both Hydrophobic Alkyl and Hydrophilic Tetraethylene Glycol Chains for Monolayer Transistor and Sensing Application. *Advanced Electronic Materials* **2017**, *3* (11), 1700120.
- (52) Yang, Y.; Li, S.; Yang, W.; Luo, J.; Xu, J.; Jiang, Y., Organic Thin-Film Transistors Gas Sensor Based on Highly Compact and Ordered Phthalocyanine Semiconducting Nanofilms. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics* **2012**, *7* (3), 265-270.

- (53) Wei, Z.; Cao, Y.; Ma, W.; Wang, C.; Xu, W.; Guo, X.; Hu, W.; Zhu, D., Langmuir–Blodgett Monolayer Transistors of Copper Phthalocyanine. *Applied Physics Letters* **2009**, *95* (3), 033304.
- (54) Trukhanov, V. A.; Anisimov, D. S.; Bruevich, V. V.; Agina, E. V.; Borshchev, O. V.; Ponomarenko, S.; Zhang, J.; Bakulin, A. A.; Paraschuk, D. Y. In *Monolayer Organic Field Effect Phototransistors: Photophysical Characterization and Modeling*, Organic Photovoltaics XVII, International Society for Optics and Photonics: 2016; p 994210.
- (55) Saxena, V.; Choudhury, S.; Gadkari, S. C.; Gupta, S. K.; Yakhmi, J. V., Room Temperature Operated Ammonia Gas Sensor Using Polycarbazole Langmuir–Blodgett Film. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2005**, *107* (1), 277-282.
- (56) Roales, J.; Pedrosa, J. M.; Guillén, M. G.; Lopes-Costa, T.; Pinto, S. M. A.; Calvete, M. J. F.; Pereira, M. M., Optical Detection of Amine Vapors Using ZnTriad Porphyrin Thin Films. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2015**, *210*, 28-35.
- (57) Yang, W.; Xu, J.; Mao, Y.; Yang, Y.; Jiang, Y., Detection of Volatile Organic Compounds Using Langmuir–Blodgett Films of Zinc-Porphyrin and Zinc-phthalocyanine. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* **2016**, *46* (5), 735-740.
- (58) Guillén, M. G.; Gámez, F.; Roales, J.; Lopes-Costa, T.; Pinto, S. M. A.; Calvete, M. J. F.; Pereira, M. M.; Pedrosa, J. M., Molecular-Based Selection of Porphyrins Towards the Sensing of Explosives in the Gas Phase. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2018**, *260*, 116-124.
- (59) Castellero, P.; Roales, J.; Lopes-Costa, T.; Sánchez-Valencia, J. R.; Barranco, A.; González-Elipe, A. R.; Pedrosa, J. M., Optical Gas Sensing of Ammonia and Amines Based on Protonated Porphyrin/TiO<sub>2</sub> Composite Thin Films. *Sensors (Basel, Switzerland)* **2016**, *17* (1), 24.
- (60) Penza, M.; Cassano, G.; Aversa, P.; Cusano, A.; Consales, M.; Giordano, M.; Nicolais, L., Acoustic and Optical VOCs Sensors Incorporating Carbon Nanotubes. *IEEE Sensors Journal* **2006**, *6* (4), 867-875.
- (61) Penza, M.; Aversa, P.; Cassano, G.; Wlodarski, W.; Kalantar-Zadeh, K., Layered Saw Gas Sensor with Single-Walled Carbon Nanotube-Based Nanocomposite Coating. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2007**, *127* (1), 168-178.
- (62) Balcerzak, A.; Aleksiejuk, M.; Zhavnerko, G.; Agabekov, V., Sensing Properties of Two-Component Langmuir–Blodgett Layer and Its Porous Derivative in Saw Sensor for Vapors of Methanol and Ethanol. *Thin Solid Films* **2010**, *518* (12), 3402-3406.
- (63) Ayad, M. M.; El-Hefnawey, G.; Torad, N. L., Quartz Crystal Microbalance Sensor Coated with Polyaniline Emeraldine Base for Determination of Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2008**, *134* (2), 887-894.
- (64) Kursunlu, A. N.; Acikbas, Y.; Ozmen, M.; Erdogan, M.; Capan, R., Preparation of Pillar[5]arene-quinoline Langmuir–Blodgett Thin Films for Detection of Volatile Organic Compounds with Host–Guest Principles. *Analyst* **2017**, *142* (19), 3689-3698.
- (65) Acikbas, Y.; Tetik, G. D.; Ozkaya, C.; Bozkurt, S.; Capan, R.; Erdogan, M., Developing of *N*-(4-methylpyrimidine-2-yl)methacrylamide Langmuir–Blodgett Thin Film Chemical Sensor Via Quartz Crystal Microbalance Technique. *Microscopy Research and Technique* **2020**, 1-10.
- (66) Benito, J.; Sorribas, S.; Lucas, I.; Coronas, J.; Gascon, I., Langmuir–Blodgett Films of the Metal–Organic Framework MIL-101(Cr): Preparation, Characterization, and CO<sub>2</sub> Adsorption Study Using a QCM-Based Setup. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8* (25), 16486-16492.
- (67) Alvisi, M.; Aversa, P.; Cassano, G.; Serra, E.; Tagliente, M. A.; Schioppa, M.; Rossi, R.; Suriano, D.; Piscopiello, E.; Penza, M. In *Organic Vapor Detection by QCM Sensors Using CNT-Composite Films*, Sensors and Microsystems, Boston, MA, 2012; pp 79-85.
- (68) Lee, J.-H.; Kang, W.-S.; Najeeb, C. K.; Choi, B.-S.; Choi, S.-W.; Lee, H. J.; Lee, S. S.; Kim, J.-H., A Hydrogen Gas Sensor Using Single-Walled Carbon Nanotube Langmuir–Blodgett Films Decorated with Palladium Nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2013**, *188*, 169-175.

- (69) Andrés, M. A.; Vijjapu, M. T.; Surya, S. G.; Shekhah, O.; Salama, K. N.; Serre, C.; Eddaoudi, M.; Roubeau, O.; Gascón, I., Methanol and Humidity Capacitive Sensors Based on Thin Films of MOF Nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**.
- (70) Rauf, S.; Vijjapu, M. T.; Andrés, M. A.; Gascón, I.; Roubeau, O.; Eddaoudi, M.; Salama, K. N., Highly Selective Metal–Organic Framework Textile Humidity Sensor. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, *12* (26), 29999-30006.
- (71) Rauf, S.; Andrés, M. A.; Gascón, I.; Roubeau, O.; Eddaoudi, M.; Salama, K. N., *Manuscript in preparation*.
- (72) Potyrailo, R. A.; Surman, C.; Nagraj, N.; Burns, A., Materials and Transducers toward Selective Wireless Gas Sensing. *Chemical Reviews* **2011**, *111* (11), 7315-7354.
- (73) Liu, X.; Cheng, S.; Liu, H.; Hu, S.; Zhang, D.; Ning, H., A Survey on Gas Sensing Technology. *Sensors (Basel, Switzerland)* **2012**, *12* (7), 9635-9665.
- (74) Luo, Y.; Zhang, C.; Zheng, B.; Geng, X.; Debliquy, M., Hydrogen Sensors Based on Noble Metal Doped Metal–Oxide Semiconductor: A Review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42* (31), 20386-20397.
- (75) Aroutiounian, V., Metal Oxide Hydrogen, Oxygen, and Carbon Monoxide Sensors for Hydrogen Setups and Cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32* (9), 1145-1158.
- (76) Yamazoe, N.; Shimano, K., 1 - Fundamentals of Semiconductor Gas Sensors. In *Semiconductor Gas Sensors*, Jaaniso, R.; Tan, O. K., Eds. Woodhead Publishing: 2013; pp 3-34.
- (77) Elsayed, M. Y.; Ismail, Y.; Swillam, M. A., Semiconductor Plasmonic Gas Sensor Using on-Chip Infrared Spectroscopy. *Applied Physics A* **2017**, *123* (1), 113.
- (78) Dubbe, A., Fundamentals of Solid State Ionic Micro Gas Sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2003**, *88* (2), 138-148.
- (79) Uneme, Y.; Tamura, S.; Imanaka, N., Sulfur Dioxide Gas Sensor Based on  $Zr^{4+}$  and  $O^{2-}$  Ion Conducting Solid Electrolytes with Lanthanum Oxysulfate as an Auxiliary Sensing Electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2013**, *177*, 529-534.
- (80) Du, X.; Fan, R.; Qiang, L.; Song, Y.; Xing, K.; Chen, W.; Wang, P.; Yang, Y., Unusually Flexible Indium(III) Metal–Organic Polyhedra Materials for Detecting Trace Amounts of Water in Organic Solvents and High Proton Conductivity. *Inorganic Chemistry* **2017**, *56* (6), 3429-3439.
- (81) Dunbar, A. D. F.; Brittle, S.; Richardson, T. H.; Hutchinson, J.; Hunter, C. A., Detection of Volatile Organic Compounds Using Porphyrin Derivatives. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114* (36), 11697-11702.
- (82) St-Gelais, R.; Mackey, G.; Saunders, J.; Zhou, J.; Leblanc-Hotte, A.; Poulin, A.; Barnes, J. A.; Loock, H.-P.; Brown, R. S.; Peter, Y.-A., Gas Sensing Using Polymer-Functionalized Deformable Fabry–Perot Interferometers. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2013**, *182*, 45-52.
- (83) Pirsá, S.; Alizadeh, N., Nanoporous Conducting Polypyrrole Gas Sensor Coupled to a Gas Chromatograph for Determination of Aromatic Hydrocarbons Using Dispersive Liquid–Liquid Microextraction Method. *IEEE Sensors Journal* **2011**, *11* (12), 3400-3405.
- (84) Lv, Y.-Y.; Wu, J.; Xu, Z.-K., Colorimetric and Fluorescent Sensor Constructing from the Nanofibrous Membrane of Porphyrinated Polyimide for the Detection of Hydrogen Chloride Gas. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2010**, *148* (1), 233-239.
- (85) Stassen, I.; Burtch, N.; Talin, A.; Falcaro, P.; Allendorf, M.; Ameloot, R., An Updated Roadmap for the Integration of Metal–Organic Frameworks with Electronic Devices and Chemical Sensors. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46* (11), 3185-3241.
- (86) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *Science* **2002**, *295* (5554), 469.

- (87) Heinke, L.; Gu, Z.; Wöll, C., The Surface Barrier Phenomenon at the Loading of Metal-Organic Frameworks. *Nature Communications* **2014**, *5* (1), 4562.
- (88) Venkatasubramanian, A.; Navaei, M.; Bagnall, K. R.; McCarley, K. C.; Nair, S.; Hesketh, P. J., Gas Adsorption Characteristics of Metal–Organic Frameworks Via Quartz Crystal Microbalance Techniques. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (29), 15313-15321.
- (89) Yim, C.; Lee, M.; Kim, W.; Lee, S.; Kim, G.-H.; Kim, K. T.; Jeon, S., Adsorption and Desorption Characteristics of Alcohol Vapors on a Nanoporous ZIF-8 Film Investigated Using Silicon Microcantilevers. *Chemical Communications* **2015**, *51* (28), 6168-6171.
- (90) Yim, C.; Lee, M.; Yun, M.; Kim, G.-H.; Kim, K. T.; Jeon, S., CO<sub>2</sub>-Selective Nanoporous Metal-Organic Framework Microcantilevers. *Scientific Reports* **2015**, *5* (1), 10674.
- (91) Andrés, M. A.; Benzaqui, M.; Serre, C.; Steunou, N.; Gascón, I., Fabrication of Ultrathin MIL-96(Al) Films and Study of CO<sub>2</sub> Adsorption/Desorption Processes Using Quartz Crystal Microbalance. *Journal of Colloid and Interface Science* **2018**, *519*, 88-96.
- (92) Chappanda, K. N.; Shekhah, O.; Yassine, O.; Patole, S. P.; Eddaoudi, M.; Salama, K. N., The Quest for Highly Sensitive QCM Humidity Sensors: The Coating of CNT/MOF Composite Sensing Films as Case Study. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2018**, *257*, 609-619.
- (93) Campbell, M. G.; Sheberla, D.; Liu, S. F.; Swager, T. M.; Dincă, M., Cu<sub>3</sub>(hexaiminotriphenylene)<sub>2</sub>: An Electrically Conductive 2D Metal–Organic Framework for Chemiresistive Sensing. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54* (14), 4349-4352.
- (94) Campbell, M. G.; Liu, S. F.; Swager, T. M.; Dincă, M., Chemiresistive Sensor Arrays from Conductive 2D Metal–Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (43), 13780-13783.
- (95) Chen, E.-X.; Yang, H.; Zhang, J., Zeolitic Imidazolate Framework as Formaldehyde Gas Sensor. *Inorganic Chemistry* **2014**, *53* (11), 5411-5413.
- (96) Yassine, O.; Shekhah, O.; Assen, A. H.; Belmabkhout, Y.; Salama, K. N.; Eddaoudi, M., H<sub>2</sub>S Sensors: Fumarate-Based fcu-MOF Thin Film Grown on a Capacitive Interdigitated Electrode. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (51), 15879-15883.
- (97) Sapsanis, C.; Omran, H.; Chernikova, V.; Shekhah, O.; Belmabkhout, Y.; Buttner, U.; Eddaoudi, M.; Salama, K. N., Insights on Capacitive Interdigitated Electrodes Coated with MOF Thin Films: Humidity and VOCs Sensing as a Case Study. *Sensors* **2015**, *15* (8), 18153-18166.
- (98) Sachdeva, S.; Soccol, D.; Gravesteijn, D. J.; Kapteijn, F.; Sudhölter, E. J. R.; Gascon, J.; de Smet, L. C. P. M., Polymer–Metal Organic Framework Composite Films as Affinity Layer for Capacitive Sensor Devices. *ACS Sensors* **2016**, *1* (10), 1188-1192.
- (99) Achmann, S.; Hagen, G.; Kita, J.; Malkowsky, I. M.; Kiener, C.; Moos, R., Metal-Organic Frameworks for Sensing Applications in the Gas Phase. *Sensors* **2009**, *9* (3), 1574-1589.
- (100) Yuvaraja, S.; Surya, S. G.; Chernikova, V.; Vijjapu, M. T.; Shekhah, O.; Bhatt, P. M.; Chandra, S.; Eddaoudi, M.; Salama, K. N., Realization of an Ultrasensitive and Highly Selective OFET NO<sub>2</sub> Sensor: The Synergistic Combination of PDVT-10 Polymer and Porphyrin–MOF. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, *12* (16), 18748-18760.
- (101) Surya, S. G.; Nagarkar, S. S.; Ghosh, S. K.; Sonar, P.; Ramgopal Rao, V., Ofet Based Explosive Sensors Using Diketopyrrolopyrrole and Metal Organic Framework Composite Active Channel Material. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2016**, *223*, 114-122.
- (102) Dalstein, O.; Ceratti, D. R.; Boissière, C.; Grosso, D.; Cattoni, A.; Faustini, M., Nanoimprinted, Submicrometric, MOF-Based 2D Photonic Structures: Toward Easy Selective Vapors Sensing by a Smartphone Camera. *Advanced Functional Materials* **2016**, *26* (1), 81-90.
- (103) Ohira, S.-I.; Miki, Y.; Matsuzaki, T.; Nakamura, N.; Sato, Y.-k.; Hirose, Y.; Toda, K., A Fiber Optic Sensor with a Metal Organic Framework as a Sensing Material for Trace Levels of Water in Industrial Gases. *Analytica Chimica Acta* **2015**, *886*, 188-193.

- (104) Lu, G.; Hupp, J. T., Metal–Organic Frameworks as Sensors: A ZIF-8 Based Fabry–Pérot Device as a Selective Sensor for Chemical Vapors and Gases. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (23), 7832-7833.
- (105) Freund, P.; Senkowska, I.; Kaskel, S., Switchable Conductive MOF–Nanocarbon Composite Coatings as Threshold Sensing Architectures. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9* (50), 43782-43789.
- (106) Vardhan, H.; Yusubov, M.; Verpoort, F., Self-Assembled Metal–Organic Polyhedra: An Overview of Various Applications. *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *306*, 171-194.
- (107) Cao, A.; Zhu, W.; Shang, J.; Klootwijk, J. H.; Sudhölter, E. J. R.; Huskens, J.; de Smet, L. C. P. M., Metal–Organic Polyhedra-coated Si Nanowires for the Sensitive Detection of Trace Explosives. *Nano Letters* **2017**, *17* (1), 1-7.
- (108) Stoppa, M.; Chiolerio, A., Wearable Electronics and Smart Textiles: A Critical Review. *Sensors* **2014**, *14* (7), 11957-11992.



## **Capítulo 10**

Sensores capacitivos basados  
en electrodos interdigitados



## **Índice Capítulo 10. Sensores capacitivos basados en electrodos interdigitados**

1. Introducción .....	377
2. Fabricación y caracterización de los sensores .....	378
2.1. Dispositivos de estado sólido.....	378
2.1.1. Sistemas IDE + MOF .....	379
2.1.2. Sistemas IDE + MOP .....	383
2.2. Sensores textiles .....	386
2.2.1. Deposición sobre fibras convencionales.....	386
2.2.2. Deposición sobre fibras conductoras .....	391
2.2.3. Integración de las fibras en el textil. Deposición sobre el sensor textil .....	394
3. Estudio de las propiedades del sensor de estado sólido IDE + MIL-96(Al) .....	398
3.1. Sensibilidad y selectividad a gases y vapores orgánicos .....	398
3.2. Propiedades de sensado de vapores de H <sub>2</sub> O y MeOH.....	401
3.2.1. Sensibilidad y selectividad .....	401
3.2.2. Tiempo de respuesta y recuperación .....	403
3.2.3. Estabilidad y reciclabilidad .....	405
3.3. Modificación de la selectividad H <sub>2</sub> O/MeOH.....	407
4. Estudio de las propiedades del sistema sensor textil + MIL-96(Al).....	410
4.1. Sensibilidad y selectividad a vapores orgánicos y de agua.....	411
4.2. Propiedades de sensado de vapores de H <sub>2</sub> O.....	413
4.2.1. Sensibilidad .....	413
4.2.2. Estabilidad y reciclabilidad. Tiempo de respuesta y recuperación.....	415
5. Comparación de los sensores capacitivos y los sensores gravimétricos QCM.....	417
6. Resumen y conclusiones .....	424
7. Referencias.....	425



## 1. Introducción

En este capítulo se va a presentar la fabricación y caracterización de sensores capacitivos basados en electrodos interdigitados sobre dos plataformas distintas: estado sólido (Si/SiO<sub>2</sub>) y tejidos textiles. Sobre estos dispositivos se incorporarán películas delgadas de diferentes MOF y MOP, preparadas mediante la técnica LB, y se caracterizará su organización y rendimiento como sensor químico para compuestos orgánicos volátiles (VOC, del inglés *Volatile Organic Compound*) y gases.

Los sensores, típicamente, requieren una capa activa para su operación y materiales porosos como los MOF son cada vez más empleados para este fin<sup>1</sup>. En este contexto, la técnica LB se plantea como una alternativa atractiva ya que permite la fabricación de películas delgadas, idealmente con el espesor de una monocapa de moléculas o partículas, y con un control preciso sobre el mismo, gracias a la transferencia secuencial de capas. Todo ello es posible sin la necesidad de funcionalización previa del sustrato (como en el caso de la técnica de autoensamblaje<sup>2</sup>), o de las partículas a depositar. Asimismo, la preparación de cada capa requiere únicamente de cantidades muy pequeñas de material<sup>3</sup> (unos pocos mg en el caso de NPs de MOF e incluso varias decenas de µg para compuestos moleculares como los MOP). Todas estas ventajas de la técnica LB se hacen especialmente patentes para la preparación de sensores textiles empleando MOF como capa activa. Además de la escasez relativa de estudios en la literatura con esta combinación de materiales, las técnicas de preparación se limitan, en la mayoría de casos, a la síntesis *in situ* sobre el tejido<sup>4</sup>, *spray-coating*<sup>5</sup>, prensado en caliente del MOF en polvo sobre el tejido<sup>6</sup> o deposición directa mediante *Layer-by-Layer*<sup>7</sup>, conduciendo a películas desordenadas o requiriendo condiciones muy precisas y una funcionalización previa.

Por otra parte, la arquitectura de las películas presenta una gran importancia en el rendimiento de los sensores, influyendo directamente sobre la difusión del analito al interior de los poros de las partículas de MOF de la capa activa<sup>8-9</sup>. Así, los depósitos delgados y ordenados LB permiten reducir los problemas de difusión presentes en películas desordenadas fabricadas mediante otras técnicas clásicas, como el *drop-casting*<sup>1</sup>.

Entre los materiales estudiados en esta Tesis Doctoral, destaca el MOF MIL-96(Al) debido a su alta estabilidad térmica<sup>10-11</sup> e hidrolítica<sup>12</sup>. Asimismo, su estructura es especialmente atractiva debido a la existencia de canales estrechos y tres tipos de cavidades de diferente tamaño en la red<sup>10</sup>, que pueden imponer una selectividad por tamaño, además de la afinidad química inherente por las interacciones entre las moléculas de analito y los grupos hidroxilo de las cavidades porosas, especialmente importantes en el caso de especies que puedan formar puentes de hidrógeno<sup>10,12</sup>. También hay que destacar el atractivo que presentan los MOP, debido a su tamaño molecular y gran homogeneidad de los depósitos fabricados mediante la técnica LB<sup>13</sup>, así como la posibilidad de realizar un sencillo tratamiento posterior a la deposición de

la película LB para aumentar la capacidad de adsorción de las cajas moleculares (ver **Capítulo 8, Sección 3.2.3**).

La estructura que se seguirá en este capítulo incluye una primera sección de caracterización de los depósitos delgados de MOF y MOP sobre sensores IDE de estado sólido, fabricados en soportes de Si/SiO<sub>2</sub>, para analizar la arquitectura de los depósitos y elegir posibles candidatos para estudios de sensado. Después, en la misma sección, se presenta una caracterización completa de la deposición de películas LB de NPs de 200 nm de MIL-96(Al) sobre diferentes fibras textiles convencionales y fibras conductoras con el objetivo, en primer lugar, de encontrar las condiciones y materiales óptimos, para la posterior fabricación de sensores textiles. En estos, se incorporará un patrón de electrodos interdigitados a partir de una fibra conductora cosida en un trozo de tejido. Gran parte de estos resultados fueron obtenidos en KAUST, durante una estancia predoctoral de investigación.

A continuación, se presentarán los estudios de sensado, realizados sobre los sensores IDE de estado sólido y textiles, basados en películas LB de nanopartículas de MIL-96(Al) con un tamaño de 200 nm, caracterizando diferentes parámetros como, por ejemplo, su selectividad y sensibilidad a distintos vapores orgánicos, gases y humedad, así como los tiempos de respuesta y recuperación. Se propone el uso de estos dispositivos como sensores de humedad, para lo cual se analizarán, entre otros, su reciclabilidad y estabilidad en el tiempo, así como el rango lineal de respuesta. Asimismo, en el caso de los sensores de estado sólido, se explora la deposición de una fina capa de polímero como capa selectiva para mejorar la selectividad H<sub>2</sub>O/MeOH de la parte activa. Todos estos estudios fueron realizados durante la estancia de investigación en el *Grupo FMD*<sup>3</sup> y *Grupo de Sensores de KAUST*.

Finalmente, en la última sección del capítulo, se muestra un estudio comparativo de los dispositivos IDE con los sensores gravimétricos basados en la microbalanza de cristal de cuarzo, y se ponen en contexto los tres dispositivos con diferentes sensores comerciales y sensores textiles reportados en la literatura.

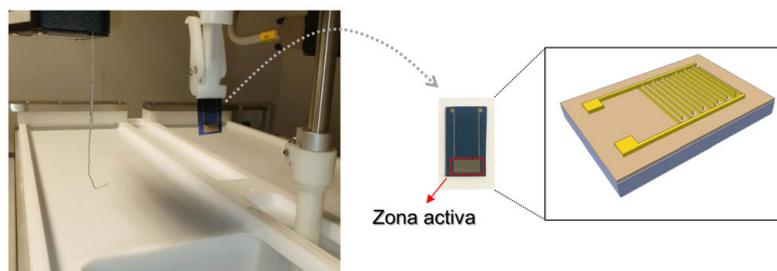
Los estudios de sensores capacitivos textiles y de estado sólido basados en el MOF MIL-96(Al) han sido plasmados en dos artículos científicos en la revista *ACS Applied Materials and Interfaces* (**Anexos III** y **IIg**). Asimismo, hay otra publicación en preparación con los resultados de la deposición sobre fibras textiles individuales.

## **2. Fabricación y caracterización de los sensores**

### **2.1. Dispositivos de estado sólido**

La fabricación de los sensores tipo IDE sobre sustratos de Si/SiO<sub>2</sub> se realiza mediante un proceso litográfico basado en un protocolo reportado en la literatura<sup>14</sup> (ver **Capítulo 2, Sección 6**). Para asegurar un depósito efectivo cuando se emplea la

transferencia LB, es necesario recubrir de manera completa la zona activa del sensor. En este caso, el IDE se dispone en el brazo de transferencia con la zona activa orientada hacia abajo (**Figura 10.1**). Para la transferencia LS, cada sustrato se dispone de manera horizontal y paralela respecto a la superficie del agua por medio de una ventosa (**Capítulo 2, Sección 4.1**), con la zona activa orientada hacia la superficie acuosa. A modo de recordatorio y para facilitar la lectura, se incluye en la **Figura 10.1** un detalle con la estructura de los sustratos IDE, recuperada de la **Figura 2.34** en el **Capítulo 2**.



**Figura 10.1.** Fotografía mostrando la orientación de los sustratos IDE para una transferencia vertical en la cuba de Langmuir-Blodgett, con un detalle de la estructura de los electrodos interdigitados.

### 2.1.1. Sistemas IDE + MOF

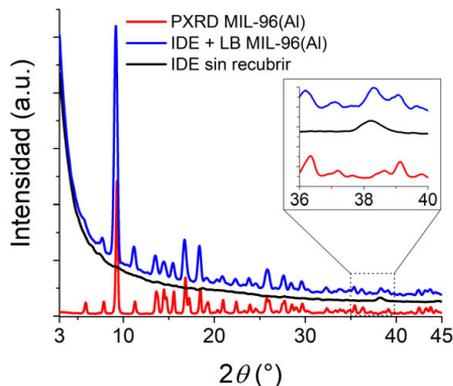
#### MIL-96(Al)

Dado que los estudios previos presentados en el **Capítulo 5** mostraron que la transferencia LB hidrófila, es decir, en sentido de emersión, era la que mejores resultados proporcionaba, los sustratos se posicionaron inicialmente en el interior de la subfase, evitando sumergir la zona donde posteriormente se realizan los contactos eléctricos para la conexión a la celda de medida.

En primer lugar, se caracterizaron los IDE con la película LB de MOF mediante difracción de rayos X en incidencia rasante para comprobar que la cristalinidad no se ve alterada, así como que no se produce ningún tipo de reordenamiento u orientación preferencial, ya que hay que tener en cuenta que la zona activa de los IDE tiene un patrón periódico *finger-hueco-finger* (ver **Figura 10.1**). Los patrones de difracción obtenidos se muestran en la **Figura 10.2**.

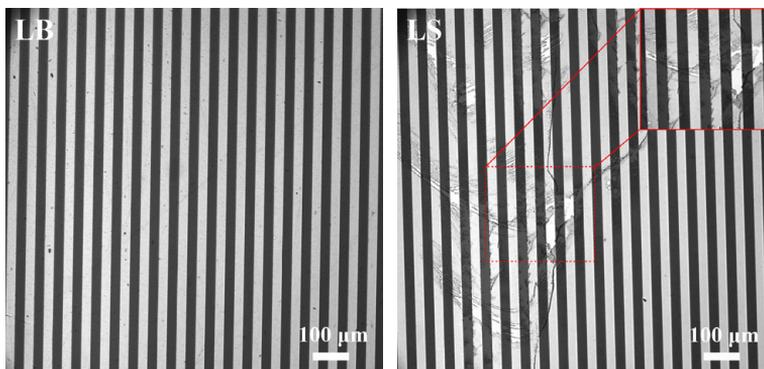
Puede observarse que el difractograma del MOF se mantiene prácticamente inalterado, con la excepción del ensanchamiento en las señales debido a la configuración de la medida en ángulo rasante. También se obtiene difracción correspondiente al Au de los electrodos interdigitados sobre el sustrato de Si/SiO<sub>2</sub>, en torno a valores de  $2\theta$  de, aproximadamente,  $38,2^\circ$ . Asimismo, no se produce la aparición de ningún pico de difracción nuevo para el MOF, y el patrón obtenido es análogo al reportado para películas LB de MIL-96(Al) sobre sustratos de Si(100)

(Figura 5.34 del Capítulo 5), por lo que los resultados confirman que la cristalinidad del material no se ve afectada y sugieren que no se produce ninguna reorientación de las partículas en el sustrato. Con vistas a tener una mayor información acerca del grado de recubrimiento de los sustratos y de la organización del MOF entre los electrodos interdigitados y, también, en la superficie de Si/SiO<sub>2</sub>, se llevó a cabo una caracterización mediante microscopio óptico y SEM.



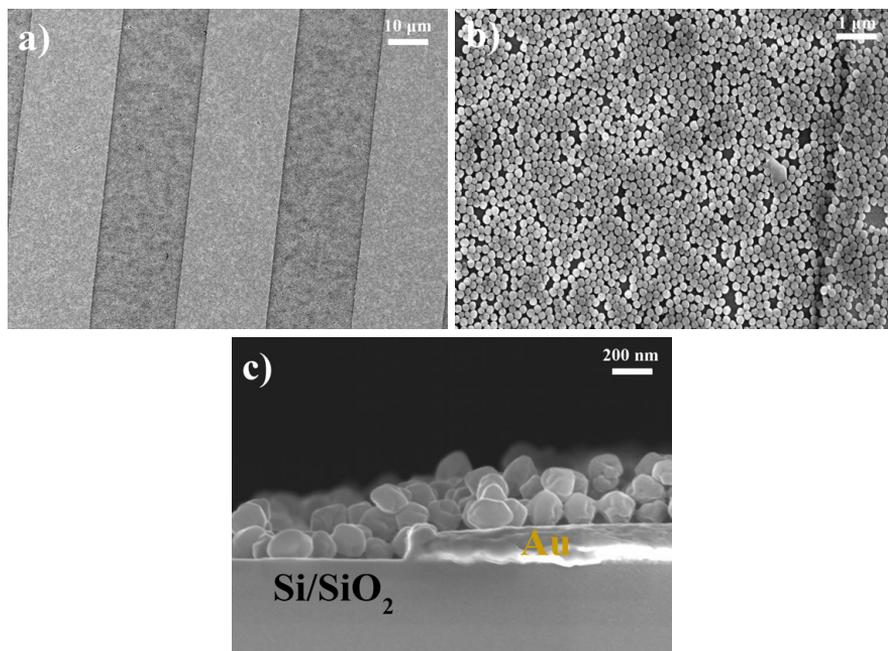
**Figura 10.2.** Difractograma de rayos X registrado en configuración de incidencia rasante para una muestra LB preparada sobre un sustrato de IDE (—). A efectos comparativos, se incluye el patrón de difracción de un IDE sin recubrir (—) y el difractograma del MOF en polvo (—). *Inset:* Detalle de la zona donde aparece el pico de difracción correspondiente al Au (aproximadamente 38,2°). Ángulo de incidencia rasante:  $\omega = 0,16^\circ$ .

En las imágenes de microscopía óptica (**Figura 10.3**), se aprecia una diferencia entre las muestras preparadas por transferencia LB o LS. Mientras que las películas LB presentan un aspecto más o menos homogéneo, los depósitos LS muestran zonas de rotura en la película (ver detalle en la imagen), que podrían corresponder bien a un pliegue de la misma en esa zona –debido a la rigidez de la película– durante la retirada del sustrato o bien a una falta de material en la película.



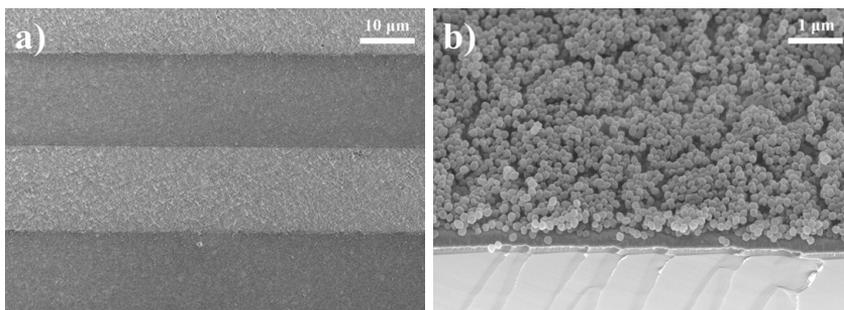
**Figura 10.3.** Imágenes de microscopía óptica representativas de sustratos IDE sobre los que se ha depositado una película LB (izquierda) o LS (derecha) de MIL-96(Al) en condiciones óptimas. En la imagen de la muestra LS (derecha) se incluye un detalle de la zona que muestra defectos.

En vista de los defectos observados en las muestras LS y la posibilidad de una más fácil automatización y preparación de varias muestras simultáneamente mediante la transferencia LB, se decidió llevar a cabo el resto de estudios mediante deposición vertical. Con objeto de tener una mayor información acerca del grado de recubrimiento y del ordenamiento de las partículas en el depósito, con una gran importancia en las propiedades de difusión, se inspeccionaron estas muestras LB de 1 capa mediante SEM (**Figura 10.4**), empleando un equipo FE-SEM *Zeiss Merlin*. Las imágenes mostraron un recubrimiento homogéneo y total de la superficie (**Figura 10.4a**), con la presencia únicamente de pequeños huecos en alguna zona (**Figura 10.4b**) debido al tamaño de las partículas, obteniéndose una arquitectura análoga a la observada en las muestras depositadas sobre sustratos de vidrio o QCM (ver **Capítulo 5, Sección 3.2**). Es de resaltar que, a pesar de la inhomogeneidad superficial que se genera entre cada uno de los electrodos interdigitados individuales (*fingers*), con una anchura aproximada de 30  $\mu\text{m}$  y altura de 200 nm, la película mantiene el carácter monocapa ya observado para este tipo de depósitos<sup>15</sup>, como puede apreciarse en la imagen SEM de sección transversal realizada en una zona de frontera hueco-*finger* de Au (**Figura 10.4c**), observándose únicamente en alguna zona puntual alguna partícula montada una encima de otra. Por otra parte, hay que destacar asimismo que estos recubrimientos se logran sin la necesidad de añadir ningún surfactante o especie auxiliar, como en el caso de otros compuestos tipo MIL como, por ejemplo, MIL-101(Cr)<sup>16</sup> o MIL-88B(Fe)-NH<sub>2</sub><sup>17</sup>.



**Figura 10.4.** Imágenes SEM representativas para sustratos IDE sobre los que se ha depositado una película LB de MIL-96(Al) en condiciones óptimas. Las imágenes a) y b) se registraron desde arriba del IDE. La imagen c) corresponde a una sección transversal de un sustrato IDE y muestra el detalle en una zona de transición hueco-electrodo de Au.

Con el fin de analizar la posibilidad de ensamblar películas multicapa de MOF sobre estos sustratos, especialmente con vistas al estudio de las NPs de MIL-96(Al) de 100 nm, se prepararon muestras con 2 capas LB y se caracterizaron con un equipo FE-SEM *Zeiss Merlin*. Las imágenes obtenidas (**Figura 10.5**) muestran que la deposición de la segunda capa no es completa, pudiéndose estimar un promedio de, aproximadamente, 1,5 capas transferidas, de modo que la capa superior se transfiere con una eficiencia aproximada del 50%. A pesar de ello, el depósito mantiene un buen ordenamiento, por lo que este método podría ser una alternativa a explorar en el caso de querer mejorar la sensibilidad de dispositivos basados en capas de MOF mediante la deposición de una mayor cantidad de material, manteniendo el ordenamiento de cada capa.

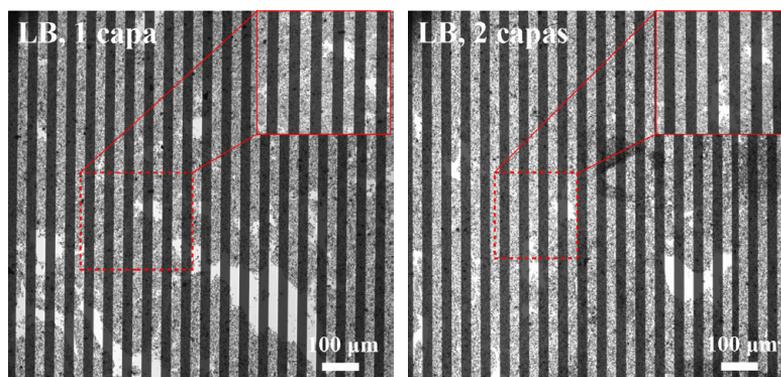


**Figura 10.5.** Imágenes SEM representativas para sustratos IDE sobre los que se han depositado secuencialmente dos capas LB de MIL-96(Al) en condiciones óptimas. La imagen a) se registró desde arriba del IDE y la imagen b) corresponde a una sección transversal de un sustrato IDE, observada a 45° respecto a la superficie.

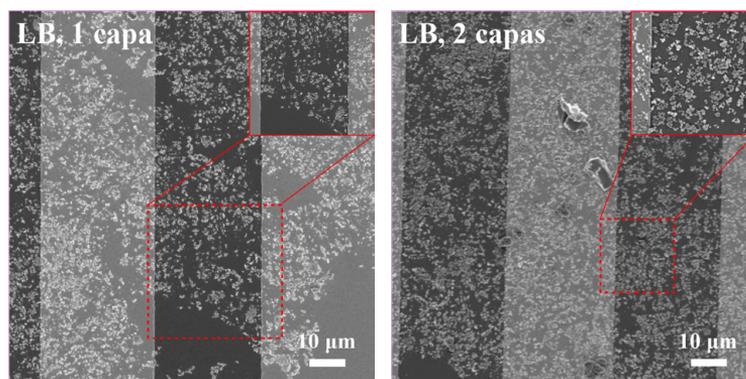
#### UiO-66-COOH(Zr) + ODP

En el caso de este MOF, también se ensayó la deposición LB abajo-arriba, con los sustratos inicialmente sumergidos, ya que fue la que mostró mejor recubrimiento sobre sustratos hidrófilos (ver **Capítulo 5, Sección 3.2.1**). Al igual que en el caso del sistema IDE + MIL-96(Al), en primer lugar se caracterizaron los sustratos mediante microscopía óptica. Como se refleja en la **Figura 10.6**, el recubrimiento presenta bastantes huecos y no parece mejorar con la deposición de una segunda capa LB. A este efecto, hay que tener en cuenta que estas películas contienen un alto porcentaje de ODP (10% en masa), lo cual se ha demostrado que provoca que las partículas de UiO-66-COOH(Zr) no formen una película continua de MOF.

Con objeto de conocer con mayor precisión el grado de recubrimiento real entre los electrodos de oro, se estudiaron estas muestras mediante SEM (**Figura 10.7**), empleando un equipo FE-SEM *Zeiss Merlin*. Puede observarse cómo, efectivamente, no llega a formarse una película continua de MOF entre los electrodos, lo cual es un requisito para que los sensores operen con un relativo alto grado de respuesta, en términos de señal y tiempo<sup>14,18-19</sup>. A pesar de ello, las imágenes muestran que el recubrimiento aumenta ligeramente al depositar una segunda capa.



**Figura 10.6.** Imágenes de microscopía óptica representativas de sustratos IDE sobre los que se han depositado películas LB de 1 (izquierda) ó 2 (derecha) capas del sistema UiO-66-COOH(Zr) + ODP en condiciones óptimas. En ambas imágenes, se incluye un detalle a mayor número de aumentos para mostrar los defectos de las películas.



**Figura 10.7.** Imágenes SEM representativas para sustratos IDE sobre los que se han depositado películas LB del sistema UiO-66-COOH(Zr) + ODP en condiciones óptimas. En ambas imágenes, se incluye un detalle de la zona que muestra defectos.

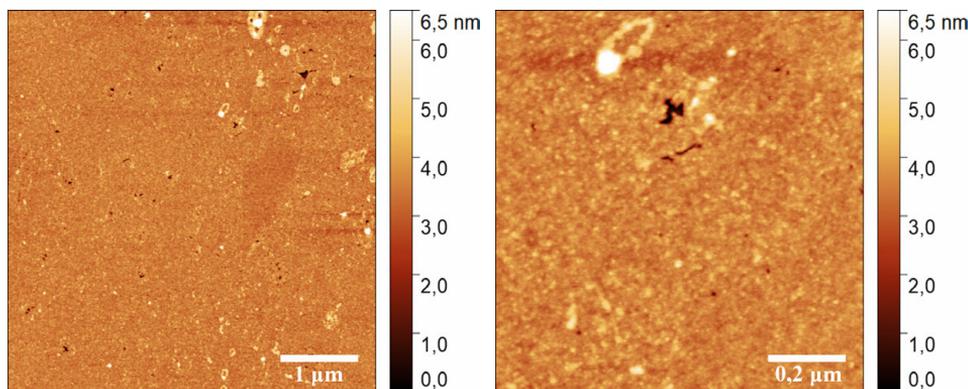
Dado que los resultados de adsorción obtenidos con el MOF UiO-66-COOH(Zr) no fueron tan buenos como los del MIL-96(Al), y el recubrimiento no presentaba una buena calidad en relación a los requisitos para una correcta operación del sensor, se decidió estudiar únicamente el sistema IDE + MIL-96(Al).

### 2.1.2. Sistemas IDE + MOP

En vista de la buena calidad de los depósitos obtenidos con el MOF MIL-96(Al) sobre los dispositivos IDE, en línea con los resultados descritos en el **Capítulo 5** para otro tipo de sustratos, se decidió explorar la posibilidad de depositar películas delgadas de MOP, con buenos resultados descritos ya sobre soportes de mica y QCM, así como obleas de Si(100) (**Capítulo 8, Sección 3.2.3**). La principal ventaja que aportan estos materiales es que el pequeño espesor de cada monocapa

(aproximadamente 2,5-3 nm para los MOP estudiados en esta Tesis) permite apilar una encima de otra para formar multicapas del espesor deseado, como ya se ha mostrado en la fabricación de membranas soportadas sobre PTMSP en los **Capítulos 7 y 8**, mejorando así la sensibilidad de los dispositivos. Asimismo, la alta planaridad de los depósitos abre la puerta al estudio de la fabricación de depósitos mixtos incluyendo películas de distintos materiales, pudiendo aplicarse, por ejemplo, para la inclusión de capas intermedias que actuarían como tamiz molecular (p. ej.: monocapas de PIM<sup>20-21</sup>, Matrimida<sup>17</sup> o de otros MOP con poca afinidad por los analitos a detectar) para mejorar la selectividad.

Anteriormente, se había ensayado la deposición de películas delgadas de MOP sobre sustratos de Si(100) para explorar la viabilidad de la preparación de los sensores IDE basados en MOP, resultados presentados en el **Capítulo 8, Sección 3.2.3**. Como puede observarse en la **Figura 10.8**, contenida en la sección anteriormente citada y repetida aquí por claridad, los recubrimientos obtenidos sobre Si eran bastante homogéneos y completos, presentando muy pocos defectos e idealmente se depositaba una monocapa del núcleo del MOP (aproximadamente 2,5 nm).

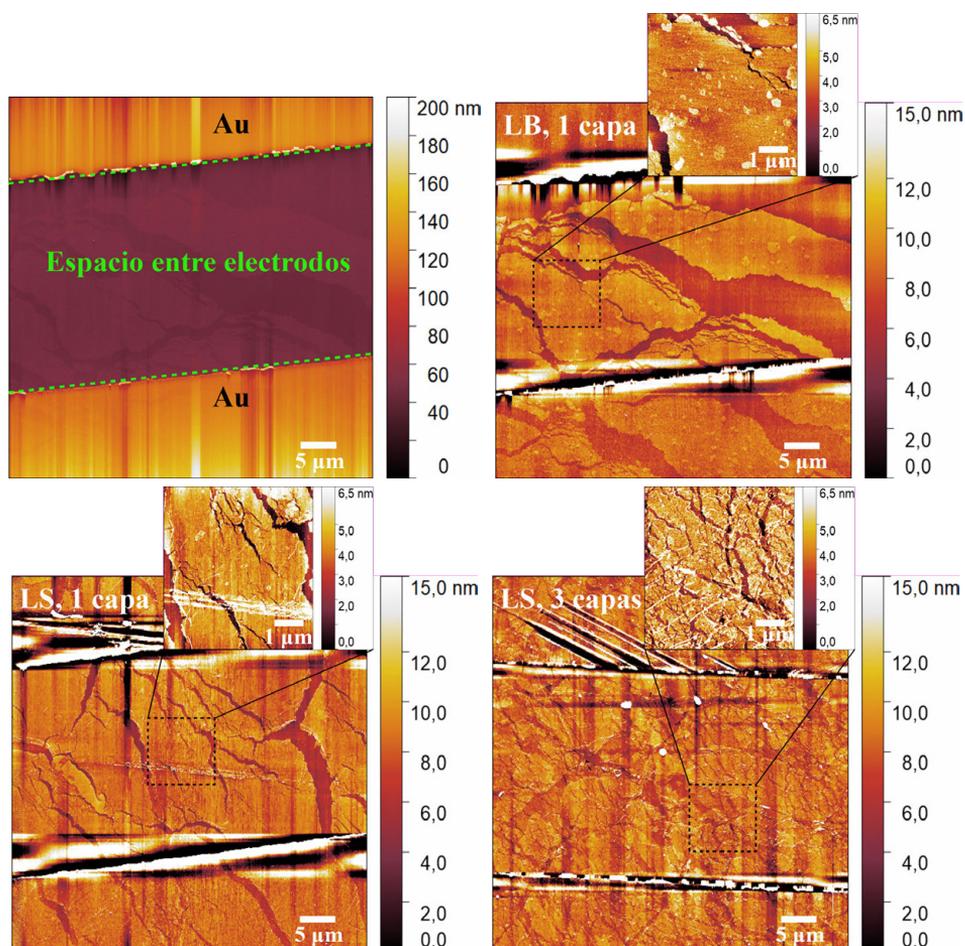


**Figura 10.8.** Imágenes AFM representativas de muestras LS de 1 capa de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> preparadas sobre un sustrato de Si(100) en condiciones óptimas.

De este modo, una vez comprobada la viabilidad para la transferencia de películas LB/LS sobre sustratos de Si(100), se prepararon depósitos de 1 y 3 capas del compuesto H-Rh-MOP-(diz)<sub>12</sub> mediante transferencia LB y LS sobre sustratos IDE, y se analizaron mediante AFM para conocer más en detalle la arquitectura y calidad de las monocapas (**Figura 10.9**).

Las imágenes de topografía presentadas en la **Figura 10.9** muestran, en primer lugar, que el recubrimiento entre los electrodos de oro es peor cuando se emplea la deposición LB en comparación con la transferencia LS. Una posible razón para este fenómeno sería la alta rigidez observada en las películas de este MOP y el pequeño espesor de las películas en comparación con la altura de los electrodos (2,5 nm de altura para cada monocapa y 200 μm para los electrodos de Au), de manera que la película se quiebra en los huecos entre cada par de *fingers*. Esto no sucede en el caso

de la transferencia LS, en la cual se observa un mejor recubrimiento, aunque sigue sin ser totalmente completo en las muestras de 1 capa, y que puede ser mejorado con la deposición de 3 capas. A pesar de ello, la calidad de estas películas es notablemente superior que en el sistema UiO-66-COOH(Zr) + ODP, y su espesor molecular las hace especialmente atractivas para la preparación de multicapas y depósitos mixtos, por lo que estos dispositivos resultarían viables para su caracterización como sensores de gases y vapores. Los estudios de sensado de gases, así como la caracterización física para sensores basados en depósitos del compuesto  $C_{12}$ -RhMOP –cuyo aspecto se espera sea similar a las películas de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub>–, se realizarán en el futuro próximo.



**Figura 10.9.** Imágenes AFM representativas de muestras LB de 1 capa (arriba, derecha) y LS de 1 y 3 capas de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> (abajo) preparadas sobre sustratos IDE en condiciones óptimas. A efectos comparativos, la imagen correspondiente al depósito LB de 1 capa se muestra arriba a la izquierda con la escala vertical completa para reflejar la altura de los electrodos de oro. En esta imagen, el procesado se ha realizado únicamente en el espacio entre los electrodos. En todos los casos, las escalas corresponden a 5 μm en las vistas generales y 1 μm en los *inset*.

## 2.2. Sensores textiles

En vista de los buenos resultados obtenidos con el MOF MIL-96(Al) en los sustratos IDE de estado sólido, se decidió explorar su aplicabilidad en sensores textiles basados también en electrodos interdigitados. Para ello, en primer lugar, se estudió la deposición del MOF sobre diferentes tipos de fibras textiles convencionales. Ello se hizo con dos objetivos: 1) estudiar la viabilidad de esta aproximación, ya que los resultados obtenidos aplicando la técnica LB a los IDE sobre Si/SiO<sub>2</sub> muestran que, al menos para los compuestos estudiados, es necesaria una buena deposición sobre los electrodos de Au (*fingers*) para que la película se deposite también entre los huecos de los mismos; 2) determinar la naturaleza del tejido que permitiría una buena deposición del MOF.

Así, esta sección explorará, primeramente, la deposición sobre hilo de algodón, nylon y seda dental, comúnmente utilizados en nuestro día a día. En segundo lugar, se caracterizarán diferentes fibras conductoras, con distinto recubrimiento metálico y núcleos de diferente naturaleza (fibras de poliéster o plata e hilos del polímero cristal líquido Vectran<sup>®</sup>). Finalmente, la fibra conductora elegida como candidata para el dispositivo se incorporará sobre el tejido base, formando el sensor textil final y sobre el que se explorará la posibilidad de incorporar las películas LB/LS de MOF.

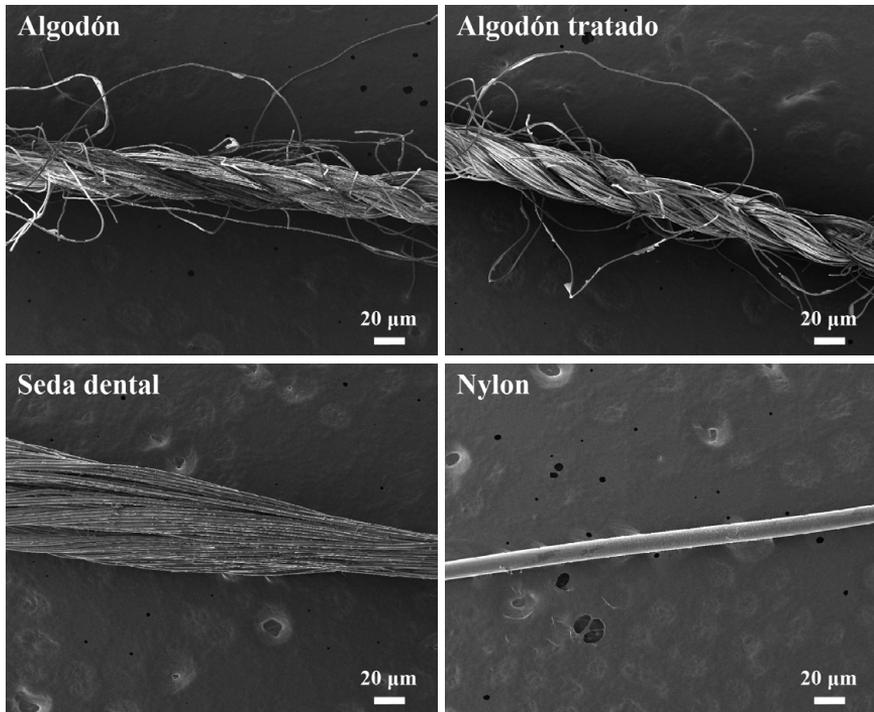
### 2.2.1. Deposición sobre fibras convencionales

En primer lugar, se estudió la viabilidad de la deposición de películas LB sobre fibras de distintos materiales (algodón, nylon y seda dental de nylon sin cera), que se diferencian, además de en el material del que están formadas (nylon o algodón), en su organización. Como se muestra en las imágenes de SEM de la **Figura 10.10**, mientras que el algodón y la seda dental están compuestos por haces enrollados de pequeñas hebras, la fibra de nylon se presenta como un filamento único, siendo además el material que muestra una mayor homogeneidad superficial de entre los estudiados. Asimismo, también se exploró la deposición sobre hilo de algodón tratado previamente con ácido acético de acuerdo al protocolo descrito por Oweyung *et al.*<sup>22</sup> Este tratamiento abre las hebras individuales del hilo, lo que podría influir en la deposición del MOF, como se estudiará posteriormente.

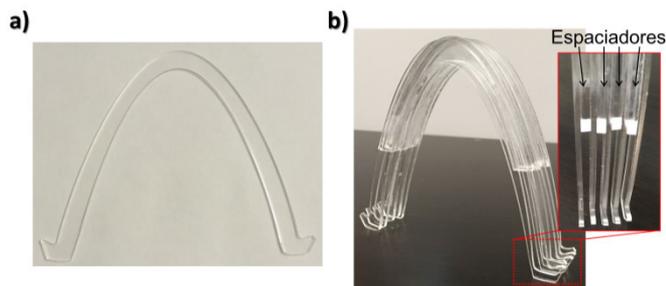
Para poder llevar a cabo la deposición sobre las fibras, es necesario fabricar un soporte adecuado que permita su integración en el brazo de transferencia de la cuba de Langmuir. A este fin, se diseñaron diferentes soportes empleando láminas de PMMA (poli(metil metacrilato)) y un sistema de corte láser (*VLS 3.5 Desktop Platform*). Este proceso fue realizado por el Dr. Sakandar Rauf del *Grupo de Sensores de KAUST*.

El primer diseño que se exploró simuló a un arco de tiro, en el que las terminaciones presentan un saliente que permite atar la fibra a cada extremo (**Figura 10.11a**). Asimismo, para permitir la transferencia sobre varias fibras

simultáneamente, los arcos se integraron en un soporte único, añadiendo un espaciador entre cada elemento individual (**Figura 10.11b**).



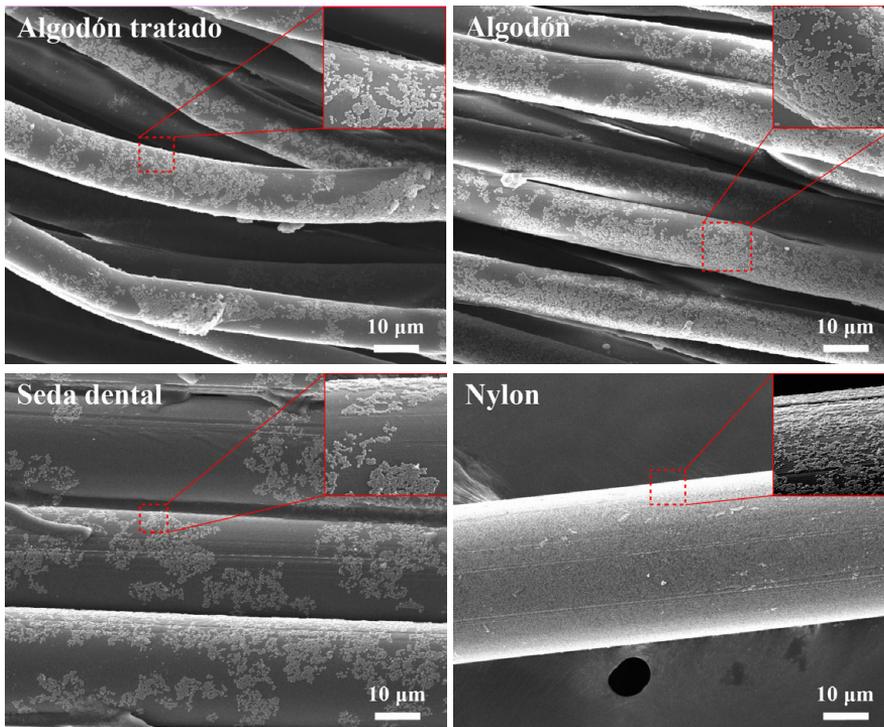
**Figura 10.10.** Imágenes SEM representativas para las diferentes fibras convencionales estudiadas: hilo de algodón, hilo de algodón tratado con ácido acético, seda dental de nylon e hilo de nylon. Las imágenes fueron registradas en un equipo FE-SEM *Inspect F50*.



**Figura 10.11.** a) Imagen de un soporte individual de PMMA en forma de arco. b) Integración de 4 soportes individuales en uno único mediante espaciadores intercalados entre ellos, para permitir la transferencia sobre múltiples fibras.

Empleando este diseño, se depositó una película de Langmuir sobre las fibras y se analizó el recubrimiento mediante SEM. Para ello, una vez realizada la transferencia, los soportes con las fibras se dejan secar al aire durante una noche y se corta con cuidado la fibra para soportarla después en un portamuestras de vidrio con cinta de doble cara, lo cual permite acoplar fácilmente las fibras al portamuestras del equipo SEM.

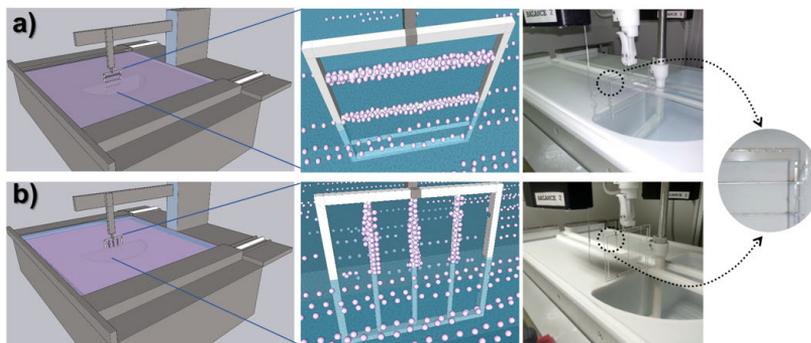
Como puede observarse en las imágenes de SEM (**Figura 10.12**), registradas en un FE-SEM *Inspect F50*, es posible la deposición de monocapas de MOF sobre los tres tipos de fibra, aunque el grado de recubrimiento depende tanto de la naturaleza como de la organización de las fibras. Por una parte, se observa un mayor recubrimiento sobre el filamento de nylon que sobre el hilo de algodón pero, por otra parte, la deposición sobre nylon empleando esta configuración es dependiente también de que las hebras se presenten individualmente como filamentos únicos o como varios filamentos (seda dental).



**Figura 10.12.** Imágenes SEM representativas para películas LB de NPs de MIL-96(Al) de 200 nm transferidas a 30 mN/m sobre diferentes fibras convencionales: hilo de algodón, hilo de algodón tratado con ácido acético, seda dental de nylon e hilo de nylon.

Uno de los inconvenientes que mostró este primer diseño, aparte de requerir un mayor tamaño del pozo de transferencia para poder albergar múltiples fibras, es que éstas no se encontraban suficientemente tensionadas y ello puede influir en el proceso de deposición ya que, por ejemplo, pueden torsionarse al estar mojadas. Por ello, se diseñó un nuevo tipo de soporte más simple y compacto, que permitía tensar sin problemas las fibras (ver detalle en **Figura 10.13**). Este soporte con forma cuadrada presenta una serie de muescas en los cuatro lados interiores del cuadrado, las cuales están dispuestas de manera simétrica en paralelo, permitiendo así disponer las fibras en orientación vertical u horizontal con respecto a la superficie del agua. Asimismo, una pequeña muesca en la parte superior del soporte permite sujetarlo fácilmente en el

brazo de transferencia de la cuba de Langmuir. Estas características y las diferentes configuraciones posibles, se resumen en la **Figura 10.13**.

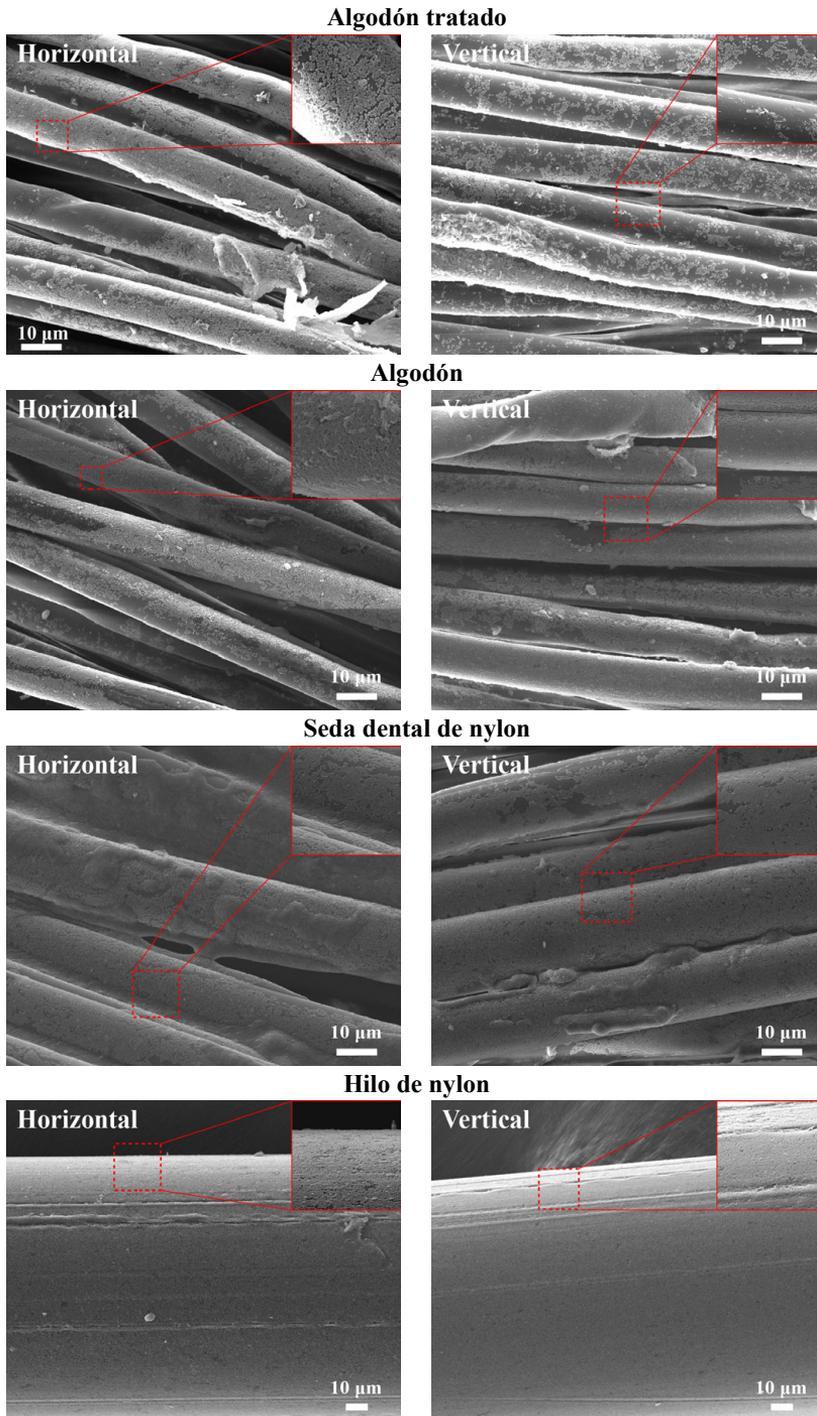


**Figura 10.13.** Ilustración mostrando la deposición de películas LB sobre fibras empleando el soporte cuadrado en configuración horizontal (a) o vertical (b). Las imágenes centrales incluyen un detalle del soporte y en las imágenes de la derecha se muestran fotografías del soporte en la cuba en cada una de las configuraciones, así como un detalle de las muescas. Imagen reproducida y adaptada de Rauf *et al.*<sup>23</sup>

De este modo, se ensayó la deposición de películas LB sobre este nuevo soporte empleando orientación vertical y horizontal de las fibras con respecto a la superficie, para analizar si tenía alguna influencia en la transferencia. Estas fibras se caracterizaron también mediante SEM en un equipo FE-SEM *Inspect F50* (**Figura 10.14**). Al igual que en el caso de los soportes en forma de arco, se cortó un segmento de cada fibra y se fijó sobre un portamuestras de vidrio con cinta de doble cara para su análisis.

Las imágenes recogidas en la **Figura 10.14** muestran, en primer lugar, la importancia de la tensión de la fibra durante la transferencia para obtener un buen grado de recubrimiento, ya que en todos los casos se obtienen mejores y mayores grados de recubrimiento con respecto a los soportes en forma de arco. Por otra parte, se pone de manifiesto la influencia de la naturaleza del tejido, obteniéndose en términos generales un recubrimiento menos completo en el caso de los hilos de algodón que para las fibras de nylon (hilo y seda dental). Asimismo, en este último caso, vuelve a observarse, al igual que en los depósitos preparados mediante el soporte en forma de arco, la influencia de la homogeneidad y presentación de las fibras, ya que el recubrimiento obtenido para la seda dental –con una mayor rugosidad superficial y formada por agrupaciones de hilos– es peor que para las hebras individuales de nylon. Finalmente, la transferencia con las fibras de nylon en orientación vertical es más eficiente que en configuración horizontal, poniendo de manifiesto la influencia de la orientación de la fibra durante la transferencia de los depósitos.

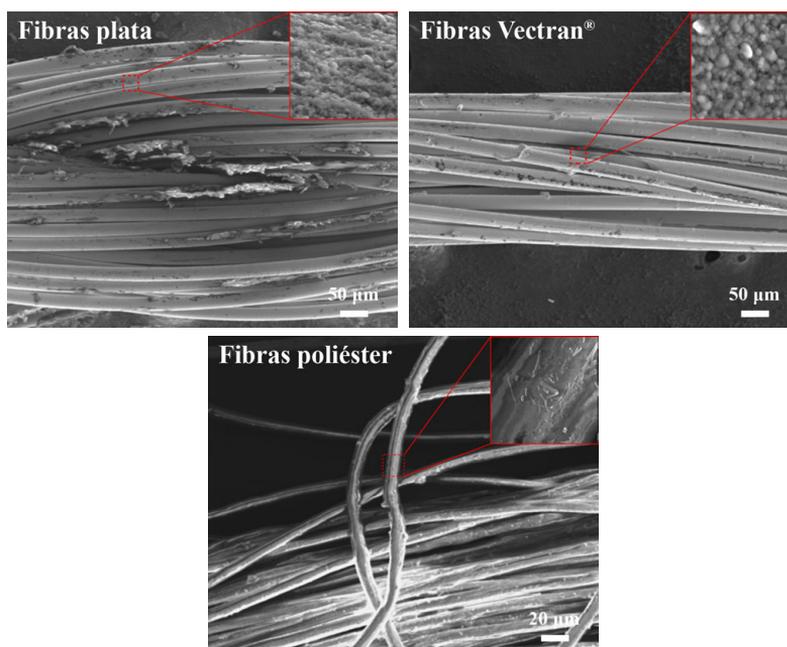
Todos estos resultados mostraron la viabilidad de la transferencia de películas LB sobre fibras textiles y el siguiente paso en el estudio pasó por la caracterización de la deposición sobre fibras conductoras, el cual se describirá en la siguiente sección.



**Figura 10.14.** Imágenes SEM representativas para películas LB de NPs de MIL-96(Al) de 200 nm transferidas a 30 mN/m sobre diferentes fibras convencionales orientadas de manera vertical u horizontal con respecto a la superficie del agua: hilo de algodón tratado con ácido acético, hilo de algodón, seda dental de nylon e hilo de nylon. En todas las imágenes, se incluye un detalle a mayor número de aumentos para mostrar con mayor claridad el grado de recubrimiento.

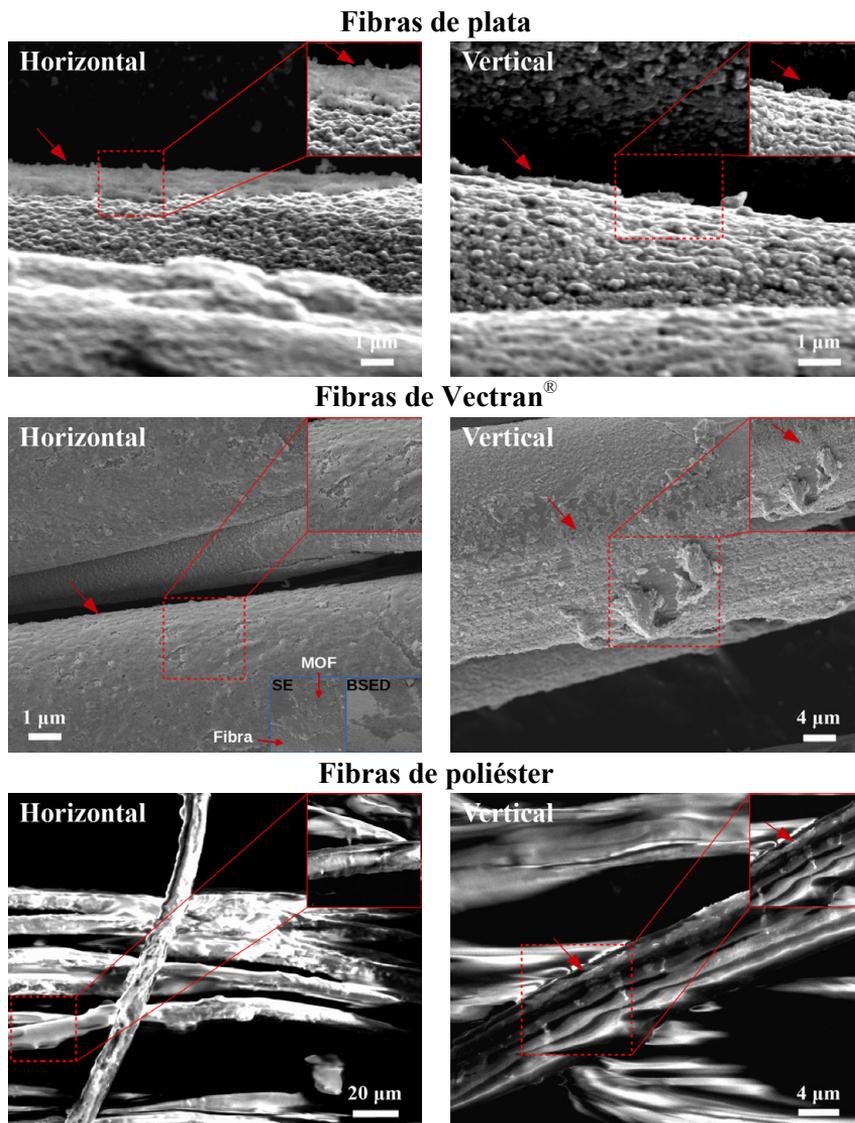
### 2.2.2. Deposición sobre fibras conductoras

Una vez determinado el diseño óptimo para el soporte de las fibras, se escogieron tres fibras conductoras comerciales con núcleos de distinta naturaleza para caracterizar la deposición de películas LB. Las fibras elegidas se encuentran disponibles para su compra en el sitio de *Amazon US* y fueron provistas por el investigador Dr. Sakandar Rauf del *Grupo de Sensores de KAUST*. Los núcleos de las muestras escogidas están formados por fibras de plata, poliéster recubierto con nanopartículas de plata o el polímero cristal líquido Vectran<sup>®</sup> recubierto también con nanopartículas de plata, en estos dos últimos casos con la finalidad de hacer conductoras las fibras. En la **Figura 10.15** se muestran imágenes SEM de las fibras sin recubrir, obtenidas por el Dr. Sakandar Rauf en un FE-SEM *Zeiss Merlin*.



**Figura 10.15.** Imágenes SEM representativas para las diferentes fibras conductoras estudiadas: fibras de plata, Vectran<sup>®</sup> y poliéster.

Las imágenes SEM de las fibras sin recubrir reflejan que, en los tres casos, se presentan como haces de finos hilos individuales, y las fibras de Vectran<sup>®</sup> son las que muestran un mejor ordenamiento, seguidas de las fibras de plata. Una vez caracterizada su morfología, se procedió a la deposición de películas LB sobre ellas empleando el soporte en forma cuadrada y orientación horizontal o vertical. Al igual que en los casos anteriores, para analizar el recubrimiento se cortaron segmentos de las fibras con los depósitos LB y se soportaron con ayuda de cinta de doble cara sobre portamuestras de vidrio para su inspección mediante SEM. En la **Figura 10.16** se muestran imágenes características de las películas LB depositadas sobre las fibras conductoras. Estas imágenes SEM fueron obtenidas en un FE-SEM *Zeiss-Merlin* por el Dr. Sakandar Rauf del *Grupo de Sensores de KAUST*.



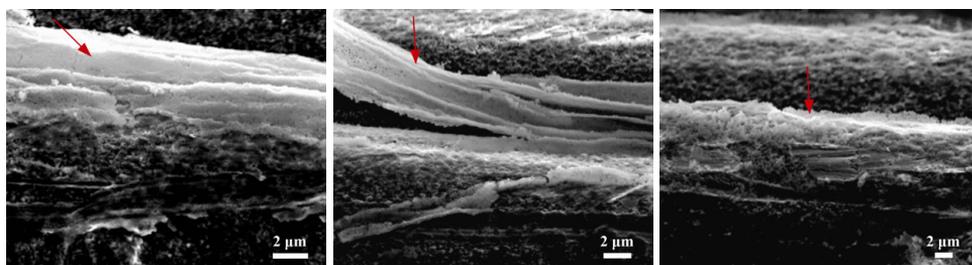
**Figura 10.16.** Imágenes SEM representativas para películas LB de NPs de MIL-96(Al) de 200 nm transferidas a 30 mN/m sobre diferentes fibras conductoras orientadas de manera vertical u horizontal con respecto a la superficie del agua: fibras de plata, fibras de Vectran® y fibras de poliéster. Las flechas rojas señalan zonas con deposición de película LB a fines prácticos para permitir distinguirlas en las imágenes de la rugosidad superficial del recubrimiento conductor de la fibra. En todas las imágenes, se incluyen detalles a mayor número de aumentos para mostrar con mayor claridad el grado de recubrimiento. En una de las imágenes se incluye también un detalle empleando detector de electrones retrodispersados (BSED) y la correspondiente imagen del detector de electrones secundarios (SE), para distinguir las partículas de MOF de la rugosidad de la fibra.

Las imágenes SEM muestran claramente que hay una pobre deposición del MOF sobre las fibras de plata o poliéster, mientras que ésta mejora sustancialmente en el caso de del polímero Vectran®, en el que el recubrimiento alcanzado está en línea con el observado para las hebras individuales de nylon (Figura 10.14), aunque sin

llegar a ser tan completo en el caso de la transferencia vertical sobre aquéllas. Todo ello pone de manifiesto que no es posible deducir una clara relación de la influencia de la dirección de transferencia, siendo el grado de recubrimiento una combinación de todos los factores, que hace necesario comprobar empíricamente las condiciones de preparación óptimas para cada tipo de fibra. Un estudio con un mayor número de muestras probablemente permitiría extraer conclusiones más generales.

Por otra parte, como se aprecia en la imagen SEM correspondiente a la transferencia en orientación horizontal sobre las fibras de Vectran® (**Figura 10.16**), con este tipo de materiales se hace necesaria una cuidadosa observación e interpretación de las imágenes para distinguir las del recubrimiento conductor que incorporan las fibras (**Figura 10.15**). Las partículas de MOF se presentan en forma de película con un empaquetamiento compacto y un mayor brillo en la señal de electrones secundarios por encontrarse en la superficie más externa de las fibras. Asimismo, la señal de BSED permite distinguir inequívocamente las zonas cubiertas de las zonas sin recubrir, dado que el recubrimiento de las fibras está compuesto por NPs de Ag ( $Z = 47$ ) y el núcleo de las partículas de MOF es de Al ( $Z = 13$ ). De este modo, las zonas con película LB aparecen con un menor brillo debido a que la señal es generada por un elemento con menor número atómico (Al) que las zonas desnudas (Ag). Esto se debe a que átomos más grandes presentan mayores secciones transversales de dispersión y, como consecuencia, es más probable que se produzca una colisión elástica de los electrones incidentes, lo que se traduce en una mayor señal.

En el caso de las fibras de Vectran® también se observó mediante SEM que se produce una mayor acumulación de material entre diferentes fibras individuales y en las torsiones de las fibras (**Figura 10.17**), especialmente para las películas depositadas en configuración horizontal, lo cual muestra que esta orientación resulta óptima en términos de recubrimiento para el depósito de películas LB. Estas imágenes fueron obtenidas por el Dr. Sakandar Rauf en un FE-SEM *Zeiss Merlin*.



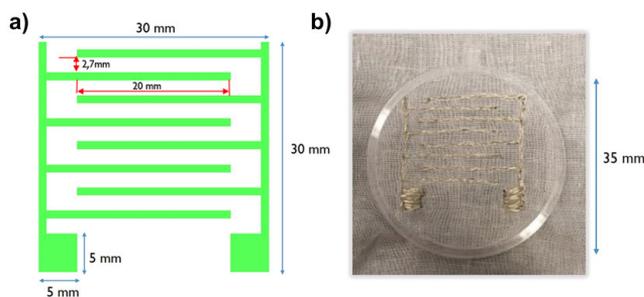
**Figura 10.17.** Imágenes SEM representativas para películas LB de NPs de MIL-96(Al) de 200 nm transferidas a 30 mN/m sobre fibras de Vectran® orientadas de forma paralela a la superficie del agua (horizontal). Las flechas rojas señalan zonas con especial acumulación de MOF, correspondientes a espacios entre distintas fibras individuales o zonas de torsión de las fibras.

A la vista de los resultados obtenidos, se escogió la fibra conductora de Vectran® para el siguiente paso de los estudios: la integración en forma de electrodo interdigitado sobre un tejido textil.

### 2.2.3. Integración de las fibras en el textil. Deposición sobre el sensor textil

Dos de los tejidos más ampliamente utilizados en la industria textil son algodón y lino<sup>24</sup>, siendo ambas dos fibras textiles vegetales obtenidas de las plantas de algodón (género *Gossypium*) y lino (*Linum usitatissimum*). En ambos casos, el componente principal es celulosa, por lo que su naturaleza química es muy similar. De cara a la fabricación de los electrodos interdigitados, se escogieron las fibras conductoras de Vectran<sup>®</sup> por haber mostrado un mayor recubrimiento de entre los tres materiales estudiados.

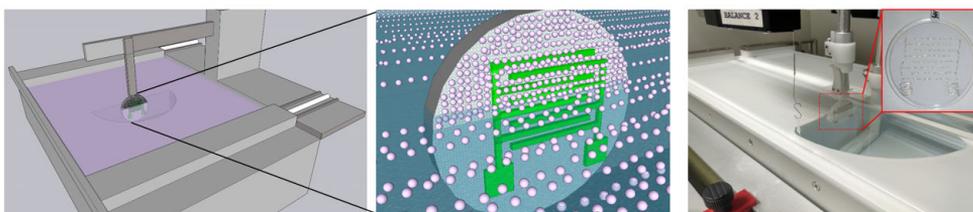
La integración de las fibras de Vectran<sup>®</sup> en los tejidos se realizó mediante bordado a mano de acuerdo al patrón mostrado en la **Figura 10.18a**, orientándolas de manera que los finger sean paralelos a la superficie del agua. Como ya se ha descrito a lo largo de las **Secciones 2.2.1** y **2.2.2**, las fibras deben estar lo más tensionadas posible para obtener mejores recubrimientos. Por ello, fue especialmente necesario preparar un soporte adecuado para estos sensores, ya que el tejido sumergido en el agua tendía a arrugarse, lo que podría conducir a una baja calidad de los depósito y una marcada falta de reproducibilidad en los grados de recubrimiento entre distintas muestras. El diseño explorado consistió en dos anillos circulares concéntricos de PMMA diseñados de manera que pudieran encajar entre sí: el diámetro interno de la anilla más grande coincide con el diámetro externo de la más pequeña. De este modo, la tela se estira sobre el anillo interior y seguidamente se fija con el anillo externo. En la **Figura 10.18b** se presenta una fotografía de uno de estos soportes con un trozo de tejido fijado. Finalmente, para realizar la transferencia sobre las telas, se recorta el tejido sobrante, esto es, todo el remanente fuera del anillo.



**Figura 10.18.** a) Patrón de los electrodos interdigitados integrados en los tejidos, reflejando las dimensiones totales (30x30 mm), la longitud común de los *fingers* (20 mm) y la distancia entre *fingers* (2,7 mm), así como el área de los contactos eléctricos (5 x 5 mm). b) Fotografía de un sensor textil integrado en un soporte de PMMA, mostrando el tejido sobrante que hay que recortar de manera previa a la deposición de la película delgada. Imagen reproducida de Rauf *et al.*<sup>23</sup>

Los soportes diseñados disponen de una muesca que permite que sean sujetos directamente en el brazo de transferencia o bien sobre un soporte auxiliar en el caso de realizar la transferencia sobre varios soportes de manera simultánea. En la **Figura 10.19** se muestran una ilustración y una fotografía real de un soporte dispuesto en la cuba de Langmuir. Hay que señalar que, antes de fabricar la película de

Langmuir, dada la especial naturaleza de este tipo de sustratos en comparación con los soportes convencionalmente empleados, es necesario un especial cuidado en la preparación de la subfase. Para eliminar toda la suciedad o grasa que pueda llevar el tejido, se dejan previamente los soportes en remojo en agua *Milli-Q*<sup>®</sup> en placas de Petri durante, al menos, media hora. Para los experimentos LS, las telas se dejan secar durante la noche al aire antes de realizar el experimento. En el caso de las transferencias mediante LB/RLS, después de remojarlas se dejan escurrir durante unos minutos sobre otra placa Petri y se sumergen en la cuba de Langmuir. La subfase se desecha entera, al menos, dos veces y después se limpia la superficie del agua varias veces hasta que no se observa ningún incremento de presión al cerrar las barreras. Habitualmente con realizar esta limpieza también dos veces fue suficiente en los experimentos realizados.



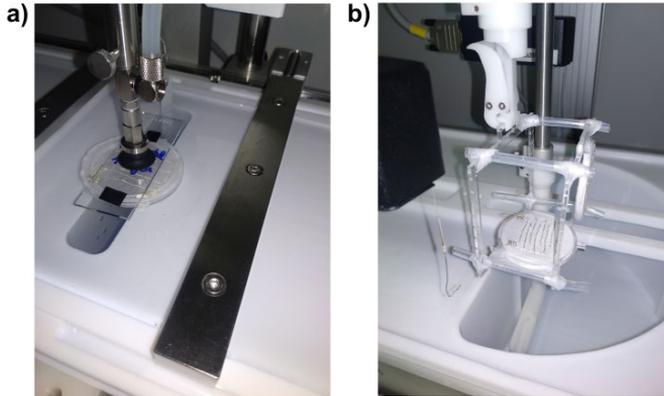
**Figura 10.19.** Ilustración mostrando la configuración para la deposición de películas LB sobre tejidos incorporando electrodos interdigitados empleando un soporte circular de 3,5 cm de diámetro externo. La figura central incluye un detalle del soporte y en la imagen de la derecha se presenta una fotografía del soporte en la cuba. Imagen reproducida de Rauf *et al.*<sup>23</sup>

Las transferencias LB se ejecutaron de manera que los electrodos interdigitados estuvieran orientados horizontalmente respecto a la superficie del agua. De este modo se combinarían, por una parte, la buena deposición sobre las fibras conductoras orientadas de manera horizontal y, por otra parte, el buen recubrimiento en el tejido textil en dirección vertical, dirección en la que se lleva a cabo la transferencia, permitiendo una mejor deposición en los huecos entre los electrodos. Esta hipótesis asume que el tejido de algodón se comporta de manera similar a las fibras sueltas.

Por otra parte, los experimentos de transferencia LS/RLS requirieron una adaptación de los soportes. En el caso de la deposición Langmuir-Schaefer, el soporte se pega sobre un portamuestras de vidrio mediante cinta de doble cara por la parte opuesta a la cara sobre la que se lleva a cabo la transferencia (**Figura 10.20a**), posicionando posteriormente el vidrio en la ventosa de vacío en el brazo de transferencia. Para la deposición LS inversa, se diseñó un montaje casero en forma de jaula que permitiera mantener inmerso y totalmente horizontal el soporte durante la fabricación de la película de Langmuir y subsecuente transferencia (**Figura 10.20b**).

Una vez diseñados los soportes adecuados, se prepararon películas LB/LS/RLS sobre los sensores textiles, siendo posible la transferencia en los tres casos sobre ambos tipos de tejido (algodón y lino), lo cual se pudo observar a partir de la corrección de las barreras y visualmente por el halo que dejaban los sustratos en la superficie del agua

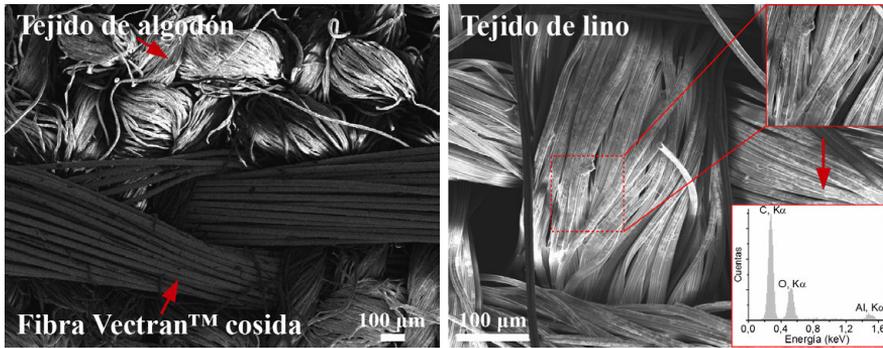
tras la transferencia (por la retirada de material de la película de Langmuir al sustrato), especialmente en el caso de la deposición LS. Asimismo, se ensayó la deposición de multicapas pero ésta no resultó posible mediante LB o RLS, ya que, al sumergir los sustratos para la deposición de la siguiente capa, el material ya depositado se disuelve parcialmente en el agua. Esto se apreció por la presencia de MOF en la superficie del agua, una vez sumergidos los sustratos, antes de preparar la película de Langmuir. El aspecto de la superficie era similar a cuando se fabrican las películas y se producían incrementos altos de presión al cerrar las barreras con la subfase de agua pura.



**Figura 10.20.** a) Fotografía mostrando la configuración empleada para la deposición de películas LS sobre los sensores textiles. b) Montaje experimental utilizado para la preparación de películas RLS sobre los sensores textiles. A efectos de claridad, la fotografía está tomada con el soporte fuera del pozo de transferencia.

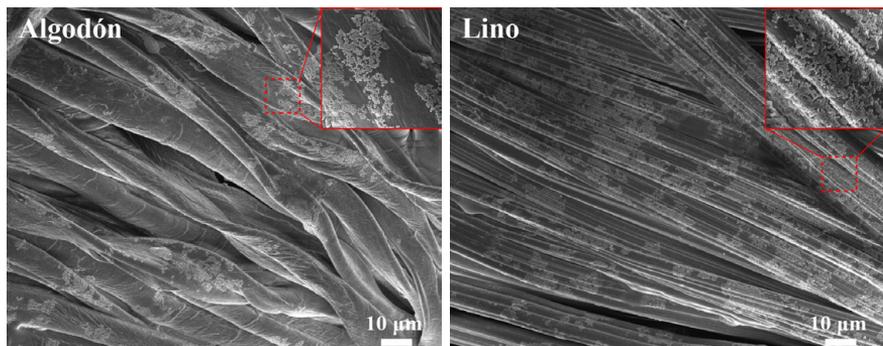
Para estudiar el grado de recubrimiento, los sensores basados en películas LB se caracterizaron mediante SEM. Estos experimentos fueron llevados a cabo por investigadores del *Grupo de Sensores de KAUST* en un FE-SEM *Zeiss Merlin*. El análisis de las muestras no resultó sencillo ya que los tejidos se cargaban eléctricamente de manera muy fácil. En primer lugar, se quiso tener una visión detallada del aspecto de los dispositivos con las fibras conductoras integradas, así como comprobar que la película LB quedaba depositada sobre el dispositivo. En la **Figura 10.21** se muestran diferentes imágenes características de SEM obtenidas.

Las imágenes SEM permiten diferenciar claramente las zonas de tejido de las áreas donde están integradas las fibras de Vectran<sup>®</sup> a modo de electrodos interdigitados (**Figura 10.21, izquierda**). Asimismo, un estudio a mayor número de aumentos en la zona del tejido permite comprobar que la película LB se deposita en las fibras, en las imágenes con detector de electrones secundarios y en el espectro EDS (**Figura 10.21, derecha**), que muestra los picos correspondientes a C y O, presentes tanto en el MOF como en la celulosa de las fibras, así como el pico de emisión del Al, proveniente de los centros metálicos del MOF.



**Figura 10.21.** Imágenes SEM representativas para películas LB de NPs de MIL-96(Al) de 200 nm transferidas a 30 mN/m sobre sensores textiles basados en algodón (izquierda) o lino (derecha) y fibras de Vectran<sup>®</sup> cosidas como electrodos interdigitados. En la figura de la izquierda se indican con flechas las zonas con tejido de algodón y los lugares donde están integrados los electrodos con fibras de Vectran<sup>®</sup>. En la figura de la derecha se incluye un detalle de una zona y el respectivo espectro EDS para mostrar la deposición de MOF (pico K $\alpha$ ).

El grado de recubrimiento entre los electrodos resulta crucial para obtener un buen rendimiento de los sensores capacitivos basados en electrodos interdigitados. Las imágenes SEM (**Figura 10.22**) revelaron que, en el caso de las fibras de lino, éstas son más regulares que las fibras de algodón y el recubrimiento de MOF es superior. Probablemente este mayor ordenamiento es responsable también de una deposición más eficiente en la fibra de lino. En ambos casos, las partículas se presentan como dominios discontinuos, probablemente debido a la irregularidad de la superficie. A pesar de ello, el carácter de los depósitos es monocapa. Este ordenamiento del material es importante ya que puede tener efecto en la difusión de las moléculas de vapor al interior del MOF<sup>9,25</sup> y, por lo tanto, en los tiempos de respuesta y recuperación del sensor. A la vista de los resultados obtenidos para las películas LB y debido a la dificultad para obtener buenas imágenes de SEM, se optó por caracterizar las muestras LS/RLS en función de la respuesta obtenida en los estudios de sensado con vapor de agua, comparando su señal con la de los sensores basados en depósitos LB.



**Figura 10.22.** Imágenes SEM representativas para películas LB de NPs de MIL-96(Al) de 200 nm transferidas a 30 mN/m sobre sensores textiles basados en algodón (izquierda) o lino (derecha) y fibras de Vectran<sup>®</sup> cosidas como electrodos interdigitados. Ambas imágenes corresponden a zonas de tejido entre los electrodos y se incluyen detalles a mayores aumentos para comparar el recubrimiento.

Una vez transferidos y caracterizados los depósitos de MOF sobre los tejidos, se llevó a cabo la caracterización de sus propiedades como sensores de vapores orgánicos y de agua, cuyos resultados se presentarán a lo largo de la **Sección 4** de este capítulo.

### **3. Estudio de las propiedades del sensor de estado sólido IDE + MIL-96(Al)**

Una vez caracterizados los depósitos LB sobre los sustratos IDE, se llevaron a cabo los estudios de sensado. Estos experimentos fueron encaminados a determinar la sensibilidad y selectividad a diversos vapores orgánicos y gases relevantes, así como analizar diferentes parámetros de interés de los dispositivos (p. ej.: tiempos de respuesta y recuperación, reutilización de los sensores) y explorar un protocolo para la mejora de la selectividad de los dispositivos.

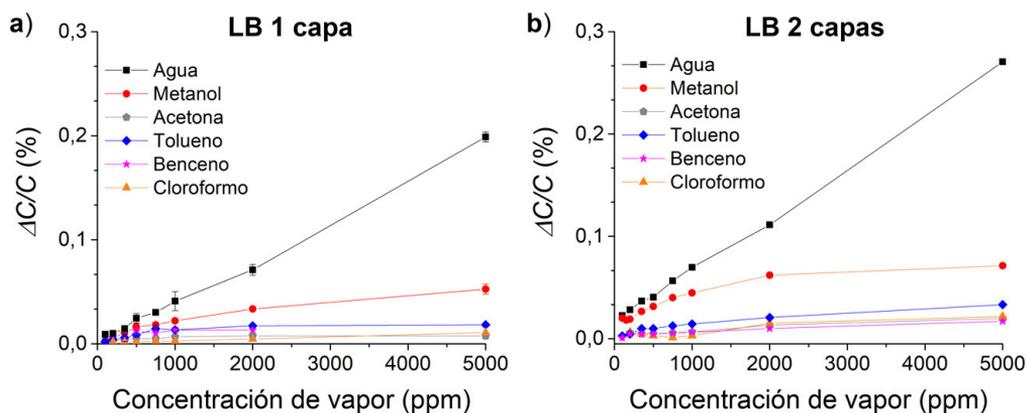
Todos estos experimentos se llevaron a cabo en una instalación propia del *Grupo de Sensores de KAUST* durante una estancia predoctoral en dicho centro. El montaje experimental se mostró en el **Capítulo 2, Sección 5.2** y está reportado en la literatura<sup>14,26</sup>. En estos estudios se emplearon las partículas de MIL-96(Al) de 200 nm y, a no ser que se indique lo contrario, todas las medidas fueron realizadas a 20 °C. Asimismo, a efectos comparativos y a lo largo de toda la sección, la respuesta de los dispositivos se representará como cambio de capacitancia normalizado expresado en porcentaje,  $\% \Delta C/C$ , donde  $C$  corresponde al valor de línea base de capacitancia del dispositivo (señal antes de introducir el vapor a la cámara) y  $\Delta C = C_2 - C_1$ , siendo  $C_2$  es la capacitancia del dispositivo una vez se ha introducido el vapor a la cámara y la señal es estable y  $C_1$  corresponde a la capacitancia de línea base del dispositivo antes de introducir el vapor. Finalmente, los dispositivos fueron activados en una estufa a vacío a 100 °C durante 12 horas antes de cada experimento para mejorar la respuesta, eliminando así gran parte del agua retenida por las partículas del MOF debido a su alta hidrofobicidad<sup>12</sup>.

#### **3.1. Sensibilidad y selectividad a gases y vapores orgánicos**

Dos de los principales parámetros de un sensor son su selectividad y sensibilidad. Para estos experimentos ya se tenía como información la capacidad de adsorción del material en polvo para diferentes vapores orgánicos, vapor de agua y CO<sub>2</sub> (ver **Capítulo 5, Sección 2**), sugiriendo de partida que, como consecuencia, cabría esperar una elevada respuesta para vapor de agua y MeOH.

En primer lugar, se llevaron a cabo los estudios con vapor de agua y diferentes vapores orgánicos: metanol, acetona, tolueno, benceno y cloroformo. Para ello, se

determinó la respuesta de los dispositivos con una y dos capas LB a diferentes concentraciones en el rango de 0 a 5000 ppm en volumen. Ello se lleva a cabo empleando diferentes flujos para la corriente seca y diluida, manteniendo siempre un flujo combinado constante de 200 mL STP/min, y ajustando convenientemente la temperatura del baño refrigerado en el que se introduce el líquido a partir del cual se generan los vapores<sup>27</sup>. Los valores de respuesta normalizada obtenidos (**Figura 10.23**) están en buen acuerdo con las isoterma de adsorción del material en *bulk*, mostrando el dispositivo una mayor respuesta a vapores de agua y MeOH –siendo la de agua la más alta–, y en mucho menor grado a tolueno, benceno, acetona y cloroformo. Estas diferencias dentro de cada grupo se deben también al método de medida (ver **Capítulo 2, Sección 5.2** para mayor detalle), puesto que la señal depende de la cantidad de moléculas adsorbidas en la capa dieléctrica (película LB) y la constante dieléctrica del depósito de MOF ( $\epsilon_r'$ ), directamente relacionada con la permitividad de la especie adsorbida. A efectos comparativos, estos valores para los compuestos puros se recogen en la **Tabla 10.1**.



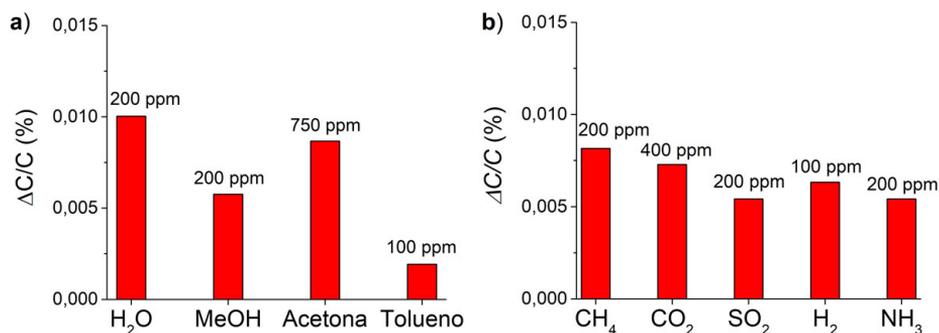
**Figura 10.23.** Estudios de selectividad para sensores capacitivos basados en películas LB de 1 (a) y 2 (b) capas de MIL-96(Al) depositadas sobre sustratos IDE de estado sólido en condiciones óptimas y expuestos a diferentes vapores: agua (■), metanol (●), acetona (◆), tolueno (◇), benceno (★) y cloroformo (▲). En la gráfica de la izquierda, las barras de error fueron determinadas a partir de la medida de, al menos, dos muestras diferentes y, en algunos casos, no son visibles debido al tamaño de los símbolos.

**Tabla 10.1.** Valores de permitividad eléctrica relativa ( $\epsilon_r$ ) a 20 °C para los vapores estudiados con sensores IDE de estado sólido basados en películas LB de MIL-96(Al). Datos obtenidos de Haynes *et al.*<sup>28</sup>

Compuesto	$\epsilon$	Compuesto	$\epsilon$
Agua	80,1	Tolueno	2,4
Metanol	33,0	Benceno	2,3
Acetona	21,0	Cloroformo	4,8

Las especies con mayor constante dieléctrica y a las que mayor afinidad muestra el MOF ( $H_2O$  y  $MeOH$ ), son las que arrojan mayores valores de respuesta. Por otra parte, en el caso de los vapores de cloroformo, tolueno y benceno, estas especies presentan comparativamente muy pequeños valores de  $\epsilon_r$  y poca afinidad por el MOF, lo cual es responsable de los bajos cambios de capacitancia observados. Finalmente, la poca variación de señal obtenida a partir de los vapores de acetona, a pesar de que su permitividad dieléctrica es ligeramente inferior a la de  $MeOH$ , se puede justificar por una baja afinidad del MOF a la misma a bajas concentraciones. Asimismo, puede observarse que la deposición de dos capas LB no mejora apreciablemente la sensibilidad hacia los vapores orgánicos (**Figura 10.23b**) aunque se obtienen respuestas sensiblemente más altas debido a la presencia de mayor cantidad de MOF disponible para adsorber las moléculas de analito.

Por otra parte, se quiso estudiar la respuesta de los sensores a diferentes gases de interés, entre ellos  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2$  y  $NH_3$ . Estas especies son empleadas en la industria y su detección es especialmente relevante en los entornos de trabajo debido a sus efectos adversos y/o toxicidad. Para ello, se emplearon botellas de concentraciones calibradas de gas diluido con  $N_2$  y estas corrientes de gas se introdujeron directamente a la celda de medida. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 10.24** y puede observarse cómo los sensores producen respuesta a los cinco gases estudiados pero ésta, sin embargo, es similar a la mostrada para otros vapores orgánicos o para vapor de agua.



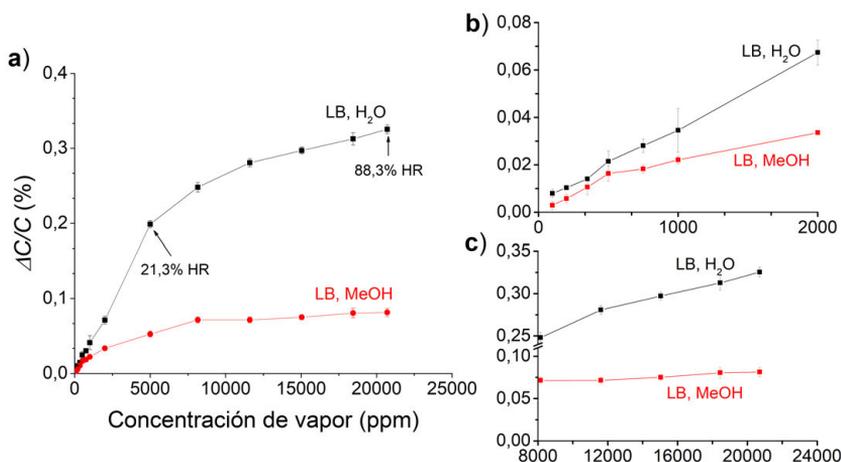
**Figura 10.24.** a) Diagrama de barras mostrando la respuesta de sensores capacitivos basados en películas LB de 2 capas de MIL-96(Al) depositadas sobre sustratos IDE de estado sólido en condiciones óptimas y expuestos a diferentes vapores orgánicos ( $MeOH$ , acetona y tolueno) para concentraciones equivalentes o menores a los valores límite de exposición ambiental de corta duración ( $TLV^{\text{®}}$ - $STEL$ ). A efectos comparativos, se incluye también la respuesta a humedad. b) Respuesta de los sensores a diferentes gases de interés ( $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2$  y  $NH_3$ ). Se incluye la concentración ensayada en la parte superior de cada barra.

Todos estos experimentos iniciales de selectividad y sensibilidad mostraron que los sensores basados en películas LB de MIL-96(Al) eran altamente selectivos a  $H_2O$  y  $MeOH$ , por lo que se caracterizó más en detalle la detección de estas especies. Estos resultados se describirán a lo largo de la **Sección 3.2**.

### 3.2. Propiedades de sensado de vapores de H<sub>2</sub>O y MeOH

#### 3.2.1. Sensibilidad y selectividad

La posible aplicación de los sensores basados en películas LB de MIL-96(Al) para la detección de humedad o vapores de MeOH requiere la caracterización de su respuesta en un intervalo más amplio de concentraciones, para poder determinar el rango lineal de respuesta o la posible saturación de la señal, entre otros parámetros<sup>18,26</sup>. De este modo, se estudiaron los dispositivos exponiéndolos a diferentes concentraciones de vapor en una horquilla más amplia, dentro de las limitaciones del montaje, hasta aproximadamente 21000 ppm. Los resultados se presentan en la **Figura 10.25**.

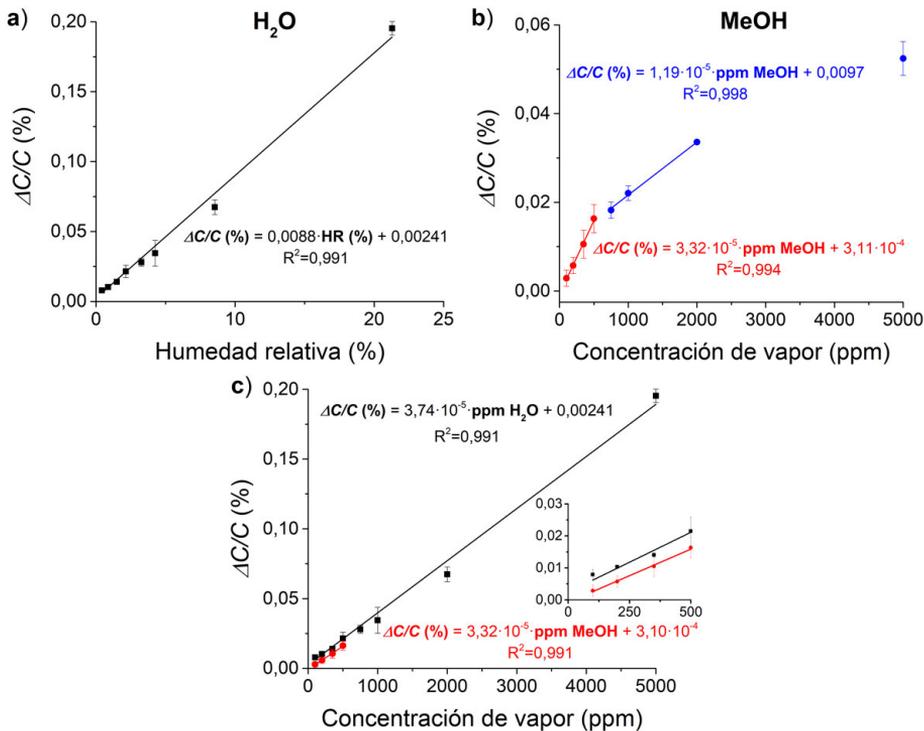


**Figura 10.25.** a) Estudio de la sensibilidad y selectividad de sensores capacitivos basados en películas LB de 1 capa de MIL-96(Al) depositadas sobre sustratos IDE de estado sólido en condiciones óptimas y expuestos a vapores de agua (■) y metanol (●). Para mayor claridad, se incluyen detalles de la respuesta de los dispositivos en el rango de 0 a 2000 ppm (b) y 8000 a 21000 ppm (c). Las barras de error fueron determinadas a partir de la medida de, al menos, dos muestras diferentes y, en algunos casos, no son visibles debido al tamaño de los símbolos.

Los resultados muestran que la respuesta a vapor de agua o metanol es similar hasta aproximadamente 500 ppm (**Figura 10.25b**), concentración a partir de la cual, el cambio de capacitancia observado aumenta mucho más rápidamente para agua. A modo de ejemplo, para una concentración de 5000 ppm, la señal del dispositivo a vapor de agua es aproximadamente 4 veces mayor que para vapores de MeOH. Asimismo, cabe destacar que la respuesta a humedad no llega a saturar, mientras que, en el caso de MeOH, se observa ya una tendencia asintótica por encima de 8000 ppm (**Figura 10.25c**).

Por otra parte, otro parámetro relevante es el rango de respuesta lineal, cuyo ajuste, para ambos analitos, se muestra en la **Figura 10.26**. En este caso, los dispositivos mostraron una respuesta lineal a vapor de agua (**Figura 10.26a**) hasta

aproximadamente un 21% de humedad relativa (HR) a 20 °C (5000 ppm), con una sensibilidad de  $0,0088 \cdot (100 \cdot \Delta C/C)$  por cada % HR y un límite de detección de 0,21% HR a 20 °C. En el caso de MeOH, la linealidad se observa únicamente hasta 500 ppm, con una sensibilidad de  $3,32 \cdot 10^{-5} \cdot (100 \cdot \Delta C/C)$  por ppm y un límite de detección de 105 ppm, presentando un rango también lineal pero con menor pendiente en el intervalo 500-2000 ppm (Figura 10.26b). Comparando esta sensibilidad de los dispositivos a MeOH con la obtenida por ppm de humedad ( $3,74 \cdot 10^{-5} \cdot (100 \cdot \Delta C/C)$ , ver Figura 10.26c), puede observarse que son casi idénticas, lo cual está de acuerdo con la hipótesis derivada de los resultados de adsorción de vapores con QCM (Capítulo 5, Sección 4.3) de que ambas especies compiten por los mismos sitios activos del MOF.

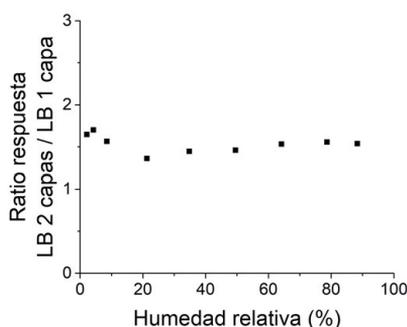


**Figura 10.26.** a) Ajuste lineal de la respuesta de sensores capacitivos basados en películas LB de 1 capa de MIL-96(Al) depositadas sobre sustratos IDE de estado sólido en condiciones óptimas y expuestos a diferentes contenidos de humedad (■). b) Estudio de la linealidad de la respuesta de los dispositivos a diferentes concentraciones de vapor de MeOH (●, ●) en el rango de 0 a 2000 ppm. Los diferentes colores corresponden a los dos intervalos lineales observados. c) Comparación de la sensibilidad de los dispositivos IDE en el rango lineal de respuesta para diferentes concentraciones de vapores de agua (■) y MeOH (●). *Inset:* Detalle del ajuste lineal para la respuesta a MeOH. Las barras de error fueron determinadas a partir de la medida de, al menos, dos muestras diferentes y, en algunos casos, no son visibles debido al tamaño de los símbolos. Las rectas continuas corresponden a los ajustes lineales. Los valores de humedad relativa están calculados a 20 °C.

A pesar de que una respuesta similar va en detrimento de la selectividad, en este caso, a partir de 500 ppm, la respuesta hacia vapor de agua aumenta mucho más rápidamente. De este modo, los resultados muestran el interés de este dispositivo para

la detección de humedad dada la alta sensibilidad y selectividad mostradas, siendo posible determinar respuestas cercanas al 90% de humedad relativa.

Asimismo, se estudió la respuesta a vapor de agua con dispositivos fabricados a partir de 2 capas LB y se comparó con los sensores basados en una monocapa LB. Como puede observarse en la **Figura 10.27**, la relación de las respuestas con ambos dispositivos alcanza un valor casi constante y cercano a 1,5, en buen acuerdo con las imágenes SEM de los IDEs formados por 2 capas LB (**Figura 10.5**), que muestran que la segunda capa no llega a depositarse de manera completa. El apilamiento de multicapas de NPs submicrónicas no es sencillo, debido a que el impacto de los defectos es muy grande. Una solución a este problema pasaría por el empleo de cajas moleculares, como los MOP, que permitirían un empaquetamiento compacto con espacios más pequeños entre las partículas en la película.

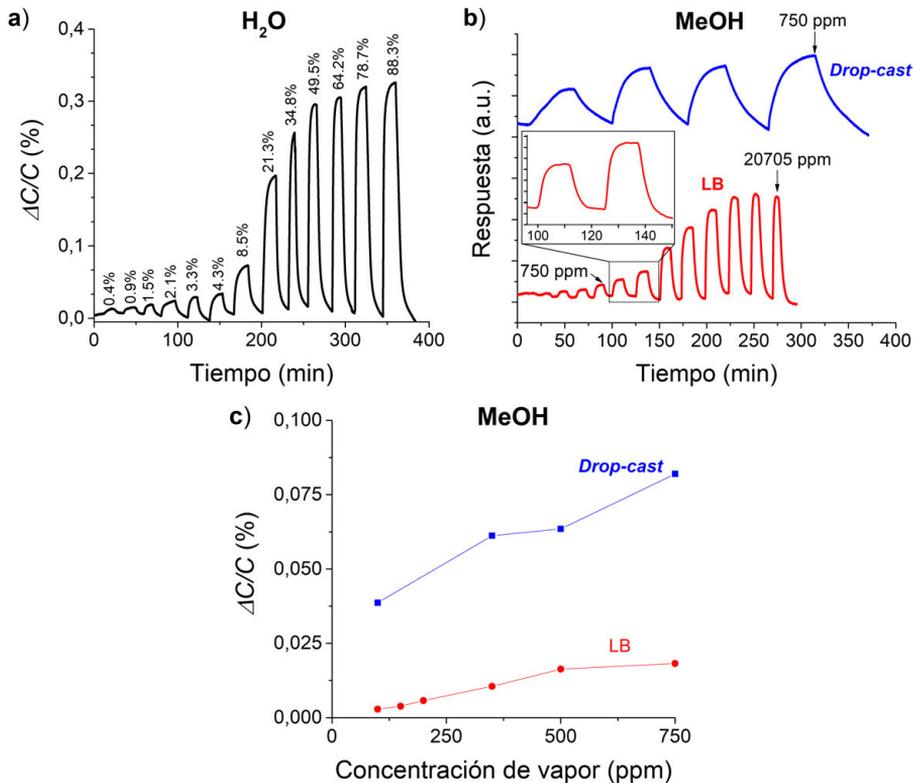


**Figura 10.27.** Relación entre la respuesta de sensores capacitivos basados en películas LB de 1 y 2 capas de MIL-96(Al) depositadas sobre sustratos IDE de estado sólido en condiciones óptimas y expuestos a diferentes contenidos de humedad (■). El cociente se expresa como la respuesta normalizada de las muestras de 2 capas LB dividida entre la de los dispositivos de 1 capa. Los valores de humedad relativa están calculados a 20 °C.

### 3.2.2. Tiempo de respuesta y recuperación

Los resultados presentados a lo largo de la sección anterior demuestran la alta respuesta capacitiva a humedad de los sensores IDE basados en películas LB de MIL-96(Al), con una elevada selectividad para este analito por encima de 5000 ppm (21,3% de humedad relativa a 20 °C). Sin embargo, otros dos parámetros de gran importancia de cara a la implementación de sensores químicos son el tiempo de respuesta y recuperación, siendo deseable una estabilización de la señal en un corto período de tiempo y una rápida regeneración hasta el valor de línea base. En el caso de dispositivos basados en películas delgadas de MOF, los principales factores que afectan a la respuesta son, como ya se ha indicado anteriormente, la difusión de las moléculas hacia el interior de los poros y la cinética de adsorción en los mismos<sup>8-9</sup>. Para las películas LB, el ordenamiento de las partículas elimina la limitación a la difusión que imponen el desorden y espesor de los depósitos fabricados mediante otras técnicas convencionales como, por ejemplo, *drop-casting* o *spin-coating*.

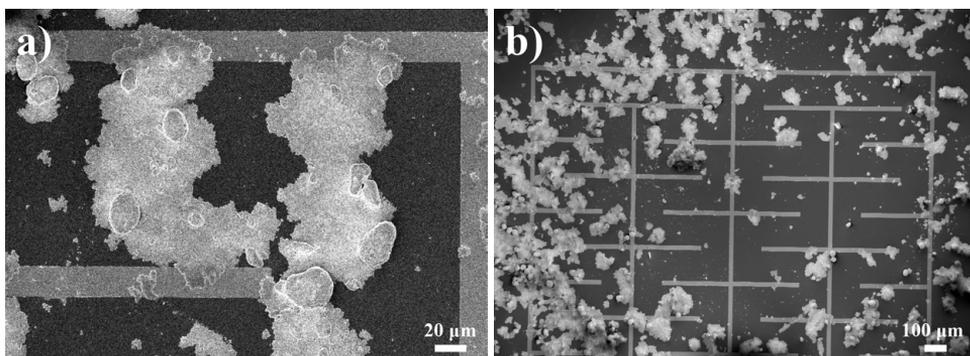
Para caracterizar el comportamiento de los sensores, se estudió no sólo el tiempo de respuesta y recuperación de las películas LB, sino también se comparó con el de dispositivos en los que la capa activa de MOF se depositó mediante *drop-cast*. En la **Figura 10.28** se muestran curvas características de respuesta a vapores de H<sub>2</sub>O y MeOH, así como la sensibilidad relativa correspondiente a cada concentración en los experimentos con MeOH.



**Figura 10.28.** a) Curva de respuesta capacitiva en función del tiempo para sensores basados en películas LB de 1 capa de MIL-96(Al) depositadas sobre sustratos IDE de estado sólido en condiciones óptimas y expuestos a diferentes contenidos de humedad (—). b) Comparación de las curvas de respuesta capacitiva (no a escala) en función del tiempo de sensores basados en películas LB de 1 capa (—) o depósitos *drop-cast* (—) de MIL-96(Al) depositados sobre sustratos IDE de estado sólido y expuestos a diferentes concentraciones de MeOH. c) Comparación de la respuesta capacitiva de los sensores basados en películas LB de 1 capa (●) o depósitos *drop-cast* (■) de MIL-96(Al) a diferentes concentraciones de MeOH.

Como puede observarse en la **Figura 10.28a,b**, el tiempo de respuesta y recuperación de los dispositivos basados en películas LB es de entre 10 y 15 minutos. Interesantemente, estos valores son muy inferiores a los obtenidos a partir de sensores basados en depósitos *drop-cast* del MOF donde, a pesar de registrarse respuestas más elevadas (**Figura 10.28c**), se alcanzan tiempos de aproximadamente 50 minutos, más de 3 veces superiores a los de los dispositivos LB. Un análisis de los depósitos *drop-cast* mediante SEM (**Figura 10.29**) muestra la presencia de grandes aglomeraciones de

material, así como un recubrimiento no uniforme del dispositivo, lo cual sugiere que el aumento en el tiempo de respuesta se debe a limitaciones en la difusión de los vapores hacia el interior de los poros, así como, probablemente, una activación menos eficiente. Esta hipótesis está en línea con los experimentos de adsorción de vapores con QCM (**Capítulo 5, Sección 4.3**), aunque en este caso se obtenía una mayor dispersión de resultados y menores capacidades de adsorción para los depósitos *drop-cast* en comparación con las muestras LB. Por otra parte, las imágenes SEM también muestran que las respuestas más altas obtenidas con los dispositivos *drop-cast* se deben a la presencia de una mayor cantidad total de material en la zona activa<sup>18</sup>.



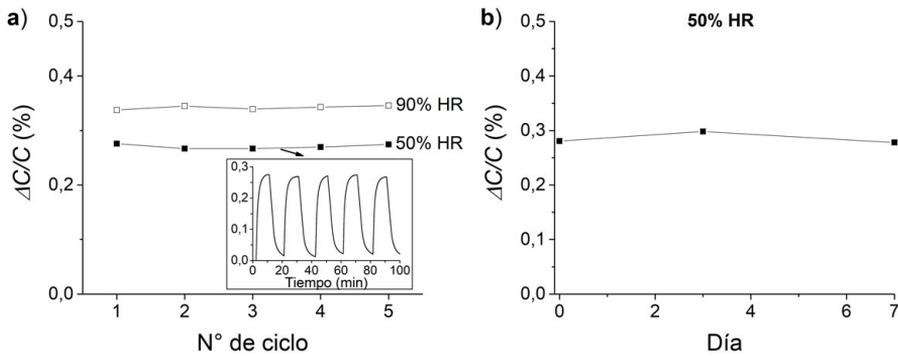
**Figura 10.29.** Imágenes SEM representativas para depósitos *drop-cast* de MIL-96(Al) sobre sustratos IDE. Las imágenes fueron obtenidas en un equipo FE-SEM Zeiss Merlin.

Todos los resultados anteriores, junto con los presentados en el **Capítulo 5, Sección 4.3** para los dispositivos basados en QCM, muestran la importancia de un recubrimiento homogéneo y ordenado para el desarrollo de sensores químicos basados en MOF y que presenten tiempos de respuesta y recuperación adecuados.

### 3.2.3. Estabilidad y reciclabilidad

Una vez analizada la sensibilidad, selectividad, rango lineal de operación y los tiempos de respuesta/recuperación, quedan por caracterizar dos factores no menos importantes: la estabilidad y regeneración o reciclabilidad de los sensores. Como ya se indicó en la introducción de este Bloque, entre las propiedades deseables para un sensor químico ideal se encuentran la estabilidad con el tiempo y que sea posible reutilizarlo durante sucesivos ciclos de operación.

Para caracterizar el comportamiento de los dispositivos basados en películas LB, se monitorizó la respuesta a sucesivos ciclos de sensado-recuperación a humedades relativas del 50 y 90% a 20 °C. Por otra parte, para estudiar la estabilidad con el paso del tiempo, también se registró la respuesta a una humedad relativa del 50% durante diferentes días. En la **Figura 10.30** se presentan los resultados obtenidos.



**Figura 10.30.** a) Respuesta capacitiva para estudios de ciclabilidad en sensores basados en películas LB de 1 capa de MIL-96(Al) depositadas sobre sustratos IDE de estado sólido en condiciones óptimas y expuestos a humedades relativas del 50 (■) y 90% (□). *Inset*: Curva de respuesta en función del tiempo correspondiente al experimento para el sensor expuesto a un 50% de humedad relativa. b) Estudio de estabilidad para un sensor basado en una película LB de 1 capa de MIL-96(Al) y expuesto a humedades relativas del 50% durante diferentes días (3 y 7 días después de la primera medida). Los valores de humedad relativa están calculados a 20 °C.

En primer lugar se estudió la ciclabilidad de los sensores a valores intermedios de humedad. Las medidas mostraron que los dispositivos pueden ser sometidos a sucesivos ciclos de sensado bajo estas condiciones, habiendo determinado a modo de ejemplo la respuesta a un valor del 50% HR a 20 °C (**Figura 10.30a**). En vista de los resultados, se exploró el comportamiento a humedades relativas cercanas a la saturación (90% HR a 20 °C), condiciones en las que los sensores muestran una estabilidad comparable y tiempos de respuesta y recuperación similares. Además, en ambos casos, es posible regenerar los sensores empleando un flujo de N<sub>2</sub> puro (a modo de ejemplo se incluye la curva de respuesta para 50% HR en el *inset* de la **Figura 10.30a**). Estos resultados están en buen acuerdo con los obtenidos para los sensores basados en QCM (**Capítulo 5, Sección 4.3**), si bien en aquel caso no pudieron alcanzarse humedades relativas superiores al 40% debido a limitaciones en el montaje experimental; y prueban que ambas plataformas permiten la fabricación de sensores reutilizables basados en películas LB.

Por otra parte, los dispositivos muestran una respuesta estable durante, al menos, 7 días a un mismo contenido de humedad (50% HR a 20 °C, **Figura 10.30b**). No se ensayó la respuesta a diferentes humedades relativas en distintos días pero se espera una estabilidad similar. Los resultados aquí recogidos están también en concordancia con los estudios de adsorción de CO<sub>2</sub> sobre los sensores QCM (**Capítulo 5, Secciones 4.1 y 4.2**), que igualmente probaron ser estables durante al menos 7 días si se almacenaban en una atmósfera con un bajo contenido de humedad (desecador). Todo ello prueba que este tipo de sensores podrían ser reutilizados a lo largo del tiempo y un estudio más en profundidad permitiría determinar su envejecimiento y cómo afectaría a la respuesta.

### 3.3. Modificación de la selectividad H<sub>2</sub>O/MeOH

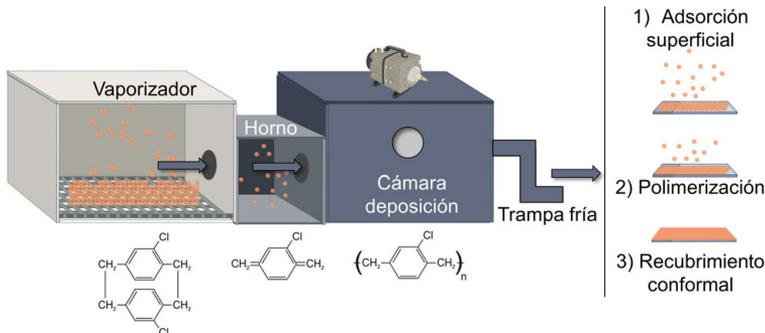
Una vez determinado que los sensores eran estables y regenerables, así como alta y moderadamente selectivos a H<sub>2</sub>O y MeOH, respectivamente, era deseable explorar algún protocolo que permitiera aumentar la selectividad hacia alguno de estos analitos, sin alterar apreciablemente la señal o el tiempo de respuesta.

Como primera y más sencilla aproximación, se llevó a cabo la deposición de una capa protectora/selectiva encima de la película LB que actuara a modo de barrera para disminuir o ralentizar la difusión de las moléculas de H<sub>2</sub>O o MeOH al interior de los poros, sin influir apreciablemente en la detección del otro analito<sup>29</sup>. Un ejemplo de compuesto ampliamente empleado con este fin es el polímero Parylene C, que ha sido empleado durante las últimas décadas como capa protectora y aislante en dispositivos médicos<sup>30-31</sup> y electrónicos<sup>32-33</sup>. Este material, cuya unidad repetitiva es 2-cloro-*p*-xilileno, fue descubierto por Szwarc en 1947<sup>34</sup> y, en 1966, Gorham *et al.* propusieron una ruta eficiente de síntesis basada en la generación de vapores diméricos del compuesto<sup>35</sup>, que posteriormente son fragmentados en monómeros por pirólisis, los cuales se depositan y polimerizan espontáneamente a temperatura ambiente y bajo vacío sobre una superficie (polimerización pirolítica).

Típicamente, estos recubrimientos tienen un espesor de varias micras<sup>36</sup>. Sin embargo, algunos estudios han demostrado que la deposición de películas con espesores por debajo de 1 μm sobre superficies irregulares (p. ej.: encima de una gota de líquido) conduce a una estructura con porosidad. En concreto, Bin-Khiem *et al.* mostraron que esta porosidad se debe a la interacción de los monómeros con la superficie irregular (en el caso de su estudio, un líquido), lo cual conduce a una modificación en el mecanismo de polimerización<sup>37</sup>. Como consecuencia, la superficie más externa de la capa de polímero, en contacto con el aire, muestra una estructura densa, mientras que la parte más próxima a la superficie presenta un entramado poroso formado por una red de islas de polímero conectadas por finos hilos.

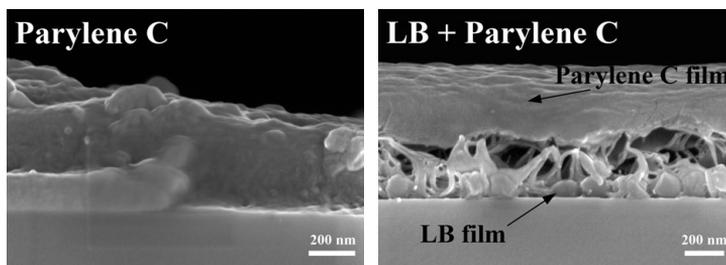
En el caso de este estudio, la superficie de los sustratos IDE también es irregular ya que está cubierta de una película continua de nanopartículas de 200 nm, que introducen una alta rugosidad. De este modo, se exploró la deposición de Parylene C directamente sobre las películas LB previamente incorporadas en los sensores. Este proceso fue llevado a cabo por investigadores del *Grupo de Sensores de KAUST* y se basó en un protocolo previamente descrito en la literatura<sup>38</sup>, empleando deposición química en fase vapor (CVD, del inglés *Chemical Vapor Deposition*). Para ello, se introducen, aproximadamente, 500 mg de cristales de la forma dimérica de 2-cloro-*p*-xilileno en la cámara precursora y se calientan a 175 °C bajo vacío para generar vapores del dímero. Estos vapores se llevan a otra cámara, a 650 °C, para permitir la rotura en su monómero. Finalmente, el monómero gas se introduce en una tercera cámara a alto vacío (10<sup>-6</sup> mbar, aproximadamente) y temperatura ambiente donde se encuentran los IDEs, ya integrados cada uno sobre una PCB para evitar manipular los

dispositivos tras la deposición, y donde el monómero se deposita y polimeriza espontáneamente en la superficie formando la película de Parylene C. En la **Figura 10.31** se muestra una ilustración que resume el proceso de deposición. A modo comparativo para la caracterización de los dispositivos, este mismo proceso se repitió sobre sustratos IDE desnudos, esto es, sin películas LB.



**Figura 10.31.** Esquema del proceso de deposición de las películas delgadas de Parylene C sobre los sustratos IDE.

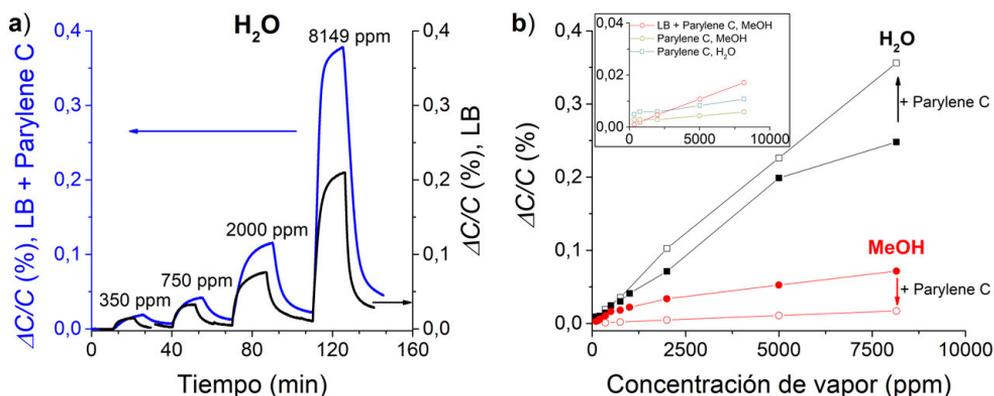
En primer lugar, se llevaron a cabo estudios SEM, para lo cual se analizaron secciones transversales de los dispositivos preparadas mediante crio-fractura (**Figura 10.32**). Estos estudios fueron realizados empleando un equipo FE-SEM Zeiss Merlin.



**Figura 10.32.** Imagen SEM representativa para sustratos IDE sobre los que se ha depositado una capa delgada (espesor aproximado 250-300 nm) del polímero Parylene C mediante CVD sobre una película LB de MIL-96(Al) transferida en condiciones óptimas. A efectos comparativos, se incluye también una imagen de un IDE sobre el que se deposita únicamente la capa de Parylene C en las mismas condiciones. Ambas imágenes corresponden a secciones transversales de los sustratos. Imágenes reproducidas de Andrés *et al.*<sup>39</sup>

Las imágenes SEM muestran la deposición de capas delgadas densas de 250-300 nm de Parylene C sobre los sustratos IDE (**Figura 10.32, izquierda**). Tal y como se esperaba, los recubrimientos depositados directamente sobre las películas LB mostraron la estructura porosa situada en la parte más cercana al sustrato (**Figura 10.32, derecha**). Ello lleva también a que, en los estudios de SEM, al preparar el corte transversal del sustrato, la parte superior de la película de Parylene C aparezca levantada respecto a la superficie, al contrario de la capa densa depositada directamente sobre los IDE desnudos.

Una vez caracterizada la estructura de los depósitos de Parylene C sobre los sensores IDE, se determinó su respuesta a vapores de H<sub>2</sub>O y MeOH, escogiendo para ello cuatro concentraciones distintas en el rango de 0 a 8500 ppm. Se estudiaron tanto sistemas IDE + Parylene C como IDE + LB + Parylene C, para analizar si el polímero por sí solo contribuye a la adsorción de alguno de los analitos. Como puede observarse en la **Figura 10.33b**, la deposición de la película delgada de Parylene C sobre los dispositivos LB lleva a un aumento en la selectividad hacia H<sub>2</sub>O, con un incremento en la respuesta de aproximadamente un 50%, mientras que la respuesta a MeOH se ve mermada en cerca de un 75%. Además, como se muestra en la curva de respuesta frente al tiempo (**Figura 10.33a**), esta mejora en la selectividad hacia H<sub>2</sub>O únicamente lleva a un aumento en el tiempo de respuesta y recuperación de sólo 5 minutos. Por otra parte, los estudios realizados sobre los dispositivos IDE incorporando solamente Parylene C mostraron una respuesta casi nula, lo cual prueba que el efecto observado se debe a la estructura porosa formada y no a una adsorción preferencial de uno de los analitos en el polímero.

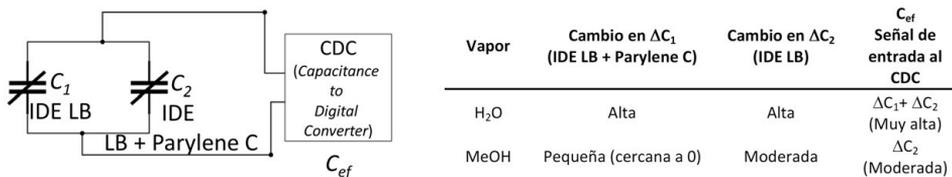


**Figura 10.33.** a) Curva de respuesta capacitiva a vapor de H<sub>2</sub>O en función del tiempo para sensores basados en películas LB de 1 capa de MIL-96(Al) preparadas sobre sustratos IDE sobre las que se ha depositado una capa del polímero Parylene C mediante CVD (←). A efectos comparativos, se incluyen las curva de respuesta de un dispositivo basado en una película LB de 1 capa del MOF (—) y se indican las concentraciones de vapor correspondientes a cada paso. La respuesta correspondiente a cada concentración se ha desplazado en el eje X para hacer coincidir el punto de inicio de cada etapa y comparar los tiempos de respuesta. b) Comparación del cambio en la respuesta capacitiva de sensores basados en películas LB de 1 capa hacia vapores de H<sub>2</sub>O y MeOH antes (H<sub>2</sub>O ■, MeOH ●) y después (H<sub>2</sub>O □, MeOH ○) de la deposición de la capa de Parylene C. *Inset*: Detalle de la respuesta despreciable a vapores de H<sub>2</sub>O (□) y MeOH (○) de sensores IDE sobre los que se deposita únicamente la capa de Parylene C. A modo comparativo, se incluye la pequeña respuesta a vapores de MeOH de los dispositivos LB + Parylene C (○).

En vista de los resultados obtenidos, una de las hipótesis es que la capa de Parylene C actúa a modo de red porosa, con un efecto de tamizado en función del tamaño (los diámetros cinéticos son de 2,6 y 3,6 Å para H<sub>2</sub>O y MeOH, respectivamente); o bien simplemente por una mayor/menor afinidad por cada analito. Por otra parte, también es posible que la capa de polímero ayude a preconcentrar las

moléculas de H<sub>2</sub>O en el interior o cercanías de las partículas de MOF y ello explicaría el aumento del 50% observado en la respuesta. Para dilucidar el mecanismo real sería necesario realizar un estudio más en profundidad, cuyos resultados permitirían generalizar la aplicación de esta aproximación a la mejora en la selectividad de este tipo de sensores.

Finalmente, el éxito en la aproximación de incluir la capa selectiva de Parylene C permite plantear de manera preliminar un sistema que haría posible la detección selectiva de humedad o MeOH, basada en la implementación de un *array* de dos sensores empleando un sistema lógico (**Figura 10.34**). De este modo, el sistema estaría formado por un IDE con una película LB de MOF (con una señal  $C_1$ ) y otro IDE con la película LB de MOF y Parylene C (con una señal  $C_2$ ) conectados a un conversor tipo CDC (del inglés, *Capacitance to Digital Converter*), que recibe la señal de capacitancia efectiva de los dos sensores ( $C_{ef} = C_1 + C_2$ ). En función del cambio relativo de ambos IDE, el sistema podría discriminar entre los dos analitos. En el caso de la presencia de humedad en el ambiente, ya se ha mostrado que la respuesta de los dispositivos LB y LB + Parylene C es alta, por lo que la capacitancia resultante sería igual a la suma de ambas señales ( $C_{ef} = C_1 + C_2$ ). Por otra parte, en el caso de la presencia de MeOH, la señal del sensor LB sería moderada mientras que la del dispositivo LB + Parylene C sería muy baja y prácticamente nula, por lo que la capacitancia resultante sería aproximadamente la del sensor LB ( $C_{ef} \approx C_2$ ). De este modo, definiendo los valores referencia para  $C_1$  y  $C_2$ , sería posible detectar simultáneamente MeOH y humedad.



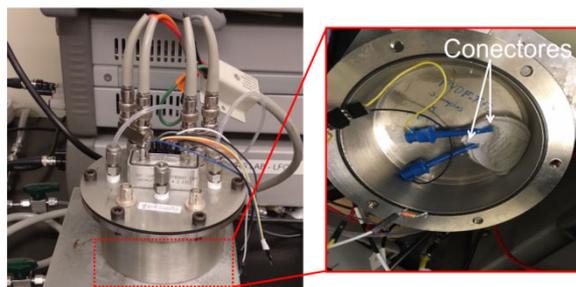
**Figura 10.34.** Diagrama lógico propuesto para la detección simultánea de vapores de H<sub>2</sub>O y MeOH empleando los sensores IDE de estado sólido basados en películas LB de 1 capa de MIL-96(AI).

#### 4. Estudio de las propiedades del sistema sensor textil + MIL-96(AI)

Una vez caracterizados los depósitos LB sobre los sensores textiles (**Sección 2.2** de este capítulo), el siguiente paso consistía en analizar el comportamiento de estos dispositivos para la detección de diferentes gases y vapores orgánicos, llevando a cabo estudios similares a los descritos para los sensores de estado sólido en la sección anterior.

Para la caracterización de las propiedades de sensado de estos dispositivos, se empleó el mismo montaje experimental que para los sensores de estado sólido (ver

Capítulo 2, Sección 5.2 y Omran *et al.*<sup>14</sup>, Sapsanis *et al.*<sup>26</sup>). Para realizar la conexión eléctrica de los sensores textiles, fue necesario emplear conectores tipo cocodrilo en los dos electrodos de contacto (*pads*), como puede observarse en la **Figura 10.35**. Asimismo, el tejido se colocó en posición extendida y sin el soporte de PMMA en todos los experimentos, para eliminar así la posible influencia de los pliegues en la respuesta. Todos los experimentos de sensado descritos a lo largo de esta Sección fueron realizados por investigadores del *Grupo de Sensores de KAUST*.



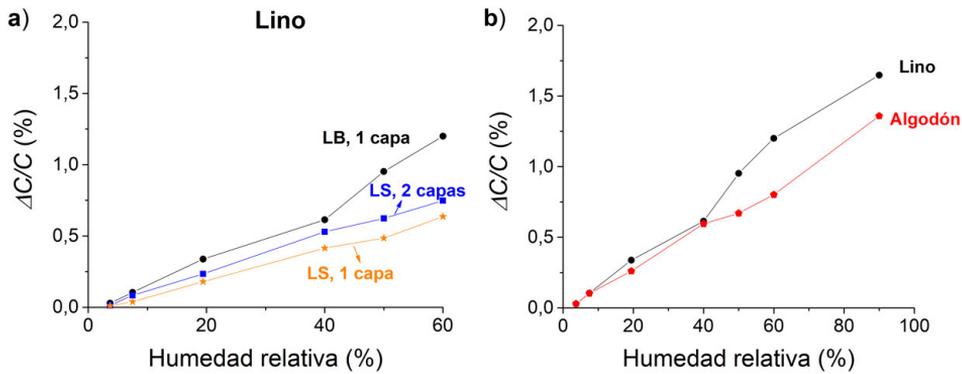
**Figura 10.35.** Fotografía de la celda de medida mostrando un detalle del interior de la parte inferior, en el cual se coloca el sensor textil y se conecta al sistema mediante dos conectores tipo cocodrilo.

#### **4.1. Sensibilidad y selectividad a vapores orgánicos y de agua**

Los tejidos elegidos para fabricar los sensores fueron lino y algodón (**Sección 2.2.3** de este capítulo). Antes de realizar los estudios de selectividad, se caracterizó el comportamiento de dispositivos basados en películas LB depositadas sobre ambos tipos de tejido, para comprobar posibles diferencias en la respuesta ya que, como ya se mostró en la **Figura 10.22**, el recubrimiento sobre lino era más homogéneo y completo. Por otra parte, también se caracterizaron dispositivos basados en 1 y 2 capas LS y se compararon con los depósitos LB, para determinar el tipo de transferencia que conduce a mejores valores. Estos estudios se llevaron a cabo empleando vapores de H<sub>2</sub>O dada la alta respuesta obtenida previamente con este MOF sobre los sensores de estado sólido tipo IDE y QCM. Los resultados se muestran en la **Figura 10.36**.

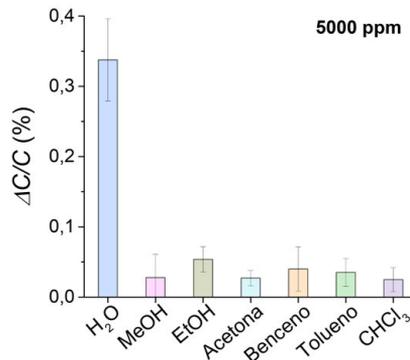
En relación al método de transferencia, puede observarse que los depósitos LB de 1 capa ofrecen una mayor sensibilidad para vapor de H<sub>2</sub>O que las películas LS, tanto de 1 como de 2 capas (**Figura 10.36a**). Además, la transferencia LB conduce a una automatización más sencilla del proceso de transferencia y permite preparar de manera sencilla depósitos sobre más de un sensor de manera simultánea, por lo que se eligió este tipo de transferencia para el resto de estudios. Por otra parte, los sensores fabricados sobre lino condujeron a respuestas ligeramente superiores a aquellos preparados empleando algodón como tejido (**Figura 10.36b**), por lo que se escogió este material para el resto de pruebas. Cabe señalar también que se estudiaron dispositivos blanco basados en los tejidos sin película LB, sin llegar a observarse señal,

incluso a altos contenidos de humedad, ya que la señal se encontraba por debajo de la resolución del equipo (1 fF), de manera que el tejido por sí solo no muestra respuesta o apenas contribuye a ella.



**Figura 10.36.** a) Curva de respuesta capacitiva para dispositivos basados en películas LB de 1 capa (●) y LS de 1 (★) y 2 (■) capas de MIL-96(Al) depositadas a 30 mN/m en sensores textiles tipo IDE fabricados sobre lino y expuestos a diferentes contenidos de humedad relativa. b) Comparación de la respuesta capacitiva para dispositivos basados en películas LB de 1 capa depositadas en sensores textiles tipo IDE fabricados sobre lino (●) y algodón (◆) y expuestos a diferentes contenidos de humedad relativa. Los valores de humedad relativa están calculados a 20 °C.

Una vez determinadas las condiciones experimentales óptimas para la fabricación de los sensores textiles, se llevaron a cabo los estudios de selectividad a diferentes vapores. Para ello, se registró la respuesta de los dispositivos expuestos a 5000 ppm de cada analito (**Figura 10.37**).



**Figura 10.37.** Diagrama de barras mostrando la respuesta de dispositivos capacitivos basados en películas LB de 1 capa de MIL-96(Al) depositadas a 30 mN/m en sensores textiles tipo IDE fabricados sobre lino y expuestos a diferentes vapores orgánicos (MeOH, EtOH, acetona, benceno, tolueno y  $\text{CHCl}_3$ ) y humedad. En todos los casos, la concentración de analito en el interior de la celda se fijó a 5000 ppm. Las barras de error fueron determinadas a partir de la medida de, al menos, dos muestras diferentes. Los valores de humedad relativa están calculados a 20 °C.

Estos experimentos mostraron que los sensores textiles basados en películas LB de MIL-96(Al) son altamente selectivos a  $\text{H}_2\text{O}$ , sin necesidad de depositar ninguna capa selectiva encima de la película LB, como ocurría en los dispositivos IDE de

estado sólido (**Sección 3.3** de este capítulo). Por otra parte, la sensibilidad hacia H<sub>2</sub>O a 5000 ppm es muy superior a la de aquéllos ( $0,34 \cdot (100 \cdot \Delta C/C)$  para los sensores textiles y  $0,19 \cdot (100 \cdot \Delta C/C)$  para los IDE de estado sólido). Estos valores de sensibilidad son comparables a la de otros sensores reportados en la literatura, como se mostrará en la **Tabla 10.4** de la **Sección 5** de este capítulo, con la ventaja de presentar además una selectividad muy superior a la de otros dispositivos.

En vista de los resultados obtenidos, se quiso caracterizar más a fondo la aplicación de estos dispositivos como sensores de humedad. Estos estudios se describen a lo largo de la siguiente sección.

#### **4.2. Propiedades de sensado de vapores de H<sub>2</sub>O**

Los ambientes extremadamente húmedos tienen efectos adversos sobre la salud y se asocian a diferentes dolencias y enfermedades<sup>40</sup>. Los sensores de humedad son ampliamente utilizados en diferentes entornos de nuestra vida cotidiana como, por ejemplo, sistemas domóticos en edificios inteligentes, centros sanitarios e industrias<sup>41</sup>. A este respecto, diferentes tipos de plataformas han sido empleadas para la fabricación de estos sensores como, por ejemplo, plataformas de estado sólido<sup>42-43</sup> o dispositivos flexibles<sup>44-46</sup>, pero el mercado de sensores textiles es un campo emergente del que se espera cree la cuarta revolución industrial en unos años con una cuota de mercado de cerca de 125 billones de dólares<sup>47</sup>. Estos permiten extender la practicidad de la ropa cotidiana incorporando diferentes funcionalidades como, por ejemplo, detección de señales fisiológicas o almacenamiento de energía<sup>48-50</sup>.

Así, resulta de interés estudiar la aplicabilidad de este tipo de dispositivos como sensores textiles, extendiendo la alta sensibilidad de la detección capacitiva a la flexibilidad y facilidad de incorporación en forma de tejidos inteligentes<sup>51</sup>.

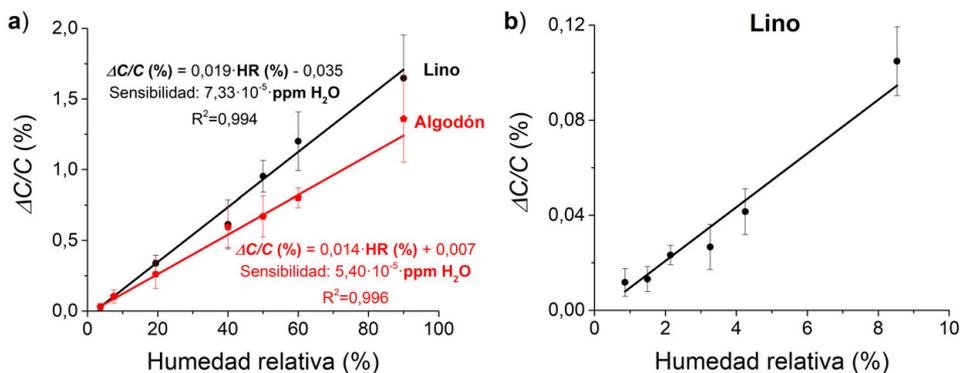
##### **4.2.1. Sensibilidad**

Como ya se ha indicado en la **Sección 3.2.1** de este capítulo, la sensibilidad y rango de respuesta lineal de un sensor son dos parámetros relevantes para su implementación. Con el fin de caracterizar ambos parámetros, se estudió la respuesta de los sensores a diferentes contenidos de humedad en el rango de 0 a 90% HR. Asimismo, con vistas a cuantificar la sensibilidad de los dispositivos fabricados sobre tejido de algodón, estos mismos experimentos también se llevaron a cabo en dichos dispositivos.

Como puede observarse en la **Figura 10.38a**, los sensores textiles fabricados sobre lino muestran una sensibilidad aproximadamente un 35% superior a los basados en algodón ( $0,019 \cdot (100 \cdot \Delta C/C)$  y  $0,014 \cdot (100 \cdot \Delta C/C)$ , respectivamente). Los límites de

detección fueron determinados como 0,71% y 0,96% HR para lino y algodón, respectivamente. A modo de ejemplo, se muestra también la respuesta de los sensores basados en lino en el rango de bajas humedades relativas (**Figura 10.38b**). A diferencia de los sensores de estado sólido, el rango lineal abarca todo el intervalo de humedades relativas a temperatura ambiente, sin mostrar saturación, lo que muestra el interés de estos dispositivos. Por otra parte, la sensibilidad obtenida con los sensores textiles basados en tejido de lino es aproximadamente 2 veces superior a la de los IDE sobre Si/SiO<sub>2</sub> ( $0,0088 \cdot (100 \cdot \Delta C/C)$ ), a pesar de que el recubrimiento es comparativamente peor.

Una posible explicación a este fenómeno sería la contribución sinérgica del tejido y película LB de MOF, ayudando el tejido a preconcentrar la humedad dada la alta afinidad que muestra el lino por la misma. Este tipo de tejidos puede llegar a captar valores superiores al 15% de su peso en humedad<sup>52-54</sup>. Aunque el mecanismo involucrado es complejo, algunos autores indican que las moléculas de agua pueden adsorberse superficialmente en las fibras gracias a la formación de puentes de hidrógeno con los constituyentes celulósicos<sup>55</sup>, además de en huecos generados en la estructura.



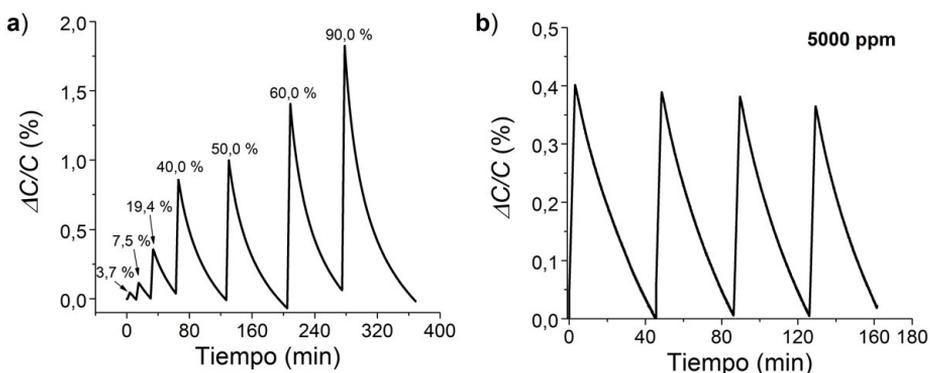
**Figura 10.38.** a) Ajuste lineal de la respuesta de dispositivos capacitivos basados en películas LB de 1 capa de MIL-96(Al) depositadas a 30 mN/m en sensores textiles tipo IDE fabricados sobre lino (●) y algodón (◆) y expuestos a diferentes contenidos de humedad relativa. b) Detalle de la respuesta a humedad de los dispositivos fabricados sobre lino en el rango de bajas humedades relativas (0 a 9% HR). Las barras de error fueron determinadas a partir de la medida de, al menos, dos muestras diferentes y, en algunos casos, no son visibles debido al tamaño de los símbolos. Los valores de humedad relativa están calculados a 20 °C.

De este modo, los resultados muestran que los sensores son altamente selectivos a humedad y las sensibilidades obtenidas son comparables a las reportadas para otros sensores textiles reportados en la literatura. Asimismo, cabe destacar que muchos de estos estudios carecen de valores de selectividad para sensores de humedad, lo cual pone en valor la generalización del empleo de la técnica LB para la preparación de este tipo de sensores. En la **Sección 5** de este capítulo se presentará una comparación detallada de los sensores textiles con otros estudios de la literatura y diferentes plataformas como, por ejemplo, los sensores de estado sólido IDE y QCM.

#### 4.2.2. Estabilidad y reciclabilidad. Tiempo de respuesta y recuperación

Este tipo de sensores tienen como última finalidad su implantación en prendas inteligentes con diferentes aplicaciones, entre ellas la monitorización de parámetros ambientales en el lugar de trabajo. Por ello, en este caso, la estabilidad con el tiempo y la reusabilidad de los dispositivos es de vital importancia. Por otra parte, los tiempos de respuesta y recuperación son también parámetros importantes ya que idealmente los sensores operarían o bien en continuo o se requerirían rápidas respuestas para hacer diferentes sondeos a lo largo del tiempo.

Para caracterizar la respuesta, se analizó la evolución de la señal capacitiva con el tiempo. Sin embargo, los primeros experimentos iniciales con este tipo de sensores mostraron tiempos de respuesta largos, probablemente debido al menor grado de recubrimiento obtenido en comparación con los sensores de estado sólido. De este modo, se optó por llevar a cabo todos los estudios a partir de la señal obtenida con un tiempo de respuesta de 180 segundos y analizar el tiempo de recuperación para volver a la señal de línea base. En la **Figura 10.39a** se muestra una curva de respuesta a humedad para los sensores fabricados sobre lino. Puede observarse que el tiempo de recuperación aumenta al incrementarse el contenido de humedad relativa, desde aproximadamente 30 minutos para un 19,4% HR hasta los 90 minutos para un 90% HR, lo cual parece razonable si se considera la hipótesis de que el tejido participa en la preconcentración de moléculas de H<sub>2</sub>O en la película de MOF. Al aumentar la humedad retenida en el tejido, es necesario un mayor “tiempo de secado” con la corriente de nitrógeno para retornar a la situación inicial.

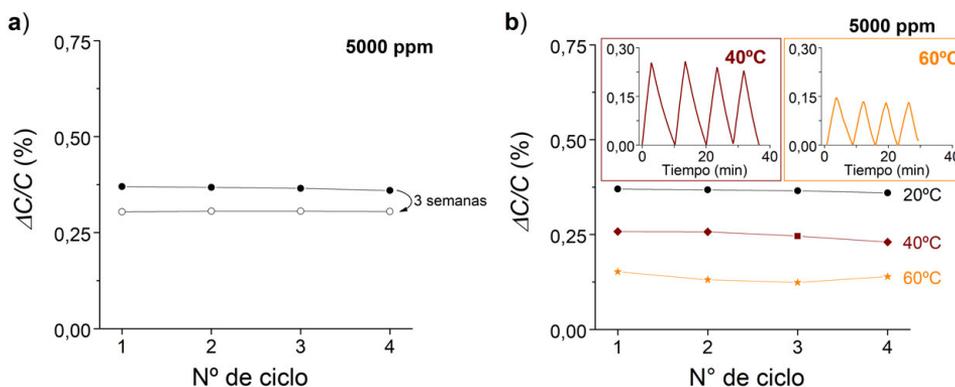


**Figura 10.39.** a) Curva de respuesta capacitiva en función del tiempo para dispositivos capacitivos basados en películas LB de 1 capa de MIL-96(Al) depositadas a 30 mN/m en sensores textiles tipo IDE fabricados sobre lino y expuestos a diferentes contenidos de humedad. b) Respuesta capacitiva para estudios de ciclabilidad con un contenido de vapor de H<sub>2</sub>O de 5000 ppm (aproximadamente 21% HR a 20 °C). Los valores de humedad relativa están calculados a 20 °C.

Por otra parte, los estudios de reciclabilidad se llevaron a cabo sometiendo a los sensores a sucesivos ciclos de sensado-purga con un contenido de humedad relativa de aproximadamente 21% a temperatura ambiente (5000 ppm). Puede observarse que los dispositivos recuperan la señal tras cada etapa de sensado y el tiempo de respuesta

se mantiene constante y acorde al valor de humedad analizado (**Figura 10.39b**). La pequeña deriva observada se debe a pequeñas fluctuaciones de temperatura.

Para caracterizar la estabilidad con el tiempo de los sensores textiles, se analizó la respuesta capacitiva para un contenido de vapor de H<sub>2</sub>O de 5000 ppm tras tres semanas de almacenamiento en un ambiente controlado (deseccador). Como se muestra en la **Figura 10.40a**, hay una pequeña disminución de la señal de, aproximadamente, un 15%, lo cual puede achacarse a los efectos de envejecimiento observados en las pruebas con sensores tipo QCM (**Capítulo 5, Sección 4.2**). Estudios futuros pretenden analizar cuál es la señal mínima alcanzada debido a este efecto en este tipo de dispositivos. Por otra parte, resulta también de interés analizar el comportamiento de los sensores con la temperatura de operación ya que ésta depende del entorno de trabajo. A este fin, se realizaron estudios de reciclabilidad a 5000 ppm de vapor de H<sub>2</sub>O a 40 y 60 °C (**Figura 10.40b**), obteniéndose también una respuesta estable con el número de ciclos. Por otra parte, al analizar las curvas de respuesta capacitiva en función del tiempo, puede observarse que los tiempos de recuperación son más cortos y disminuyen al aumentar la temperatura, lo cual puede razonarse por el efecto que ésta tiene en la adsorción y desorción, de manera general, en los materiales porosos. El aumento en la agitación térmica conduce a una disminución en la capacidad adsorción y contribuye a una más eficiente desorción por el aumento en la presión de vapor del analito adsorbido.



**Figura 10.40.** a) Estudio de estabilidad en dispositivos capacitivos basados en películas LB de 1 capa de MIL-96(Al) depositadas a 30 mN/m en sensores textiles tipo IDE fabricados sobre lino y expuestos a un contenido de vapor de H<sub>2</sub>O de 5000 ppm (aproximadamente 21% HR a 20 °C), tras su preparación (●) y 3 semanas después (○). b) Respuesta capacitiva para estudios de ciclabilidad a 20 (●), 40 (◆) y 60 °C (★) con un contenido de vapor de H<sub>2</sub>O de 5000 ppm. *Inset:* Curvas de respuesta capacitiva en función del tiempo para los estudios de ciclabilidad realizados a 40 (—) y 60 °C (—). Los valores de respuesta se expresan como %  $\Delta C/C$ . Los valores de humedad relativa están calculados a 20 °C.

En conclusión, los resultados obtenidos en estos experimentos demuestran la estabilidad y reusabilidad de los sensores textiles basados en películas LB de MIL-96(Al).

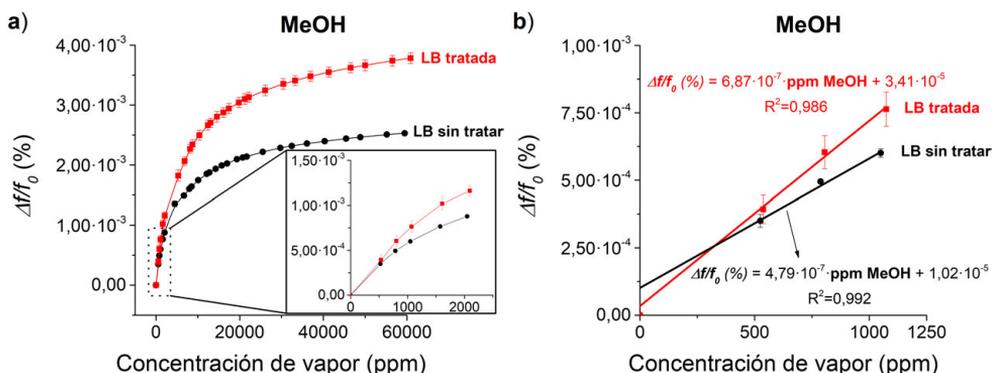
## **5. Comparación de los sensores capacitivos y los sensores gravimétricos QCM**

En esta sección se analizará la sensibilidad de los sensores basados en QCM y se comparará con la descrita a lo largo de este capítulo para los IDE de estado sólido y sensores textiles. Este tipo de comparativa es útil de cara a analizar el coste relativo de cada plataforma y la facilidad de implementación y uso en relación al rendimiento obtenido<sup>56-57</sup>. Por otra parte, se compararán también las características de todos estos dispositivos con diferentes sensores comerciales y textiles inteligentes reportados en la literatura.

La respuesta para los sensores QCM se expresará de manera análoga a la descrita para los dispositivos tipo IDE,  $\% \Delta f/f_0$ , donde  $f_0$  corresponde al valor de línea base de frecuencia de resonancia antes del inicio del experimento y  $\Delta f = f_2 - f_0$ , donde  $f_2$  es la frecuencia de resonancia del sensor una vez se ha introducido el vapor a la cámara. Asimismo, los datos que se incluyen aquí, se presentaron en el **Capítulo 5, Sección 4.3.2** y **4.3.3** en forma de adsorción por masa de MOF, a través de la ecuación de Sauerbrey. Aquí se reproducen como cambio de frecuencia relativo para facilitar la lectura y comparación con los resultados de los dispositivos capacitivos.

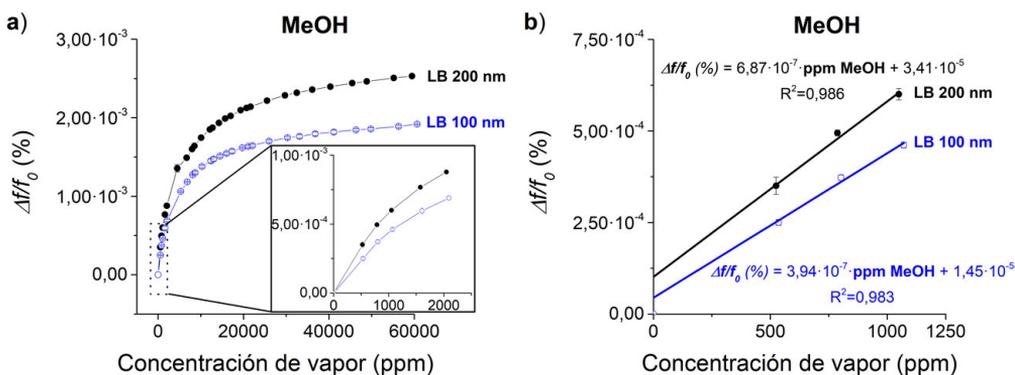
En relación a los sensores QCM, en primer lugar, se comparó la sensibilidad de los dispositivos basados en películas LB de NPs de 200 nm sin tratar y tras el tratamiento de inmersión durante 12 h en H<sub>2</sub>O descrito en el **Capítulo 5, Sección 4.1**. Como puede observarse en la **Figura 10.41a**, la sensibilidad de los dispositivos para vapores de MeOH es similar hasta concentraciones de aproximadamente 500 ppm, valor a partir del cual los dispositivos tratados conducen a una mayor respuesta relativa, aproximadamente un 50% superior a la de las películas sin tratar.

Por otra parte, el rango lineal de respuesta, en ambos casos, abarca hasta aproximadamente 1000 ppm (**Figura 10.41b**), con una sensibilidad de un 40% superior en este intervalo para los sensores tratados. Todos estos resultados están de acuerdo con una mejora en el proceso previo de activación cuando las películas LB se someten al pretratamiento de inmersión o estabilidad en la superficie del H<sub>2</sub>O, como se discutió en el **Capítulo 5, Sección 4.1**.



**Figura 10.41.** a) Curva de variación de frecuencia normalizada para sensores basados en películas LB de 1 capa de NPs de 200 nm preparadas en condiciones óptimas sobre discos QCM sin tratar (●) y sumergidos durante 12 horas en H<sub>2</sub>O (■), expuestos a diferentes concentraciones de MeOH. *Inset:* Detalle de la respuesta normalizada en el rango de bajas concentraciones. b) Ajuste lineal de la respuesta a vapores de MeOH de los sensores basados en películas LB de 1 capa sobre discos QCM sin tratar (—) y sumergidos durante 12 horas en H<sub>2</sub>O (—) expuestos a diferentes concentraciones de MeOH. Las barras de error fueron determinadas a partir de la medida de, al menos, dos muestras diferentes y, en algunos casos, no son visibles debido al tamaño de los símbolos. Los experimentos fueron llevados a cabo a 25 °C.

Asimismo, resulta de interés también caracterizar las posibles diferencias en el comportamiento de los dispositivos QCM al disminuir el tamaño de partícula del MOF. Para ello, se analizó de igual modo la respuesta de los dispositivos basados en películas LB a vapores de MeOH hasta, aproximadamente, 60000 ppm (Figura 10.42).

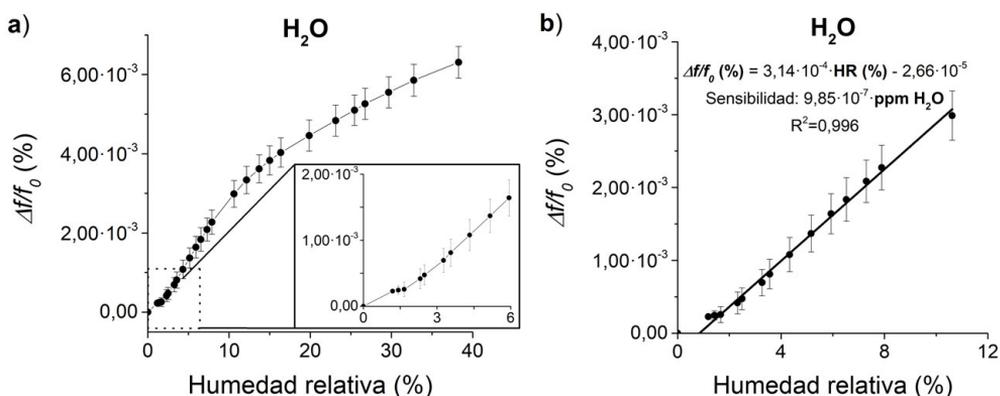


**Figura 10.42.** a) Curva de variación de frecuencia normalizada para sensores basados en películas LB de 1 capa fabricadas a partir de partículas de MIL-96(Al) de 100 (○) y 200 nm (●) depositadas en condiciones óptimas sobre discos QCM y expuestas a diferentes concentraciones de MeOH. *Inset:* Detalle de la respuesta normalizada en el rango de bajas concentraciones. b) Ajuste lineal de la respuesta a vapores de MeOH de los sensores basados en películas LB de 1 capa de partículas de MIL-96(Al) de 100 (—) y 200 nm (—). Las barras de error fueron determinadas a partir de la medida de, al menos, dos muestras diferentes y, en algunos casos, no son visibles debido al tamaño de los símbolos. Los experimentos fueron llevados a cabo a 25 °C.

Como puede observarse en la Figura 10.42a, la respuesta relativa de los dispositivos basados en partículas de 100 nm es, aproximadamente, un 30% inferior a

la de las partículas de 200 nm en todo el rango de concentraciones estudiado. Por otra parte, la sensibilidad en el rango de respuesta lineal es de en torno a un 70% superior para las películas LB de partículas de 200 nm. Para interpretar los resultados hay que tener en cuenta que este tipo de sensores gravimétricos permiten relacionar el cambio de frecuencia de resonancia con la masa por unidad de área depositada, siendo posible aplicar la aproximación de Sauerbrey en este tipo de películas delgadas y ordenadas<sup>58</sup>. Como ya se mostró en el **Capítulo 5, Sección 4.3.2 (Figura 5.62)**, la adsorción de las películas LB de 100 y 200 nm es prácticamente idéntica, de acuerdo a las muy similares capacidades de adsorción de ambos tamaños de partícula. De este modo, analizando la masa de MOF depositada sobre los sensores en cada caso (promedios de 4,15 y 5,37  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  para las películas LB de 100 y 200 nm, respectivamente), puede observarse que la respuesta 30% superior para los depósitos de 200 nm en los sensores QCM se debe a la presencia de una mayor cantidad de MOF de acuerdo a dicha proporción. A pesar de que esta diferencia puede hacer parecer menos atractivos los depósitos más delgados, hay que tener en cuenta que estos tamaños son todavía bastante grandes para películas ensambladas mediante LB, y que la ventaja de disminuir notoriamente el tamaño, a la vez que se mantiene una buena monodispersidad, es la posibilidad de preparar depósitos con más de una capa, como en el caso de los MOP<sup>13</sup>, lo cual podría conducir a un gran aumento en la sensibilidad.

También se analizó la respuesta de los sensores QCM a humedad. En este caso, debido a las limitaciones del montaje experimental, el rango de estudio fue más corto que en el caso de los IDEs, alcanzado humedades relativas de en torno al 40%. En la **Figura 10.43** se muestran las curvas de respuesta capacitiva en función de la concentración y el intervalo de respuesta lineal.



**Figura 10.43.** a) Curva de variación de frecuencia normalizada para sensores basados en películas LB de 1 capa fabricadas a partir de partículas de MIL-96(Al) de 200 nm depositadas en condiciones óptimas sobre discos QCM y expuestas a diferentes contenidos de humedad. *Inset*: Detalle de la respuesta normalizada en el rango de bajas concentraciones. b) Ajuste lineal de la respuesta a humedad de los sensores. Las barras de error fueron determinadas a partir de la medida de, al menos, dos muestras diferentes y, en algunos casos, no son visibles debido al tamaño de los símbolos. Los experimentos fueron llevados a cabo a 25 °C y los valores de humedad relativa están también calculados a la misma temperatura.

Debido al menor rango experimental de concentraciones estudiado, la **Figura 10.43a** da la impresión de que la señal no llega a saturar pero hay que tener en cuenta que el punto de concentración más alta analizado corresponde a aproximadamente 12000 ppm, punto en el cual tampoco se alcanzaba la saturación en el caso de MeOH (**Figura 10.42a**). A pesar de ello, la respuesta relativa es de en torno a 2,4 veces superior a la de MeOH, en buen acuerdo con la relación de capacidades de adsorción de vapores de agua y metanol de los depósitos LB determinada en el **Capítulo 5, Sección 4.3**, que era de, aproximadamente, 2,3. Por otra parte, en este caso el rango lineal abarca hasta valores cerca de 3390 ppm de vapor de H<sub>2</sub>O (humedad relativa cercana al 11% a 25 °C), siendo por tanto más amplio que el intervalo observado para MeOH. Asimismo, la sensibilidad es aproximadamente un 44% superior a la observada para metanol, lo cual se puede explicar por la mayor afinidad del MOF hacia las moléculas de H<sub>2</sub>O<sup>12</sup>, que se hace especialmente patente en la zona de presiones relativas bajas, correspondiente al llenado de las paredes de los microporos. Todos estos resultados obtenidos con los sensores gravimétricos QCM se resumen en la **Tabla 10.2** a efectos comparativos.

**Tabla 10.2.** Comparación de la selectividad, rango de respuesta lineal y sensibilidad de los sensores empleados en esta Tesis, basados en IDEs de estado sólido o sobre textiles (método de respuesta capacitivo) y QCM (respuesta gravimétrica). La sensibilidad se expresa por cambio relativo en la señal (frecuencia o capacitancia) por cada ppm de analito.

Dispositivo	Selectividad	H <sub>2</sub> O		MeOH	
		Rango lineal (ppm)	Sensibilidad (100·ΔC/C ó 100·Δf/f <sub>0</sub> )	Rango lineal (ppm)	Sensibilidad (100·ΔC/C ó 100·Δf/f <sub>0</sub> )
IDE, estado sólido	H <sub>2</sub> O	0-5000	3,74·10 <sup>-5</sup>	0-500	3,32·10 <sup>-5</sup>
	MeOH	(0-20% HR)			
IDE, sensor textil (lino)	H <sub>2</sub> O	0-24000	7,33·10 <sup>-5</sup>	-	-
		(0-90% HR)			
QCM	H <sub>2</sub> O	0-3390	9,85·10 <sup>-7</sup>	0-1000	6,87·10 <sup>-7</sup>
	MeOH	(0-10% HR)			

Resulta práctico también comparar las sensibilidades obtenidas con los tres tipos de sensores estudiados en el marco de esta Tesis Doctoral. Varios estudios en la literatura han mostrado el rendimiento superior de los dispositivos capacitivos basados en electrodos interdigitados frente a sensores gravimétricos como la microbalanza de cristal de cuarzo<sup>18,59</sup>. Como puede observarse en la **Tabla 10.2**, en este caso los sensores IDE muestran una sensibilidad de entre 1 y 2 órdenes de magnitud superior y un rango lineal más amplio que el de los dispositivos QCM, abarcando prácticamente todo el rango de humedad relativa a temperatura ambiente en el caso de los sensores textiles. La principal ventaja de los sensores de microbalanza de cristal de cuarzo es su

disponibilidad comercial y facilidad de fabricación, ya que no requieren de todas las etapas litográficas necesarias para la fabricación de los dispositivos IDE de estado sólido. Por otra parte, los sensores textiles capacitivos comparten con la QCM la fácil disponibilidad y fabricación sencilla. De este modo, el empleo de una u otra plataforma depende del rango de sensibilidad requerido, así como de la capacidad de adsorción del depósito de material activo.

Finalmente, se han comparado las características de los sensores IDE de estado sólido con diferentes sensores comerciales (**Tabla 10.3**) y de los sensores textiles con otros dispositivos reportados en la literatura (**Tabla 10.4**). Estos resultados muestran que los sensores IDE de estado sólido pueden ser competitivos para el sensado de MeOH y H<sub>2</sub>O, aunque en este último caso sería necesaria una mayor respuesta. La principal ventaja de los sensores IDE es su bajo coste, que alcanza 1 dólar aproximadamente por sustrato<sup>18</sup>. Para analizar la relación rendimiento/coste sería necesario un estudio de ciclabilidad en mayor profundidad, para comprobar si hay algún tipo de degradación en la señal tras largos tiempos de funcionamiento. En relación a los sensores textiles, la sensibilidad obtenida es comparable a la de otros dispositivos y la principal ventaja es una alta selectividad hacia humedad en presencia de diferentes VOC, que es una de las principales interferencias en este tipo de sensores.

**Tabla 10.3.** Comparación de los sensores IDE de estado sólido basados en películas LB de NPs de 200 nm de MIL-96(Al) con diferentes sensores comerciales para la detección de vapores de MeOH y H<sub>2</sub>O.

Sensor	Tiempo de respuesta	Temperatura de operación (°C)	Interferencias	Consumo energético	Ref.
Sensor electroquímico de MeOH (3M™)	~ 140 s ( <i>T90</i> )	-20 a 50	No estudiado	0,75 – 1,2 W	(60)
Sensor de MeOH (Farnell™)	~ 100 s ( <i>T90</i> )	-20 a 60	VOCs	600 mW	(61)
Sensor de MeOH (Solida Biotech™)	250 s	No estudiado	No estudiado	No reportado	(62)
<b>IDE MIL-96(Al) LB (2 capas)</b>	<b>210 s (<i>T90</i>) MeOH 2000 ppm</b>	<b>Temperatura ambiente</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>No reportado</b>	<b>Este trabajo</b>
Sensor de humedad (Honeywell™)	~ 10 s ( <i>T90</i> )	-40 a 125	No estudiado	~ 1,5 mW	(63)
Sensor de humedad (Sensirion™)	~ 8 s ( <i>T63</i> )	No estudiado	No estudiado	8,6 μW	(64)
Sensor de humedad (Renesas™)	~ 8s ( <i>T90</i> )	-40 a 125	No estudiado	~ 0,12 mW	(65)
Sensor de humedad (TE™)	~ 10 s ( <i>T63</i> )	-40 a 125	No estudiado	2,7 μW	(66)
Sensor de humedad (Silicon labs™)	~ 18 s ( <i>T63</i> )	-40 a 125	No estudiado	0,54 mW	(67)
<b>IDE MIL-96(Al) LB (2 capas)</b>	<b>105 s (<i>T90</i>) 50% HR</b>	<b>Temperatura ambiente</b>	<b>Altamente selectivo</b>	<b>No reportado</b>	<b>Este trabajo</b>

Nota: Los valores *T* indican el porcentaje de respuesta obtenido al tiempo indicado. A modo de ejemplo, un tiempo de respuesta de 10 s *T90* indica que en 10 segundos se obtiene una respuesta del 90% respecto a la señal total.

**Tabla 10.4.** Comparación de los sensores textiles tipo IDE basados en películas LB de NPs de 200 nm de MIL-96(Al) con diferentes sensores textiles reportados en la literatura.

Plataforma	Transducción	Material activo	Rango (% HR)	Sensibilidad (por % HR)	Selectividad	Tipo de respuesta	Ref.
Estado sólido	IDE (Capacitivo)	GO + ZnO	15-95	$50 \cdot (100 \cdot \Delta C/C)$	NR	No lineal	(68)
Estado sólido	IDE (Capacitivo)	T-SOF-1 <sup>69</sup>	5-95	$1,5 \cdot (100 \cdot \Delta C/C)$	Buena	No lineal	(42)
Estado sólido	MIM (Capacitivo)	TiO <sub>2</sub> + Polímero	10-90	$0,3 \cdot (100 \cdot \Delta C/C)$	NR	Lineal	(70)
Estado sólido	MEMS (Capacitivo)	Poliimida	30-80	$0,051 \cdot (100 \cdot \Delta C/C)$	NR	No lineal	(71)
Estado sólido	Resistiva	M-Xene	30-100	$3,3 \cdot (100 \cdot \Delta C/C)$	Mala	No lineal	(72)
Estado sólido	IDE (Capacitivo)	MIL-96(Al) MOF + Parlyene-C	0.4-90	$0,008 \cdot (100 \cdot \Delta C/C)$	Buena	Lineal	(73)
Estado sólido	<i>Parallel Plate</i> (Capacitivo)	SIM	10-90	--	Buena	No lineal	(74)
Membrana	Resistiva	NFC	11-95	$0,33 \cdot (100 \cdot \Delta R/R)$	Mala	Lineal	(75)
Membrana	<i>Parallel Plate</i> (Capacitivo)	Graphene + PVDF	40-100	$0,07 \cdot (100 \cdot \Delta R/R)$	NR	No lineal	(76)
Papel	IDE (Capacitivo)	Papel	40-100	$3,5 \cdot (100 \cdot \Delta C/C)$	NR	No lineal	(77)
Fibras	Resistiva	SWCNT + PVA	60-100	$1,3 \cdot (100 \cdot \Delta R/R)$	NR	No lineal	(78)
Película delgada	Resistiva	NFC/CNT	11-95	$0,78 \cdot (100 \cdot \Delta I/I)$	NR	Lineal	(79)
Textil	Resistiva	MWCNTs/Algodón	55-95	----	NR	No lineal	(80)
Textil	Impedancia	Nafion	50-95	$-1,05 \cdot (100 \cdot \Delta Z/Z)$	NR	Lineal	(81)
<b>Textil</b>	<b>IDE (Capacitivo)</b>	<b>MIL-96(Al) MOF</b>	<b>0,71-90</b>	<b>0,02 · (100 · ΔC/C)</b>	<b>Buena</b>	<b>Lineal</b>	<b>Este trabajo</b>

**Términos:** IDE: electrodos interdigitados; GO: óxido de grafeno; MIM: diodo metal-aislante-metal; MEMS: sistema microelectromecánico; *Parallel Plate*: condensador de placas planas paralelas; SIM: materiales supramoleculares iónicos; NFC: composite de nanofibras; PVDF: poli(vinilideno fluoruro); SWCNT: nanotubos de carbono de pared simple; PVA: poli(vinil alcohol); MWCNTs: nanotubos de carbono de pared múltiple; CNT: nanotubos de carbono; NR: no reportado.

## 6. Resumen y conclusiones

En este capítulo se presenta la fabricación y caracterización de sensores capacitivos basados en electrodos interdigitados y que incorporan películas delgadas de diferentes MOF y MOP depositadas mediante la técnica LB. A pesar de la rugosidad superficial de los sustratos introducida por los electros, se consiguieron recubrimientos homogéneos de gran calidad sobre sensores de estado sólido empleando el MOF MIL-96(Al) y el MOP HRhMOP-(diz)<sub>12</sub>. De igual modo, se explora por primera vez la deposición satisfactoria de películas LB de MOF sobre sensores textiles, lo que abre las puertas al empleo de otros sustratos flexibles.

Se ha realizado un completo estudio de las propiedades de sensado de diferentes vapores orgánicos y gases empleando los dispositivos textiles y de estado sólido con películas LB de MIL-96(Al). En ambos casos, se obtienen altas selectividades hacia vapores de agua y metanol con el empleo de una única monocapa LB. El ordenamiento muestra un alto impacto en los tiempos de respuesta, con una disminución considerable respecto a depósitos más espesos desordenados (*drop-cast*). En los dispositivos de estado sólido, la respuesta a agua puede ser mejorada por la incorporación de una capa selectiva porosa delgada de un polímero, que ayuda a preconcentrar las moléculas de agua en las proximidades del MOF. En el caso de los sensores textiles, la selectividad hacia humedad se ve mejorada por una probable participación del tejido (algodón o lino), también con una función de preconcentración de la humedad dada su alta hidrofiliidad.

Finalmente, se comparan los dispositivos capacitivos con sensores de microbalanza de cristal de cuarzo, con una sensibilidad superior en el primer caso, en buen acuerdo con resultados previos de la literatura. Todos estos resultados demuestran la aplicabilidad de la técnica LB para la fabricación de películas delgadas ordenadas, siendo necesarias muy pequeñas cantidades de material y con una mejora considerable a la difusión en comparación con otro tipo de depósitos delgados desordenados.

## 7. Referencias

- (1) Kreno, L. E.; Leong, K.; Farha, O. K.; Allendorf, M.; Van Duyne, R. P.; Hupp, J. T., Metal–Organic Framework Materials as Chemical Sensors. *Chemical Reviews* **2012**, *112* (2), 1105-1125.
- (2) Ulman, A., Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chemical Reviews* **1996**, *96* (4), 1533-1554.
- (3) Ariga, K.; Yamauchi, Y.; Mori, T.; Hill, J. P., 25th Anniversary Article: What Can Be Done with the Langmuir-Blodgett Method? Recent Developments and Its Critical Role in Materials Science. *Advanced Materials* **2013**, *25* (45), 6477-6512.
- (4) Smith, M. K.; Mirica, K. A., Self-Organized Frameworks on Textiles (SOFT): Conductive Fabrics for Simultaneous Sensing, Capture, and Filtration of Gases. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (46), 16759-16767.
- (5) López-Maya, E.; Montoro, C.; Rodríguez-Albelo, L. M.; Aznar Cervantes, S. D.; Lozano-Pérez, A. A.; Cenís, J. L.; Barea, E.; Navarro, J. A. R., Textile/Metal–Organic-Framework Composites as Self-detoxifying Filters for Chemical-warfare Agents. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54* (23), 6790-6794.
- (6) Li, G.-P.; Cao, F.; Zhang, K.; Hou, L.; Gao, R.-C.; Zhang, W.-Y.; Wang, Y.-Y., Design of Anti-UV Radiation Textiles with Self-Assembled Metal–Organic Framework Coating. *Advanced Materials Interfaces* **2020**, *7* (1), 1901525.
- (7) Neufeld, M. J.; Harding, J. L.; Reynolds, M. M., Immobilization of Metal–Organic Framework Copper(II) Benzene-1,3,5-tricarboxylate (CuBTC) onto Cotton Fabric as a Nitric Oxide Release Catalyst. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7* (48), 26742-26750.
- (8) Bradshaw, D.; Garai, A.; Huo, J., Metal–Organic Framework Growth at Functional Interfaces: Thin Films and Composites for Diverse Applications. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (6), 2344-2381.
- (9) Bétard, A.; Fischer, R. A., Metal–Organic Framework Thin Films: From Fundamentals to Applications. *Chemical Reviews* **2012**, *112* (2), 1055-1083.
- (10) Benzaqui, M.; Pillai, R. S.; Sabetghadam, A.; Benoit, V.; Normand, P.; Marrot, J.; Menguy, N.; Montero, D.; Shepard, W.; Tissot, A.; Martineau-Corcós, C.; Sicard, C.; Mihaylov, M.; Carn, F.; Beurroies, I.; Llewellyn, P. L.; De Weireld, G.; Hadjiivanov, K.; Gascon, J.; Kapteijn, F.; Maurin, G.; Steunou, N.; Serre, C., Revisiting the Aluminum Trimesate-Based Mof (MIL-96): From Structure Determination to the Processing of Mixed Matrix Membranes for CO<sub>2</sub> Capture. *Chemistry of Materials* **2017**, *29* (24), 10326-10338.
- (11) Loiseau, T.; Lecroq, L.; Volkringer, C.; Marrot, J.; Férey, G.; Haeuvas, M.; Taulelle, F.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Latroche, M., MIL-96, a Porous Aluminum Trimesate 3D Structure Constructed from a Hexagonal Network of 18-Membered Rings and Mu<sub>3</sub>-Oxo-Centered Trinuclear Units. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (31), 10223-10230.
- (12) Benoit, V.; Chanut, N.; Pillai, R. S.; Benzaqui, M.; Beurroies, I.; Devautour-Vinot, S.; Serre, C.; Steunou, N.; Maurin, G.; Llewellyn, P. L., A Promising Metal–Organic Framework (MOF), MIL-96(Al), for CO<sub>2</sub> Separation under Humid Conditions. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6* (5), 2081-2090.
- (13) Andrés, M. A.; Carné-Sánchez, A.; Sánchez-Laínez, J.; Roubeau, O.; Coronas, J.; Maspoch, D.; Gascón, I., Ultrathin Films of Porous Metal–Organic Polyhedra for Gas Separation. *Chemistry – A European Journal* **2020**, *26* (1), 143-147.
- (14) Omran, H.; Salama, K. N. In *Design and Fabrication of Capacitive Interdigitated Electrodes for Smart Gas Sensors*, 2015 IEEE 3rd International Conference on Smart Instrumentation, Measurement and Applications (ICSIMA), 24-25 Nov. 2015; 2015; pp 1-4.

- (15) Andrés, M. A.; Benzaqui, M.; Serre, C.; Steunou, N.; Gascón, I., Fabrication of Ultrathin MIL-96(Al) Films and Study of CO<sub>2</sub> Adsorption/Desorption Processes Using Quartz Crystal Microbalance. *Journal of Colloid and Interface Science* **2018**, *519*, 88-96.
- (16) Benito, J.; Sorribas, S.; Lucas, I.; Coronas, J.; Gascon, I., Langmuir–Blodgett Films of the Metal–Organic Framework MIL-101(Cr): Preparation, Characterization, and CO<sub>2</sub> Adsorption Study Using a QCM-Based Setup. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8* (25), 16486-16492.
- (17) Benito, J.; Fenero, M.; Sorribas, S.; Zornoza, B.; Msayib, K. J.; McKeown, N. B.; Téllez, C.; Coronas, J.; Gascón, I., Fabrication of Ultrathin Films Containing the Metal Organic Framework Fe-MIL-88B-NH<sub>2</sub> by the Langmuir–Blodgett Technique. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2015**, *470*, 161-170.
- (18) Chappanda, K. N.; Tchalala, M. R.; Shekhah, O.; Surya, S. G.; Eddaoudi, M.; Salama, K. N., A Comparative Study of Interdigitated Electrode and Quartz Crystal Microbalance Transduction Techniques for Metal–Organic Framework–Based Acetone Sensors. *Sensors* **2018**, *18* (11), 3898.
- (19) Igreja, R.; Dias, C. J., Analytical Evaluation of the Interdigital Electrodes Capacitance for a Multi-Layered Structure. *Sensors and Actuators A: Physical* **2004**, *112* (2), 291-301.
- (20) Benito, J.; Vidal, J.; Sánchez-Laínez, J.; Zornoza, B.; Téllez, C.; Martín, S.; Msayib, K. J.; Comesaña-Gándara, B.; McKeown, N. B.; Coronas, J.; Gascón, I., The Fabrication of Ultrathin Films and Their Gas Separation Performance from Polymers of Intrinsic Microporosity with Two-Dimensional (2D) and Three-Dimensional (3D) Chain Conformations. *Journal of Colloid and Interface Science* **2019**, *536*, 474-482.
- (21) Benito, J.; Sánchez-Laínez, J.; Zornoza, B.; Martín, S.; Carta, M.; Malpass-Evans, R.; Téllez, C.; McKeown, N. B.; Coronas, J.; Gascón, I., Ultrathin Composite Polymeric Membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separation with Minimum Thickness and High CO<sub>2</sub> Permeance. *ChemSusChem* **2017**, *10* (20), 4014-4017.
- (22) Oweyung, R. E.; Panzer, M. J.; Sonkusale, S. R., Colorimetric Gas Sensing Washable Threads for Smart Textiles. *Scientific Reports* **2019**, *9* (1), 5607.
- (23) Rauf, S.; Andrés, M. A.; Gascón, I.; Roubeau, O.; Eddaoudi, M.; Salama, K. N., *Manuscript in preparation*.
- (24) Chapman, S. D., The Cotton Industry in the Industrial Revolution. In *The Industrial Revolution a Compendium*, Springer: 1987; pp 1-64.
- (25) Heinke, L.; Gu, Z.; Wöll, C., The Surface Barrier Phenomenon at the Loading of Metal-Organic Frameworks. *Nature Communications* **2014**, *5* (1), 4562.
- (26) Sapsanis, C.; Omran, H.; Chernikova, V.; Shekhah, O.; Belmabkhout, Y.; Buttner, U.; Eddaoudi, M.; Salama, K. N., Insights on Capacitive Interdigitated Electrodes Coated with MOF Thin Films: Humidity and VOCs Sensing as a Case Study. *Sensors* **2015**, *15* (8), 18153-18166.
- (27) Hersee, S.; Ballingall, J., The Operation of Metalorganic Bubblers at Reduced Pressure. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **1990**, *8* (2), 800-804.
- (28) Haynes, W. M., *Crc Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press: 2016.
- (29) Sachdeva, S.; Koper, S. J. H.; Sabetghadam, A.; Soccol, D.; Gravesteyn, D. J.; Kapteijn, F.; Sudhölter, E. J. R.; Gascon, J.; de Smet, L. C. P. M., Gas Phase Sensing of Alcohols by Metal Organic Framework–Polymer Composite Materials. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9* (29), 24926-24935.
- (30) Schmidt, E. M.; McIntosh, J. S.; Bak, M. J., Long-Term Implants of Parylene-C Coated Microelectrodes. *Medical and Biological Engineering and Computing* **1988**, *26* (1), 96-101.
- (31) Tan, C. P.; Craighead, H. G., Surface Engineering and Patterning Using Parylene for Biological Applications. *Materials* **2010**, *3* (3), 1803-1832.

- (32) Loeb, G. E.; Peck, R. A.; Martyniuk, J., Toward the Ultimate Metal Microelectrode. *Journal of Neuroscience Methods* **1995**, *63* (1), 175-183.
- (33) Marszalek, T.; Gazicki-Lipman, M.; Ulanski, J., Parylene C as a Versatile Dielectric Material for Organic Field-Effect Transistors. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2017**, *8*, 1532-1545.
- (34) Szwarc, M., Some Remarks on the CH<sub>2</sub>[Graphic Omitted]CH<sub>2</sub> Molecule. *Discussions of the Faraday Society* **1947**, *2* (0), 46-49.
- (35) Gorham, W. F., A New, General Synthetic Method for the Preparation of Linear Poly-p-xylylenes. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1966**, *4* (12), 3027-3039.
- (36) Jarboui, A.; Cauwe, M.; Vermeiren, F.; Verplancke, R.; Khemakhem, H.; Vanfleteren, J.; Op de Beeck, M. In *Parylene C for Hermetic and Flexible Encapsulation of Interconnects and Electronic Components*, 4th Flexible and Stretchable Electronics conference 2013, 2013.
- (37) Binh-Khiem, N.; Matsumoto, K.; Shimoyama, I., Tensile Film Stress of Parylene Deposited on Liquid. *Langmuir* **2010**, *26* (24), 18771-18775.
- (38) Surya, S. G.; Samji, S. K.; Dhamini, P.; Ganne, B. P.; Sonar, P.; Rao, V. R., A Spectroscopy and Microscopy Study of Parylene-C OFETs for Explosive Sensing. *IEEE Sensors Journal* **2018**, *18* (4), 1364-1372.
- (39) Andrés, M. A.; Vijjapu, M. T.; Surya, S. G.; Shekhah, O.; Salama, K. N.; Serre, C.; Eddaoudi, M.; Roubeau, O.; Gascón, I., Methanol and Humidity Capacitive Sensors Based on Thin Films of MOF Nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**.
- (40) Davis, R. E.; McGregor, G. R.; Enfield, K. B., Humidity: A Review and Primer on Atmospheric Moisture and Human Health. *Environmental Research* **2016**, *144*, 106-116.
- (41) Park, S. Y.; Kim, Y. H.; Lee, S. Y.; Sohn, W.; Lee, J. E.; Kim, D. H.; Shim, Y.-S.; Kwon, K. C.; Choi, K. S.; Yoo, H. J.; Suh, J. M.; Ko, M.; Lee, J.-H.; Lee, M. J.; Kim, S. Y.; Lee, M. H.; Jang, H. W., Highly Selective and Sensitive Chemoresistive Humidity Sensors Based on rGO/MoS<sub>2</sub> Van Der Waals Composites. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6* (12), 5016-5024.
- (42) Chappanda, K. N.; Chaix, A.; Surya, S. G.; Moosa, B. A.; Khashab, N. M.; Salama, K. N., Trianglamine Hydrochloride Crystals for a Highly Sensitive and Selective Humidity Sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2019**, *294*, 40-47.
- (43) Li, N.; Jiang, Y.; Zhou, C.; Xiao, Y.; Meng, B.; Wang, Z.; Huang, D.; Xing, C.; Peng, Z., High-Performance Humidity Sensor Based on Urchin-like Composite of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> Mxene-Derived TiO<sub>2</sub> Nanowires. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11* (41), 38116-38125.
- (44) Wu, J.; Sun, Y.-M.; Wu, Z.; Li, X.; Wang, N.; Tao, K.; Wang, G. P., Carbon Nanocoil-Based Fast-Response and Flexible Humidity Sensor for Multifunctional Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11* (4), 4242-4251.
- (45) Guo, H.; Lan, C.; Zhou, Z.; Sun, P.; Wei, D.; Li, C., Transparent, Flexible, and Stretchable WS<sub>2</sub> Based Humidity Sensors for Electronic Skin. *Nanoscale* **2017**, *9* (19), 6246-6253.
- (46) Wang, Y.; Zhang, L.; Zhou, J.; Lu, A., Flexible and Transparent Cellulose-based Ionic Film as a Humidity Sensor. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, *12* (6), 7631-7638.
- (47) Report: Smart Textiles Are Fashion's Fourth Industrial Revolution. . <https://risnews.com/report-smart-textiles-are-fashions-fourth-industrial-revolution> (Fecha de acceso: 03/06/2020).
- (48) Ma, L.; Wu, R.; Patil, A.; Zhu, S.; Meng, Z.; Meng, H.; Hou, C.; Zhang, Y.; Liu, Q.; Yu, R.; Wang, J.; Lin, N.; Liu, X. Y., Full-Textile Wireless Flexible Humidity Sensor for Human Physiological Monitoring. *Advanced Functional Materials* **2019**, *29* (43), 1904549.
- (49) Wu, J.; Wang, Z.; Liu, W.; Wang, L.; Xu, F., Bioinspired Superelastic Electroconductive Fiber for Wearable Electronics. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11* (47), 44735-44741.
- (50) Jia, T.; Wang, Y.; Dou, Y.; Li, Y.; Jung de Andrade, M.; Wang, R.; Fang, S.; Li, J.; Yu, Z.; Qiao, R.; Liu, Z.; Cheng, Y.; Su, Y.; Minary-Jolandan, M.; Baughman, R. H.; Qian, D.; Liu, Z.,

- Moisture Sensitive Smart Yarns and Textiles from Self-Balanced Silk Fiber Muscles. *Advanced Functional Materials* **2019**, *29* (18), 1808241.
- (51) Stoppa, M.; Chiolerio, A., Wearable Electronics and Smart Textiles: A Critical Review. *Sensors* **2014**, *14* (7), 11957-11992.
- (52) Rowen, J. W.; Blaine, R. L., Sorption of Nitrogen and Water Vapor on Textile Fibers. *Industrial & Engineering Chemistry* **1947**, *39* (12), 1659-1663.
- (53) Ceylan, Ö.; Van Landuyt, L.; Meulewaeter, F.; De Clerck, K., Moisture Sorption in Developing Cotton Fibers. *Cellulose* **2012**, *19* (5), 1517-1526.
- (54) Xie, Y.; Hill, C. A. S.; Jalaludin, Z.; Sun, D., The Water Vapour Sorption Behaviour of Three Celluloses: Analysis Using Parallel Exponential Kinetics and Interpretation Using the Kelvin-Voigt Viscoelastic Model. *Cellulose* **2011**, *18* (3), 517-530.
- (55) Okubayashi, S.; Griesser, U. J.; Bechtold, T., A Kinetic Study of Moisture Sorption and Desorption on Lyocell Fibers. *Carbohydrate Polymers* **2004**, *58* (3), 293-299.
- (56) Jian, R.; Tsai, C.; Sung, L.; Lu, C. In *Vapor Sensing Mechanism Studies for Monolayer Protected Gold Nano-Clusters on Qcm and Chemiresistor Transducers*, SENSORS, 2011 IEEE, 28-31 Oct. 2011; 2011; pp 732-735.
- (57) Tchalala, M. R.; Belmabkhout, Y.; Adil, K.; Chappanda, K. N.; Cadiou, A.; Bhatt, P. M.; Salama, K. N.; Eddaoudi, M., Concurrent Sensing of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O from Air Using Ultramicroporous Fluorinated Metal-Organic Frameworks: Effect of Transduction Mechanism on the Sensing Performance. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11* (1), 1706-1712.
- (58) Sauerbrey, G., Verwendung Von Schwingquarzen Zur Wägung Dünner Schichten Und Zur Mikrowägung. *Zeitschrift für Physik* **1959**, *155* (2), 206-222.
- (59) Chappanda, K. N.; Shekhah, O.; Yassine, O.; Patole, S. P.; Eddaoudi, M.; Salama, K. N., The Quest for Highly Sensitive QCM Humidity Sensors: The Coating of CNT/MOF Composite Sensing Films as Case Study. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2018**, *257*, 609-619.
- (60) Sensor Electroquímico De Metanol (3M™). [https://teledynegasandflamedetection.com/sites/files/product-specs/GF-00239E-EN\\_DM-700\\_4pBroLetter.pdf](https://teledynegasandflamedetection.com/sites/files/product-specs/GF-00239E-EN_DM-700_4pBroLetter.pdf) (Fecha de acceso: 13/12/2019).
- (61) Sensor de Metanol (Farnell™). <http://www.farnell.com/datasheets/18834.pdf> (Fecha de acceso: 13/12/2019).
- (62) Sensor de Metanol (Solida Biotech™). <https://solidabiotech.com/product/alcohol-analyser/> (Fecha de acceso: 13/12/2019).
- (63) Sensor de Humedad (Honeywell™). <https://sensing.honeywell.com/hih8000-datasheet-009075-7-en.pdf> (Fecha de acceso: 13/12/2019).
- (64) Sensor de Humedad (Sensirion™). [https://www.sensirion.com/fileadmin/user\\_upload/customers/sensirion/Dokumente/0\\_Datasheets/Humidity/Sensirion\\_Humidity\\_Sensors\\_SHTW2\\_Datasheet.pdf](https://www.sensirion.com/fileadmin/user_upload/customers/sensirion/Dokumente/0_Datasheets/Humidity/Sensirion_Humidity_Sensors_SHTW2_Datasheet.pdf) (Fecha de acceso: 13/12/2019).
- (65) Sensor de Humedad (Renesas™). <https://www.idt.com/us/en/document/dst/hs300x-datasheet> (Fecha de acceso: 13/12/2019).
- (66) Sensor de Humedad (TE™). [https://www.te.com/commerce/DocumentDelivery/DDEController?Action=showdoc&DocId=Data+Sheet%7FHPC202\\_5%7FA4%7Fpdf%7FEnglish%7FENG\\_DS\\_HPC202\\_5\\_A4.pdf%7FCAT-HSC0002](https://www.te.com/commerce/DocumentDelivery/DDEController?Action=showdoc&DocId=Data+Sheet%7FHPC202_5%7FA4%7Fpdf%7FEnglish%7FENG_DS_HPC202_5_A4.pdf%7FCAT-HSC0002) (Fecha de acceso: 13/12/2019).
- (67) Sensor de Humedad (Silicon Labs™). <https://www.silabs.com/documents/public/datasheets/Si7006-A20.pdf> (Fecha de acceso: 13/12/2019).
- (68) Li, X.; Chen, X.; Chen, X.; Ding, X.; Zhao, X., High-Sensitive Humidity Sensor Based on Graphene Oxide with Evenly Dispersed Multiwalled Carbon Nanotubes. *Materials Chemistry and Physics* **2018**, *207*, 135-140.

- (69) Chaix, A.; Mouchaham, G.; Shkurenko, A.; Hoang, P.; Moosa, B.; Bhatt, P. M.; Adil, K.; Salama, K. N.; Eddaoudi, M.; Khashab, N. M., Trianglamine-Based Supramolecular Organic Framework with Permanent Intrinsic Porosity and Tunable Selectivity. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140* (44), 14571-14575.
- (70) Liu, M.-Q.; Wang, C.; Kim, N.-Y., High-Sensitivity and Low-Hysteresis Porous Mimtype Capacitive Humidity Sensor Using Functional Polymer Mixed with TiO<sub>2</sub> Microparticles. *Sensors* **2017**, *17* (2), 284.
- (71) Chen, S.; Chung, V. P. J.; Yao, D.; Fang, W. In *Vertically Integrated CMOS-MEMS Capacitive Humidity Sensor and a Resistive Temperature Detector for Environment Application*, 2017 19th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS), 18-22 June 2017; 2017; pp 1453-1454.
- (72) Yang, Z.; Liu, A.; Wang, C.; Liu, F.; He, J.; Li, S.; Wang, J.; You, R.; Yan, X.; Sun, P.; Duan, Y.; Lu, G., Improvement of Gas and Humidity Sensing Properties of Organ-Like Mxene by Alkaline Treatment. *ACS Sensors* **2019**, *4* (5), 1261-1269.
- (73) Andrés, M. A.; Vijjapu, M. T.; Surya, S. G.; Shekhah, O.; Salama, K. N.; Serre, C.; Eddaoudi, M.; Roubeau, O.; Gascón, I., Methanol and Humidity Capacitive Sensors Based on Thin Films of MOF Nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, *12* (3), 4155-4162.
- (74) Yan, H.; Zhang, L.; Yu, P.; Mao, L., Sensitive and Fast Humidity Sensor Based on a Redox Conducting Supramolecular Ionic Material for Respiration Monitoring. *Analytical Chemistry* **2017**, *89* (1), 996-1001.
- (75) Huang, X.; Li, B.; Wang, L.; Lai, X.; Xue, H.; Gao, J., Superhydrophilic, Underwater Superoleophobic, and Highly Stretchable Humidity and Chemical Vapor Sensors for Human Breath Detection. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11* (27), 24533-24543.
- (76) Hernández-Rivera, D.; Rodríguez-Roldán, G.; Mora-Martínez, R.; Suaste-Gómez, E., A Capacitive Humidity Sensor Based on an Electrospun PVDF/Graphene Membrane. *Sensors* **2017**, *17* (5), 1009.
- (77) Gaspar, C.; Olkkonen, J.; Passoja, S.; Smolander, M., Paper as Active Layer in Inkjet-Printed Capacitive Humidity Sensors. *Sensors* **2017**, *17* (7), 1464.
- (78) Zhou, G.; Byun, J.-H.; Oh, Y.; Jung, B.-M.; Cha, H.-J.; Seong, D.-G.; Um, M.-K.; Hyun, S.; Chou, T.-W., Highly Sensitive Wearable Textile-Based Humidity Sensor Made of High-Strength, Single-Walled Carbon Nanotube/Poly(vinyl alcohol) Filaments. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9* (5), 4788-4797.
- (79) Zhu, P.; Liu, Y.; Fang, Z.; Kuang, Y.; Zhang, Y.; Peng, C.; Chen, G., Flexible and Highly Sensitive Humidity Sensor Based on Cellulose Nanofibers and Carbon Nanotube Composite Film. *Langmuir* **2019**, *35* (14), 4834-4842.
- (80) Rosace, G.; Trovato, V.; Colleoni, C.; Caldara, M.; Re, V.; Brucale, M.; Piperopoulos, E.; Mastronardo, E.; Milone, C.; De Luca, G.; Plutino, M. R., Structural and Morphological Characterizations of Mwcnts Hybrid Coating onto Cotton Fabric as Potential Humidity and Temperature Wearable Sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2017**, *252*, 428-439.
- (81) Weremczuk, J.; Tarapata, G.; Jachowicz, R., Humidity Sensor Printed on Textile with Use of Ink-Jet Technology. *Procedia Engineering* **2012**, *47*, 1366-1369.



# **Capítulo 11**

## Otras contribuciones



## **Índice Capítulo 11. Otras contribuciones**

1. Introducción .....	435
2. <i>A Porphyrin Spin Qubit and Its 2D Framework Nanosheets</i> .....	435
3. <i>Vanadyl spin qubit 2D arrays and their integration on superconducting resonators</i> .....	439
4. Referencias .....	442



## **1. Introducción**

En este capítulo se incluye la contribución a otros trabajos de investigación realizados durante la Tesis Doctoral, al margen del proyecto de la beca FPU, pero relacionados con la temática de la Tesis: películas delgadas de materiales metal-orgánicos y sus aplicaciones. La participación en estos estudios ha contribuido igualmente a mi formación científica, tanto en el conocimiento sobre otras técnicas de caracterización como en la adquisición de competencias para la comunicación científica escrita, independencia y capacidad de aportar nuevas ideas, y capacidad para trabajar en un entorno de trabajo multidisciplinar.

En particular, he colaborado en una línea de investigación iniciada en el grupo de investigación recientemente por el Dr. Olivier Roubeau, codirector de esta Tesis Doctoral, y dedicada al estudio de ensamblajes de redes metal-orgánicas bidimensionales (MOF 2D) basadas en porfirinas, con vistas a su aplicación como *qubits* cuánticos. La investigación realizada se ha visto reflejada en la publicación de dos artículos científicos en revistas de alto impacto<sup>1-2</sup>. Los principales resultados y motivación para los estudios se resumirán, a continuación, en la **Sección 2** de este capítulo. Mi contribución en estas investigaciones se ha centrado en la preparación de depósitos mediante transferencia LS para su caracterización física, en la obtención de datos de difracción de rayos X en la interfase aire-agua mediante radiación de Sincrotrón y en el seguimiento, interpretación de los resultados y aportación de nuevas ideas, junto con el resto de componentes del equipo multidisciplinar.

## **2. A Porphyrin Spin Qubit and Its 2D Framework Nanosheets**

Una de las principales limitaciones actuales de la tecnología de los transistores basados en silicio es el previsible fin del cumplimiento de la ley de Moore, debido al rápido desarrollo tecnológico de las últimas décadas<sup>3</sup>. En 1965, Gordon Moore pronosticó que el número de componentes en un circuito integrado se duplicaría, aproximadamente, cada dos años<sup>4</sup>. Sin embargo, las tecnologías fotolitográficas tienen sus limitaciones y, además, la implementación de nuevas generaciones de chips conlleva una importante inversión económica, tanto en investigación previa como en el desarrollo de nuevas líneas de fabricación. Por otra parte, no es posible fabricar transistores infinitamente pequeños, ya que los electrones dejarían de comportarse como una partícula clásica, entrando en juego fenómenos cuánticos (p. ej.: los electrones podrían “escapar” de los canales por donde deben circular, lo que llevaría a un funcionamiento errático del procesador). De este modo, en los últimos años está creciendo el interés por el estudio de diferentes alternativas como, por ejemplo, la electrónica molecular<sup>5-6</sup> o los computadores cuánticos<sup>7-8</sup>.

El paradigma de la computación cuántica surgió en 1980 con el trabajo de Paul Benioff, que propuso el aprovechamiento de las leyes cuánticas para el procesamiento de información<sup>9</sup>. En la misma década, Feynman y Manin plantearon que un ordenador cuántico podría simular sistemas inaccesibles mediante la computación clásica<sup>10-11</sup>. Actualmente, muchas operaciones y estudios requieren de un gran poder de computación, que implica un importante desembolso económico (potencia de cálculo) y, en muchas ocasiones, supone también tiempos de cálculo excesivamente altos. La computación digital se basa en la combinación de valores binarios (bits), de manera que cada bit puede tomar el valor de 0 ó 1 en función de los diferentes voltajes eléctricos. Un bit sólo puede tomar uno de los dos valores, nunca ambos de manera simultánea. Por su parte, la computación cuántica se fundamenta en bits cuánticos (*qubits*), sometidos a las leyes de la mecánica cuántica, por lo que cada *qubit* resulta de una superposición coherente de los estados 0 y 1. La principal consecuencia de esto es que, por ejemplo, mientras que un sistema de 4 bits clásicos puede tener hasta 16 valores distintos ( $2^4$ ), pero únicamente uno de ellos simultáneamente, un conjunto formado por 4 *qubits* puede tomar 16 valores simultáneamente por superposición de los 16 estados. De este modo, con la adecuada implementación, es posible realizar  $2^n$  operaciones paralelas simultáneas con un vector formado por  $n$  *qubits*, lo que pone en relieve el gran poder computacional que es posible alcanzar. Asimismo, también posibilita la resolución de determinados cálculos y problemas complejos (p. ej.: criptografía segura, simulaciones de sistemas cuánticos complejos...), no tratables con la computación clásica.

El tamaño de los procesadores cuánticos también tiene importancia para implementar el mayor número posible de *qubits* en el menor espacio posible. A comienzos del siglo XXI, diferentes autores propusieron que el spin electrónico de moléculas paramagnéticas podía ser utilizado como *qubit*<sup>12-14</sup>. Una de las principales ventajas de estos materiales es la escalabilidad ya que, además de sus pequeñas dimensiones, es posible obtener un gran número de *qubits* (complejos moleculares) en cada síntesis, que pueden ser manipulados posteriormente mediante pulsos de microondas.

De cara a la integración de *qubits* moleculares en dispositivos funcionales, es necesario un preciso control sobre la orientación de las moléculas y el número de entidades por unidad de superficie o volumen. Asimismo, también hay que tener un especial control sobre perturbaciones externas. Aunque en teoría cualquier sistema cuántico de dos niveles puede representar un *qubit*, en la práctica éstos no están totalmente aislados y se ven influidos por el acoplamiento con el entorno, produciendo una decoherencia (pérdida de la capacidad de un sistema cuántico de mantener su evolución natural durante un cierto periodo de tiempo), que se traduciría en la corrupción de la información. Este fenómeno se puede cuantificar a través de una magnitud conocida como tiempo de coherencia. Asimismo, también es necesario prestar atención a los procesos de relajación de los estados electrónicos involucrados

en el *qubit*. De manera general, es necesario que el tiempo necesario para realizar la operación sea menor que los tiempos de coherencia y relajación.

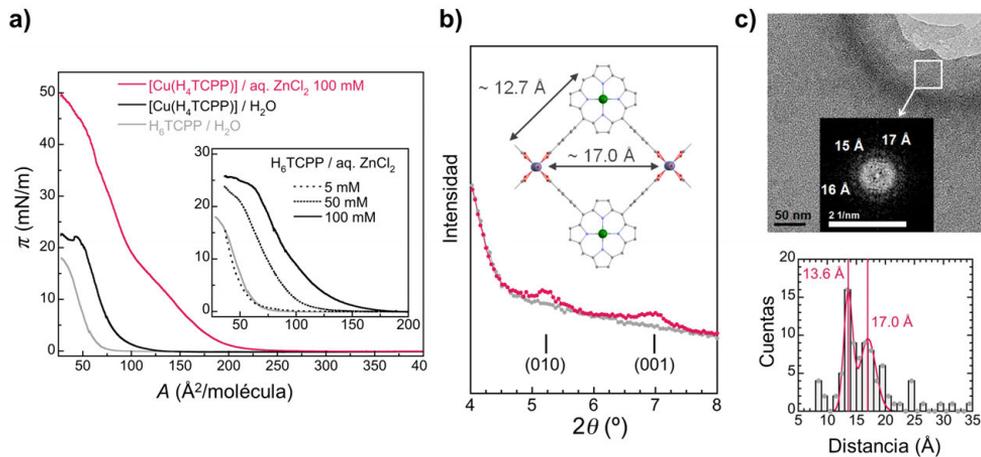
Dado que el escalado de sistemas basados en *qubits* moleculares sigue suponiendo un reto actualmente, dada la imposibilidad de manipularlos o leerlos de forma individual, recientemente se ha propuesto el uso de sistemas híbridos basados en resonadores lo que, con una correcta integración de los *qubits*, permitiría una manipulación individual sobre los mismos<sup>15</sup>. Una aproximación viable para el control sobre la densidad superficial de *qubits* y su orientación recae en el uso de redes 2D extendidas, donde quedan integrados como nodos<sup>15</sup>. El carácter periódico de la red favorece, además de la disposición homogénea y orientada de los nodos, una estabilidad mejorada con respecto a las moléculas aisladas.

El empleo de la técnica de Langmuir resulta de gran utilidad para la preparación de este tipo de estructuras bidimensionales. El estudio realizado se inspira en los trabajos previos de Makiura y colaboradores, que demostraron la fabricación en la interfase aire-agua de redes 2D basadas en la interconexión de unidades de una porfirina de cobalto,  $\text{Co}(\text{H}_4\text{TCPP})$ , a través de iones metálicos  $\text{Cu}^{2+}$  incorporados en la subfase acuosa. Esto produce la formación de dominios de entre 10 y 140 nm, que pueden ser transferidos secuencialmente mediante deposición Langmuir-Schaefer sobre un sustrato, resultando en un apilamiento de las capas 2D<sup>16</sup>. Estos autores exploraron con igual éxito el empleo de otras porfirinas semejantes<sup>17-19</sup>. No obstante, estos trabajos estaban orientados al estudio de las estructuras cristalinas formadas y, en todos los casos, se empleaban nodos paramagnéticos  $\text{Cu}^{2+}$ .

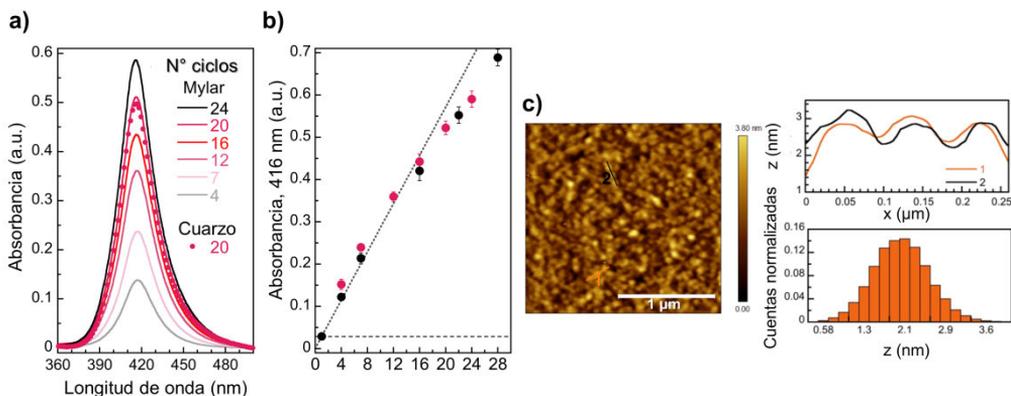
De este modo, inspirados por los estudios anteriores, se ensayó la preparación de redes 2D de una metaloporfirina de Cu,  $\text{Cu}(\text{H}_4\text{TCPP})$ , empleando en este caso iones  $\text{Zn}^{2+}$  como nodos diamagnéticos. Las isothermas  $\pi$ -A registradas para estas películas mostraron una gran semejanza con el sistema  $\text{Co}(\text{H}_4\text{TCPP})/\text{Cu}^{2+}$  de Makiura, sugiriendo la formación de dominios cristalinos 2D (**Figura 11.1a**).

Para determinar el ordenamiento y cristalinidad de estos dominios 2D, se llevaron a cabo estudios de difracción de rayos X en incidencia rasante *in situ* durante la fabricación de la película de Langmuir, empleando radiación de sincrotrón (SOLEIL, Francia). Los experimentos GIXRD mostraron dos picos de difracción a  $2\theta = 5,2^\circ$  y  $7,1^\circ$  (**Figura 11.1b**), correspondientes a las reflexiones (010) y (001) del análogo cristalino en polvo de la red 2D. Una vez confirmada la alta cristalinidad de las películas, se ensayó la deposición sobre diferentes sustratos para su caracterización. Los depósitos preparados sobre rejillas de TEM permitieron confirmar que la estructura de la red se mantiene durante la transferencia (**Figura 11.1c**), formando dominios con dimensiones laterales de entre 50 y 100 nm. La altura promedio de los dominios, determinada por AFM, es de 1 a 3 nm, correspondiendo al apilamiento de entre 1 y 4 capas 2D (**Figura 11.2a**). Por otra parte, el empleo de espectroscopía UV-Vis mostró que era posible depositar de manera secuencial los dominios

(Figura 11.2a), con un incremento lineal de la absorbancia hasta 16 ciclos de transferencia (Figura 11.2b), en buen acuerdo con el valor teórico calculado.



**Figura 11.1.** a) Isothermas  $\pi$ - $A$  representativas para películas de Langmuir fabricadas a partir de  $\text{Cu}(\text{H}_4\text{TCPP})$  sobre agua pura (—) y sobre una subfase acuosa de  $\text{ZnCl}_2$  100 mM (—). A efectos comparativos, se incluyen las isothermas obtenidas con la porfirina sin metal registradas sobre agua pura (—) y empleando concentraciones de  $\text{ZnCl}_2$  de 5 (---) y 50 (···) mM. b) Difracción de rayos X en incidencia rasante mediante radiación de sincrotrón para el sistema  $\text{Cu}(\text{H}_4\text{TCPP})/\text{Zn}^{2+}$  a 5 mN/m (●), empleando una subfase acuosa de  $\text{ZnCl}_2$  de 100 mM. Se incluye la señal de fondo de la subfase acuosa (●), así como un detalle de las distancias interatómicas correspondientes a las dos reflexiones observadas. c) Imagen de TEM representativa de un depósito LS del sistema  $\text{Cu}(\text{H}_4\text{TCPP})/\text{Zn}^{2+}$  incluyendo un detalle procesado mediante transformada de Fourier rápida (FFT). Figuras reproducidas y adaptadas de Urtizberea *et al.*<sup>2</sup>



**Figura 11.2.** a) Espectros UV-Vis en la zona de la banda Soret para sucesivos ciclos de deposición LS del sistema  $\text{Cu}(\text{H}_4\text{TCPP})/\text{Zn}^{2+}$  sobre Mylar y cuarzo. b) Evolución de la señal de la banda Soret con el número de ciclos de deposición para dos muestras diferentes (●,●). Se incluye la evolución teórica de la absorbancia a partir del valor calculado para una monocapa (···). c) Imagen AFM representativa para un depósito LS, incluyendo dos perfiles de altura y un histograma de alturas, con un valor promedio de 2,1 nm. Figuras reproducidas y adaptadas de Urtizberea *et al.*<sup>2</sup>

De cara a la integración de los depósitos en dispositivos de estado sólido, se llevó a cabo una caracterización completa de diferentes propiedades físicas del análogo cristalino ( $(\{\text{Cu(TCPP)}\}\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty)$ ) así como de la dilución magnética 1:100 del mismo: ( $(\{\text{Cu(TCPP)}\}_{0,01}\{\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})\text{TCPP}\}_{0,99}\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty)$ ). La dilución se justifica desde el punto de vista experimental por la necesidad de disminuir las interacciones *spin-spin*, que afectan a la coherencia cuántica. Finalmente, se ensayó con éxito la preparación *in situ* de depósitos 2D sobre sustratos de mica, mezclando directamente pequeños volúmenes de porfirina no metalada ( $\text{H}_6\text{TCPP}$ ),  $\text{Cu}(\text{H}_4\text{TCPP})$  y  $\text{ZnCl}_2$ , en proporciones definidas. Estos depósitos magnéticamente diluidos mostraron estructuras muy similares a las obtenidas mediante transferencia LS.

Un detalle completo de los resultados aquí resumidos, así como la caracterización física completa de los compuestos y redes 2D se pueden encontrar en la publicación completa, incluida en el **Anexo IIc**.

### **3. Vanadyl spin qubit 2D arrays and their integration on superconducting resonators**

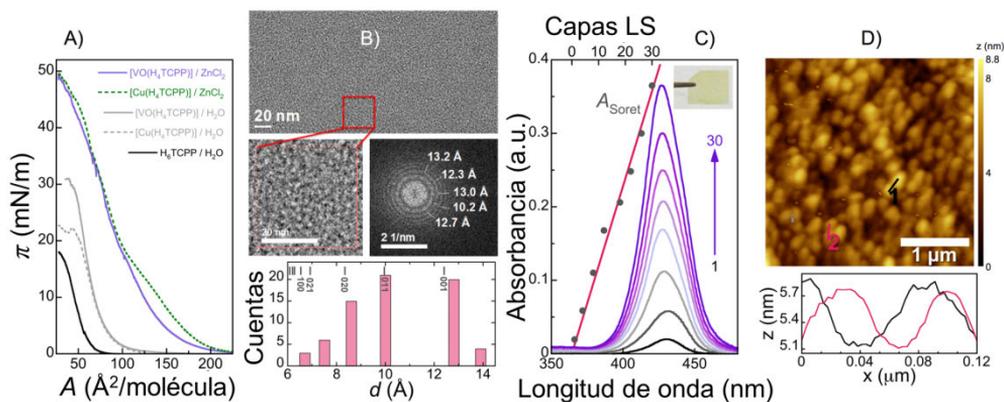
En vista del éxito obtenido con la fabricación de las redes 2D de ( $(\{\text{Cu(TCPP)}\}\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty)$ ), se decidió ampliar el estudio, empleando como centro metálico unidades  $(\text{VO})^{2+}$  en lugar de  $\text{Cu}^{2+}$ , ya que los centros  $\text{V}^{\text{IV}}$  han demostrado propiedades superiores de coherencia<sup>20</sup>.

De manera similar a los estudios con la porfirina de Cu, se preparó la porfirina  $\text{VO}(\text{H}_4\text{TCPP})$ , así como el análogo en polvo a la red 2D, ( $(\{\text{VO(TCPP)}\}\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty)$ ) y la dilución magnética 1:100 con la porfirina libre,  $\text{H}_6\text{TCPP}$ , dando lugar a una red  $(\{\text{VO(TCPP)}\}_{0,01}\{\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})\text{TCPP}\}_{0,99}\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty)$ ; y se caracterizaron de manera completa sus propiedades físicas, observándose tiempos de memoria de fase de hasta  $0,5 \mu\text{s}$  a temperatura ambiente, demostrando la coherencia mejorada de las unidades  $(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})^{2+}$ .

Los estudios en la interfase aire-agua se realizaron tanto sobre agua pura como empleando una subfase 100 mM de  $\text{ZnCl}_2$  y se compararon con los de la porfirina de Cu (**Figura 11.3a**). La formación de redes 2D en presencia de los iones  $\text{Zn}^{2+}$  en la subfase se demuestra con el desplazamiento de las isoterms hacia áreas por molécula mayores. Asimismo, la obtención de isoterms muy similares a las del análogo de Cu, sugiere que los dominios formados tienen dimensiones comparables. Por otra parte, el hecho de que se alcancen presiones superficiales mayores, podría sugerir un menor número de agregados o dominios multicapa en la superficie del agua.

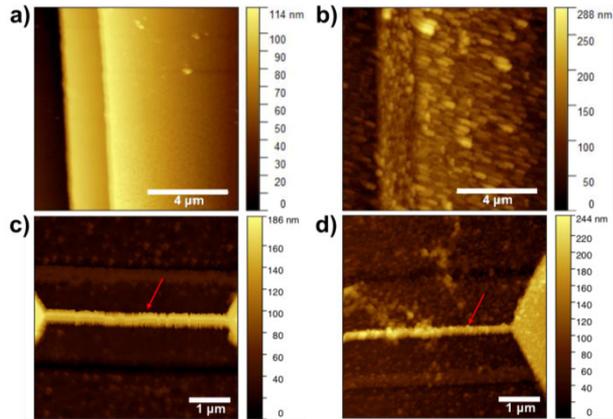
Se prepararon depósitos sobre rejillas de TEM mediante transferencia LS y se analizó el espacio recíproco mediante FFT, observándose reflexiones correspondientes a diferentes planos atómicos, en buen acuerdo con el material en polvo (**Figura 11.3b**).

Por otra parte, se estudió la preparación de depósitos multicapa mediante transferencia LS a partir de medidas de absorción UV-Vis, demostrando en este caso una evolución lineal en la absorbancia para hasta 30 ciclos de deposición, valor superior a la del análogo de Cu (**Figura 11.3c**). Cada capa presenta una altura de aproximadamente 1 nm, determinada mediante AFM (**Figura 11.3d**), en buen acuerdo con la distancia entre planos determinada para el análogo cristalino, de aproximadamente 0,7 nm. Asimismo, estas alturas promedio son menores que en el caso de las redes basadas en la porfirina de Cu, lo cual indica una mejor calidad de los depósitos del sistema VO(H<sub>4</sub>TCPP)/Zn<sup>2+</sup>.



**Figura 11.3.** a) Isothermas  $\pi$ -A representativas para películas de Langmuir fabricadas a partir de VO(H<sub>4</sub>TCPP) sobre agua pura (—) y sobre una subfase acuosa de ZnCl<sub>2</sub> 100 mM (—). A efectos comparativos, se incluyen las isothermas obtenidas con la porfirina sin metalar registrada sobre agua pura (---) y del sistema Cu(H<sub>4</sub>TCPP)/Zn<sup>2+</sup> sobre agua (- - -) y empleando una subfase acuosa de ZnCl<sub>2</sub> 100 mM (- - -). b) Imagen de TEM representativa de un depósito LS del sistema VO(H<sub>4</sub>TCPP)/Zn<sup>2+</sup> incluyendo un detalle procesado mediante transformada de Fourier rápida (FFT). En la parte superior del histograma se muestran las principales reflexiones y los planos cristalinos correspondientes para el compuesto en polvo. c) Espectros UV-Vis en la zona de la banda Soret para sucesivos ciclos de deposición LS del sistema VO(H<sub>4</sub>TCPP)/Zn<sup>2+</sup> sobre Mylar. Se incluye la evolución teórica de la absorbancia a partir del valor calculado para una monocapa (—). d) Imagen AFM representativa para un depósito LS, incluyendo dos perfiles de altura. Figuras reproducidas y adaptadas de Urtizberea *et al.*<sup>1</sup>

Como novedad en este estudio, y simulando el protocolo para la preparación *in situ* de las redes 2D de ( $\{\text{Cu}(\text{TCPP})\}\text{Zn}_2\text{]}_\infty$ ), se prepararon depósitos de ( $\{\text{VO}(\text{TCPP})\}\text{Zn}_2\text{]}_\infty$  directamente sobre la superficie de resonadores coplanares formados por líneas superconductoras de Nb (**Figura 11.4**). Este sistema mostró un acoplamiento *spin*-fotón cercano al teórico determinado para el circuito empleado y, aunque el valor es pequeño, los resultados son prometedores ya que muestran la viabilidad de la arquitectura híbrida propuesta basada en *qubits* moleculares de redes bidimensionales de porfirinas.



**Figura 11.4.** Imágenes AFM representativas antes (a,c) y después (b,d) de la formación de nanodominios 2D de  $[VO(TCPP)Zn_2]$  sobre líneas de Nb superconductoras de 10 (arriba) y 100  $\mu m$  de anchura (abajo). En las imágenes c y d se señala la localización de las líneas superconductoras para mayor claridad. Figuras reproducidas y adaptadas de Urtizberea *et al.*<sup>1</sup>

La publicación completa se incluye en el **Anexo IIe**, mostrando toda la caracterización completa del sistema y los análogos cristalinos en polvo.

## 4. Referencias

- (1) Urtizberea, A.; Natividad, E.; Alonso, P. J.; Pérez-Martínez, L.; Andrés, M. A.; Gascón, I.; Gimeno, I.; Luis, F.; Roubeau, O., Vanadyl Spin Qubit 2D Arrays and Their Integration on Superconducting Resonators. *Materials Horizons* **2020**, *7* (3), 885-897.
- (2) Urtizberea, A.; Natividad, E.; Alonso, P. J.; Andrés, M. A.; Gascón, I.; Goldmann, M.; Roubeau, O., A Porphyrin Spin Qubit and Its 2D Framework Nanosheets. *Advanced Functional Materials* **2018**, *28* (31), 1801695.
- (3) Williams, R. S., What's Next?[the End of Moore's Law]. *Computing in Science & Engineering* **2017**, *19* (2), 7-13.
- (4) Moore, G. E., Cramming More Components onto Integrated Circuits. McGraw-Hill New York, NY, USA.: 1965.
- (5) Xiang, D.; Wang, X.; Jia, C.; Lee, T.; Guo, X., Molecular-Scale Electronics: From Concept to Function. *Chemical Reviews* **2016**, *116* (7), 4318-4440.
- (6) Joachim, C.; Gimzewski, J. K.; Aviram, A., Electronics Using Hybrid-Molecular and Mono-Molecular Devices. *Nature* **2000**, *408* (6812), 541-548.
- (7) Loss, D.; DiVincenzo, D. P., Quantum Computation with Quantum Dots. *Physical Review A* **1998**, *57* (1), 120-126.
- (8) Ladd, T. D.; Jelezko, F.; Laflamme, R.; Nakamura, Y.; Monroe, C.; O'Brien, J. L., Quantum Computers. *Nature* **2010**, *464* (7285), 45-53.
- (9) Benioff, P., The Computer as a Physical System: A Microscopic Quantum Mechanical Hamiltonian Model of Computers as Represented by Turing Machines. *Journal of Statistical Physics* **1980**, *22* (5), 563-591.
- (10) Manin, I. U., *Vychislimoe I Nivyuchislimoe*. Soviet radio: 1980.
- (11) Feynman, R. P., Simulating Physics with Computers. *International Journal of Theoretical Physics* **1982**, *21* (6), 467-488.
- (12) Leuenberger, M. N.; Loss, D., Quantum Computing in Molecular Magnets. *Nature* **2001**, *410* (6830), 789-793.
- (13) Troiani, F.; Ghirri, A.; Affronte, M.; Carretta, S.; Santini, P.; Amoretti, G.; Piligkos, S.; Timco, G.; Winpenny, R. E. P., Molecular Engineering of Antiferromagnetic Rings for Quantum Computation. *Physical Review Letters* **2005**, *94* (20), 207208.
- (14) Ardavan, A.; Rival, O.; Morton, J. J. L.; Blundell, S. J.; Tyryshkin, A. M.; Timco, G. A.; Winpenny, R. E. P., Will Spin-Relaxation Times in Molecular Magnets Permit Quantum Information Processing? *Physical Review Letters* **2007**, *98* (5), 057201.
- (15) Jenkins, M. D.; Zueco, D.; Roubeau, O.; Aromí, G.; Majer, J.; Luis, F., A Scalable Architecture for Quantum Computation with Molecular Nanomagnets. *Dalton Transactions* **2016**, *45* (42), 16682-16693.
- (16) Makiura, R.; Motoyama, S.; Umemura, Y.; Yamanaka, H.; Sakata, O.; Kitagawa, H., Surface Nano-Architecture of a Metal–Organic Framework. *Nature Materials* **2010**, *9* (7), 565-571.
- (17) Makiura, R.; Konovalov, O., Interfacial Growth of Large-Area Single-Layer Metal–Organic Framework Nanosheets. *Scientific Reports* **2013**, *3* (1), 2506.
- (18) Motoyama, S.; Makiura, R.; Sakata, O.; Kitagawa, H., Highly Crystalline Nanofilm by Layering of Porphyrin Metal–Organic Framework Sheets. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (15), 5640-5643.
- (19) Makiura, R.; Usui, R.; Sakai, Y.; Nomoto, A.; Ogawa, A.; Sakata, O.; Fujiwara, A., Towards Rational Modulation of in-Plane Molecular Arrangements in Metal–Organic Framework Nanosheets. *ChemPlusChem* **2014**, *79* (9), 1352-1360.

- (20) Yamabayashi, T.; Atzori, M.; Tesi, L.; Cosquer, G.; Santanni, F.; Boulon, M.-E.; Morra, E.; Benci, S.; Torre, R.; Chiesa, M.; Sorace, L.; Sessoli, R.; Yamashita, M., Scaling up Electronic Spin Qubits into a Three-Dimensional Metal–Organic Framework. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140* (38), 12090-12101.



The main purpose of this PhD dissertation lies on the preparation and characterization of metal-organic materials thin films. The main objectives of these studies are focused on exploring practical applications for the studied materials, paying special attention to the relationship between their nature and the film architectures. Thin film processing enables optical properties to remain unaltered while avoiding the problems derived from thicker deposits, such as diffusive barriers and selectivity loss in sorption and separation processes.

Short summaries and the most relevant conclusions from each chapter are presented below.

## Chapter 1

---

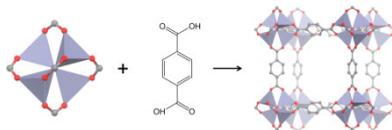
This chapter introduces thin films, an ancient field with more than 5000 years of history. Since the first records from the Bronze Age, several processing techniques have been developed. The most appropriate technique may be chosen taking into account the material and substrate composition together with the desired thickness and application. As a consequence, different techniques may be used to fabricate a coating leading to distinct results. Among all available techniques, the Langmuir-Blodgett technique (or LB technique) has gained increasing interest in the last decades. This method is characterized by its ability to create coatings with precise control over layer thickness, surface density and orientation and films can be as thin as one monolayer of molecules. Moreover, previous functionalization is not generally needed as the film is physisorbed on the substrate surface. Finally, the development of the technique during the last decades has shown that a broad variety of materials may be used with a lot of different applications.

## Chapter 2

---

All the characterization techniques used during this work are presented. For clarity purposes, they are classified according to the type of structures characterized: bulk materials and solutions/suspensions, thin films at the air-water interface and deposits. Special focus is given to gas adsorption studies which are of great importance for porous materials characterization. Finally, one section is dedicated to the fundamentals of capacitance and quartz crystal microbalance-based sensors. The experimental sensing setups used are also presented in that section.

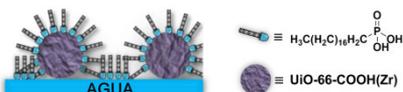
### Chapter 3



This chapter gives a brief introduction to Metal-Organic Frameworks (MOFs). These structures have gained increasing interest during the last decades thanks to their properties arising from their composition. MOFs combine high porosity and ordering with a great chemical versatility. As a consequence, countless terminology has been established and a broad range of materials families have been created. Also, rationalized design strategies have been established, such as reticular chemistry.

Several synthetic protocols may be used and special control may be taken over aspect ratio and particle size. Thin film processing of MOFs has found enormous applications in several fields such as catalysis, gas adsorption and separation, and chemical sensing. Among all the available techniques, the LB method stands as an appealing procedure to deposit highly ordered thin films with precise control over surface density.

### Chapter 4

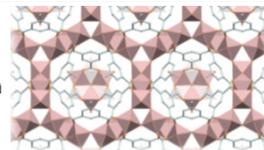


Chapter 4 shows studies on Langmuir, Langmuir-Blodgett and Langmuir-Schaefer thin films of UiO-66-COOH(Zr) MOF. This Zr(IV) MOF incorporates free carboxylate polar groups that have previously shown influence over gas adsorption properties. Submicronic particles of 200 nm in size were studied. Optimization studies showed the need to include small amounts of a molecular surfactant. Octadecylphosphonic acid (ODP) was chosen among other compounds thanks to its affinity to Zr oxoclusters.

A complete characterization of both the air-water interface and the transferred films was carried out. Interestingly, the presence of small amounts of ODP showed no effect on the CO<sub>2</sub> MOF adsorption properties and the crystallinity of the MOF was retained. Film architecture consists of a thin film formed by discrete MOF particles covered by ODP. Individual and grouped MOF particles are also joined by a continuous ODP film. As a consequence, the roughness introduced by the submicronic MOF particles and the hydrophobicity generated by the orientation of ODP molecules leads to hydrophobic coatings showing water contact angles up to 120°. Highlighted features of these deposits are that substrate optical properties remained unaltered and these are the thinnest hydrophobic MOF films reported to date.

## Chapter 5

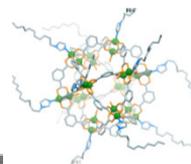
---



MIL-96(Al) thin films of 100 and 200 nm particles are studied in this chapter. This Al MOF is characterized by high chemical, thermal and hydrolytic stabilities. Particles tend to aggregate on suspension and direct sonication was needed to overcome this issue. Using this procedure, monodisperse suspensions were obtained and dense and compact films may be fabricated at the air-water interface. Particle size showed no effect on film quality.

As a consequence of the porosity, particles retain some solvent on their structure. Synchrotron studies using X-Ray fluorescence confirmed that MIL-96(Al) NPs are able to participate in an exchange process at the water surface during Langmuir film formation whose kinetics are dependent on particle size. Crystallinity remains unaltered during all the fabrication process and dense continuous films may be transferred both vertically and horizontally onto different substrates, including textile fibers.

A deep study of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O/MeOH vapor sorption properties was performed using a custom quartz crystal microbalance setup. From these studies, a simple and economic process to activate MOF deposits was established. This procedure may also be used to regenerate aged samples affected by surface barriers and could be adapted to other MOFs. The obtained results proved that MOF LB films may be deposited as active layers on chemical sensors or used to study diffusion processes. The main features of these deposits include minute amounts of material and the ability to reuse the devices over several cycles.



## Chapter 6

---

In chapter 6, a brief introduction to porous metal-organic cages, also known as Metal-Organic Polyhedra (MOP), is given. These materials retain the modular nature of MOFs but differ on their size as they form discrete molecular structures. Solution processing is facilitated thanks to their small sizes and chemical versatility. MOPs may be used also to build superstructures such as MOFs and polymers.

A wide range of applications is available and the ability to precisely control the cavity size and aperture poses as an interesting feature to discriminate gas molecules by their size with application on gas capture and separation processes.

## Chapter 7

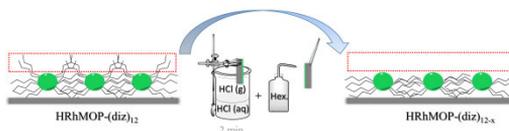


A Rh(II)-Rh(II) MOP,  $C_{12}$ -RhMOP was studied using the LB technique. Rh paddle-wheel dimers are connected through benzenedicarboxylate ligands incorporating a dodecyl alkyl functionalization. These groups are exposed to the surroundings at MOP periphery enabling its processability in solution. Dense and homogeneous films could be formed at the air-water interface. These monolayers may be transferred onto a wide variety of substrates.  $C_{12}$ -RhMOP ultrathin films showed low roughness and homogeneous coverage with an approximate thickness of 2,5 nm per layer. The obtained results suggest that molecules are partially interdigitated through their alkyl chains, which orient preferentially to the sides.

These highly planar ultrathin films may be deposited sequentially onto dense porous polymers as a selective layer for membrane-based gas separations. MOP ultrathin films membranes showed increased  $CO_2/N_2$  selectivities and lower permeabilities compared to the dense polymer. These results confirm the formation of highly homogeneous and dense deposits where  $CO_2$  diffuses preferentially following a solution-diffusion process. The small thickness featured by these selective layers may require lower energy to feed the gas streams through the membrane giving rise to more economic separation processes.

Altogether, these results show the ability to fabricate dense ultrathin films of MOP using minute amounts of materials. These deposits may also be used for other applications such as gas sensing, transparent coatings and catalysis.

## Chapter 8



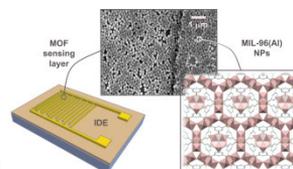
This chapter describes the characterization of ultrathin films of HRhMOP-(diz)<sub>12</sub>. This compound is based on the same core unit as  $C_{12}$ -RhMOP but alkyl groups decorate MOP periphery through coordination bonding to the Rh dimers using an imidazole derivative. Film architecture was similar to that of  $C_{12}$ -RhMOP although smaller molecular areas were obtained at the water surface. Dense monomolecular films with an average thickness of 2,5 nm may be also deposited onto different substrates. These results suggest increased interdigitation of the individual molecules compared to the other MOP.

Multilayered deposits may also be used for  $CO_2/N_2$  separation using supported MOP membranes. Higher selectivities and lower permeabilities in comparison to  $C_{12}$ -RhMOP were in accordance to the formation of denser deposits. Finally, a simple protocol was proposed to selectively remove external 1-dodecylimidazole ligands through exposure to acidic vapors. These results pave the way to post-functionalization of MOP LB films which would lead to increased adsorption capacities.

## Chapter 9

A brief introduction to chemical gas sensors showing usual parameters used to classify and compare these devices is presented as background to the last section of results. The use of LB technique for the deposition of the active layer is also presented. Ordered LB films may be fabricated with a precise control over thickness and orientation with enhanced molecular diffusion compared to thicker disordered films.

The use of MOFs as active layers on gas sensors is also presented. These materials are of great interest thanks to their porous nature and high stabilities together with an appealing chemical versatility.

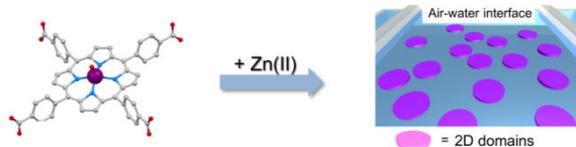


## Chapter 10

Chapter 10 describes the fabrication and characterization of capacitive sensors based on interdigitated electrode (IDE) structures incorporating MOF and MOP thin LB films as active layers. Despite the roughness of IDE structures, homogeneous monolayer deposits were obtained with MIL-96(Al) and HRhMOP-(diz)<sub>12</sub>. In addition, the use of the LB technique to fabricate the active layer of flexible textile sensors is explored for the first time.

A complete characterization of sensing properties using different volatile organic compounds (VOCs) and water vapor was carried out both on solid state and textile-based IDE capacitive sensors. In both cases, high selectivities towards water and methanol vapors were obtained with only one monolayer film. The ordered structures showed high impact on response times compared to disordered and thicker drop-cast films. Water response may be improved on solid state devices by the deposition of a thin polymeric porous layer by chemical vapor deposition. This selective layer acted as a preconcentrator to water molecules at the MOF surroundings. For textile sensors, water selectivity was most likely improved by the hydrophilic nature of the fabrics which also served as preconcentrators.

Finally, these capacitive sensors were compared to quartz crystal microbalance sensors. IDEs showed increased selectivities by one or two orders of magnitude in accordance with previous studies. All these results show the applicability of the LB technique to deposit (ultra)thin ordered films with very low amounts of material and an improvement on molecular diffusion compared to other classic techniques such as drop-casting.



The contribution to other research projects in the group is presented. The PhD candidate has participated to studies of 2D porphyrin films. These assemblies combine porphyrins incorporating paramagnetic metallic centers, connected through diamagnetic nodes. The formed deposits may be optimized and implemented in the future as qubit candidates. Two articles describing these experiments have been published in high impact scientific journals.





# ANEXOS

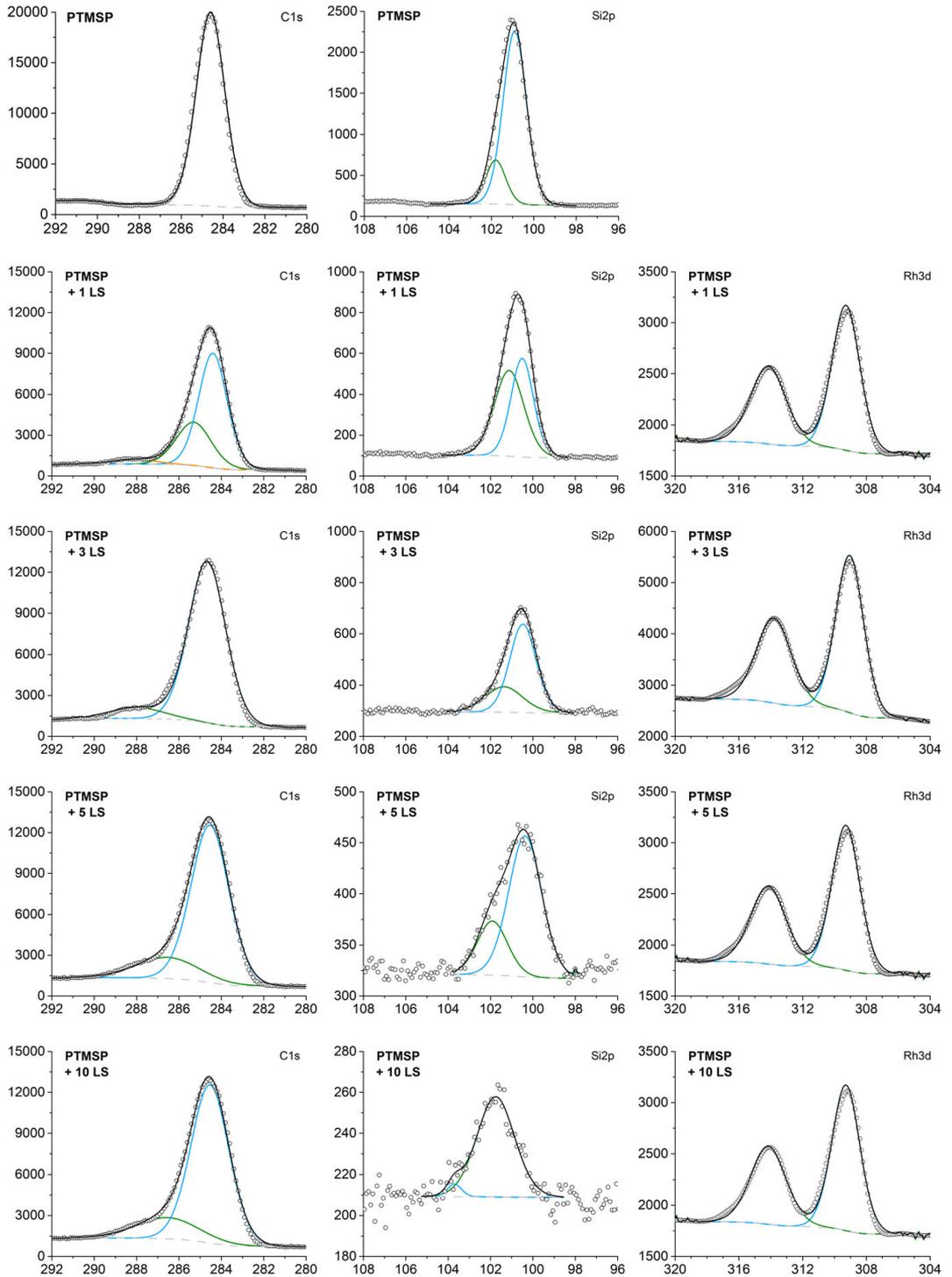
---

- **Anexo I.** Espectros XPS ..... I
- **Anexo II.** Publicaciones ..... III
  - Fabrication of ultrathin MIL-96(Al) films and study of CO<sub>2</sub> adsorption/desorption processes using quartz crystal microbalance .....a
  - Ultrathin hydrophobic films based on the metal organic framework UiO-66-COOH(Zr) ..... b
  - A Porphyrin Spin Qubit and Its 2D Framework Nanosheets.....c
  - Ultrathin Films of Porous Metal-Organic Polyhedra for Gas Separation..... d
  - Vanadyl spin qubit 2D arrays and their integration on superconducting resonators .e
  - Methanol and Humidity Capacitive Sensors Based on Thin Films of MOF Nanoparticles ..... f
  - Highly Selective Metal-Organic Framework Textile Humidity Sensor ..... g

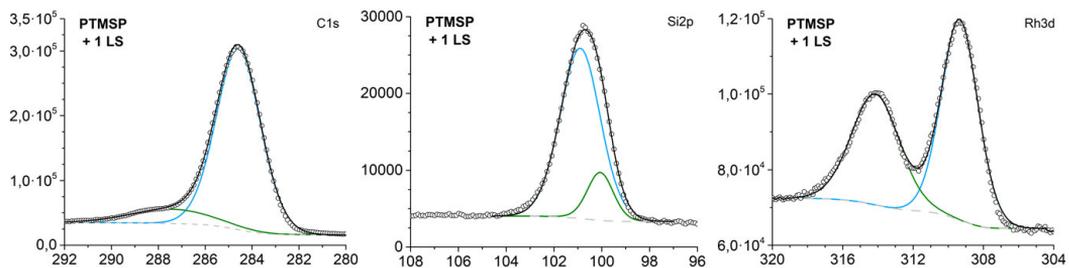


# Anexo I. Espectros XPS

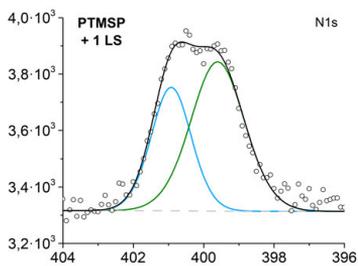
## Muestras LS de C<sub>12</sub>-RhMOP depositadas sobre PTMSP



### Muestra LS de 1 capa de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> depositada sobre PTMSP



### Muestra LB de 1 capa de HRhMOP-(diz)<sub>12</sub> depositada sobre Si(100)

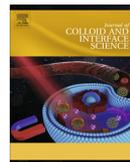




ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

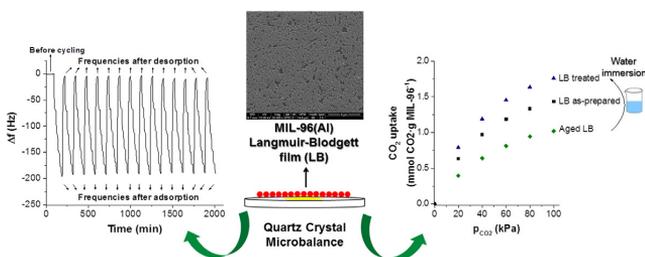
## Journal of Colloid and Interface Science

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jcis](http://www.elsevier.com/locate/jcis)

## Regular Article

Fabrication of ultrathin MIL-96(Al) films and study of CO<sub>2</sub> adsorption/desorption processes using quartz crystal microbalanceMiguel A. Andrés<sup>a,b</sup>, M. Benzaqui<sup>d,c</sup>, C. Serre<sup>d,c</sup>, N. Steunou<sup>d</sup>, I. Gascón<sup>a,b,\*</sup><sup>a</sup> Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain<sup>b</sup> Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Universidad de Zaragoza, 50018 Zaragoza, Spain<sup>c</sup> Institut des Matériaux Poreux de Paris, FRE 2000 CNRS Ecole Normale Supérieure de Paris, Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de Paris, PSL Research University, 75005 Paris, France<sup>d</sup> Institut Lavoisier de Versailles, 45 avenue de États-Unis, Bâtiment Lavoisier, 78035 Versailles Cedex, France

## GRAPHICAL ABSTRACT



## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 1 December 2017

Revised 15 February 2018

Accepted 17 February 2018

Available online 19 February 2018

## Keywords:

Metal organic framework (MOF)

MIL-96(Al)

Nanoparticles (NPs)

Langmuir-Blodgett (LB) films

Quartz crystal microbalance (QCM)

CO<sub>2</sub> adsorption/desorption

Reusable gas sensor

## ABSTRACT

This contribution reports the fabrication and characterization of ultrathin films of nanoparticles of the water stable microporous Al tricarboxylate metal organic framework MIL-96(Al). The preparation of MOF dispersions in chloroform has been optimized to obtain dense monolayer films of good quality, without nanoparticle agglomeration, at the air-water interface that can be deposited onto solid substrates of different nature without any previous substrate functionalization. The MOF studied shows great interest for CO<sub>2</sub> capture because it presents Al<sup>3+</sup> Lewis centers and hydroxyl groups that strongly interact with CO<sub>2</sub> molecules. A comparative CO<sub>2</sub> adsorption study on drop-cast, Langmuir-Blodgett (LB) and Langmuir-Schaefer (LS) films using a Quartz Crystal Microbalance-based setup (QCM) has revealed that the CO<sub>2</sub> uptake depends strongly on the film fabrication procedure and the storage conditions. Noteworthy the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of LB films is increased by 30% using a simple and green treatment (immersion of the film into water during 12 h just after film preparation). Finally, the stability of LB MOF monolayers upon several CO<sub>2</sub> adsorption/desorption cycles has been demonstrated, showing that CO<sub>2</sub> can be easily desorbed from the films at 303 K by flowing an inert gas (He). These results show that MOF LB monolayers can be of great interest for the development of MOF-based devices that require the use of very small MOF quantities, especially gas sensors.

© 2018 Elsevier Inc. All rights reserved.

## 1. Introduction

The interest in metal organic frameworks (MOFs) has continuously grown in the last years [1,2]. Several synthetic

\* Corresponding author at: Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain.

E-mail address: [igascon@unizar.es](mailto:igascon@unizar.es) (I. Gascón).

methodologies [3], functionalization processes [4], MOF properties [5] and composites containing MOFs [6] have been extensively studied and their potential applications in different sectors of industrial interest are still being widely explored: gas storage [7], membrane technology [8], heterogeneous catalysts [9], sensors [10], drug delivery [11], electronic devices [12], etc. Many of these applications [13] require an adequate shaping such as the formation of MOF films onto solid surfaces with precise control of film thickness and homogeneity [14].

Between the large number of processes reported to deposit MOF coatings onto solid substrates, SURMOFs [10] (surface-mounted metal organic frameworks) prepared by liquid phase epitaxy (LPE) are promising candidates due to the crystalline, high quality coatings with predefined orientations with respect to the substrate that are obtained [14]. However, this methodology suffers from several limitations: previous functionalization of the substrates by self-assembly of appropriate monolayer films is required and, in general, it is a very time-demanding procedure. This strategy cannot be applied to all types of MOFs and has been, to date, mainly restricted to low valence metal (II) based MOFs. This excludes water stable MOFs based on metals in higher oxidation states (III, IV) that are the most promising candidates for real applications.

In a recent study [15], some of us have reported the fabrication of Langmuir-Blodgett (LB) films of nanoparticles (NPs) of the mesoporous metal organic framework MIL-101(Cr), showing that compact MOF LB films can be deposited onto different kind of substrates adding only 1 wt.% of behenic acid to MOF dispersion in order to reduce particle aggregation and improve the interaction of the NPs with the surface of the solid supports. Particularly, these MIL-101(Cr) LB films (MOF content of only a few micrograms) deposited onto QCM crystals have been used to obtain accurate CO<sub>2</sub> adsorption values, using much lower MOF quantities than conventional adsorption instruments.

MOF thin films deposited onto QCM substrates are very interesting systems for the development of chemical sensors [16] and also for the study of fundamental properties for the potential applications of MOFs, such as mass transfer processes and activation [17]. It has been proven that the outer surface of MOFs undergoes changes upon exposure to ambient conditions, resulting in the formation of surface barriers [18], which makes more difficult the access of guest molecules to the MOF pores. Surface barrier phenomenon also explains why diffusion coefficients reported for the same MOF may vary by several orders of magnitude for different samples of the same material, even restricting the comparison to the results reported by the same research group using the same synthetic method [17].

Following our research on the preparation of MOF ultrathin films using the LB technique, in this work, MIL-96(Al) NPs of size 200 ± 50 nm have been synthesized and LB and LS films have been fabricated onto quartz, glass and QCM crystals. Interestingly, MIL-96(Al) does not require the use of any additional surfactant to obtain compact and uniform MOF monolayers that can be deposited onto substrates of different nature, in contrast to MIL-101(Cr) NPs that needed behenic acid to improve film homogeneity and adhesion to the substrates [15].

MIL-96(Al) is an aluminium trimesate MOF, made under hydro/solvothermal conditions, which exhibits a 3D structure comprised of Al octahedral units (chains, trimers) connected with the 1,3,5-benzenetricarboxylate ligand [19]. Contrarily to MIL-101(Cr), that presents large pores and cavities, MIL-96(Al) is a narrow pore MOF that contains three different types of cavities: spherical cages (type A, cavity-free diameter ca. 11 Å), elongated cavities (type B, dimensions ≈ 9.5 × 12.6 × 11.3 Å) and narrow cages (type C, dimensions ≈ 3.6 × 4.5 Å) accessible through microporous windows. Moreover, recent studies have shown that the 2D pore

structure is comprised of a “zig-zag” channel system between cavities B and C, while cavities of type A are isolated within the structure [20]. Narrow pore MOFs present great interest because they can potentially address key challenges such as carbon capture and other separation processes [21]. The remarkable hydrothermal and thermal stability of MIL-96(Al) along with a good affinity for CO<sub>2</sub> as a result of the presence of Al Lewis acid sites and –OH groups make this material of high interest for CO<sub>2</sub> capture. In addition, its CO<sub>2</sub> adsorption capacity in the presence of moisture is very attractive. In a recent study, the effect of adsorbed water on CO<sub>2</sub> uptake was evaluated for 45 MOFs and it was concluded that, although the CO<sub>2</sub> adsorption capacity is reduced in the presence of water, MIL-96(Al) exhibits the best CO<sub>2</sub> uptake in presence of water of all the MOFs analyzed [22]. Moreover, the enthalpy of adsorption for CO<sub>2</sub> in MIL-96(Al) is lower (30–35 kJ mol<sup>-1</sup>) than for other highly efficient CO<sub>2</sub> adsorbents. Moderate adsorption enthalpy suggests an easy reversibility of adsorption–desorption cycles and is highly desirable for the adsorbent regeneration process, reducing significantly energy costs, which is required for industrial operations [20].

In this study, we have analyzed the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of QCM crystals coated with MIL-96(Al) films prepared both by drop-casting and the LB method to investigate the effect of using various solvents (methanol, chloroform, *n*-hexane) for the preparation of MOF dispersions, the storage of the films in different environments and the treatment for a more efficient MOF film activation. In addition, the stability of LB films upon successive CO<sub>2</sub> adsorption/desorption cycles has been analyzed, showing that CO<sub>2</sub> can be easily desorbed from MIL-96(Al) thin films at 303 K only flowing an inert gas (He), without any thermal treatment.

## 2. Materials and methods

### 2.1. MOF synthesis and characterization

Aluminum nitrate nonahydrate (4.5 g, 12 mmol) from Merck (98.5%) and trimesic acid (2.52 g, 12 mmol) from Sigma Aldrich (95%) were dissolved in 300 mL of a H<sub>2</sub>O/DMF (volume:volume = 1/1) mixture. *N,N*-Dimethylformamide (DMF) was supplied by Sigma Aldrich (99.8%). Acetic acid (1.68 mL, 30 mmol) from Sigma Aldrich (99.7%) was added. After heating the solution under reflux for 16 h, a white mixture was obtained and centrifuged at 14500 rpm for 15 min. It was then washed with deionized water (30 mL), one more time with a H<sub>2</sub>O/EtOH (v:v = 1/1) mixture (30 mL) and finally with EtOH (30 mL). The obtained white crystals were finally dried at room temperature.

CO<sub>2</sub> adsorption isotherms of the NPs were measured with a Micromeritics ASAP 2020 equipment at 303 K using water as a coolant.

Powder X-Ray Diffraction (PXRD) was collected using a Bruker D8 diffractometer mounted with a rotating capillary (θ–2θ) with Cu radiation (λ<sub>Kα1</sub> = 1.54059 Å).

Scanning Electron Microscope (SEM) images were taken at 10 kV with a Field Emission Gun (FEG) column using a SEM Inspect F50 (FEI Company). All samples inspected at SEM were coated with a layer of platinum (5–10 nm).

### 2.2. Langmuir, Langmuir-Blodgett and Langmuir-Schaefer film fabrication and characterization

Langmuir film formation was studied in a commercial Langmuir Teflon trough (NIMA, Model 702) with dimensions of 720 × 100 mm and a symmetrical double-barrier configuration. Surface pressure vs. area (π–A), surface potential vs. area (ΔV–A) and Brewster Angle Microscopy (BAM) images were registered in this device.

Another apparatus was used for Langmuir-Blodgett and Langmuir-Schaefer (LS) film fabrication. This was a KSV-NIMA trough, model 2000-System 3, with dimensions  $775 \times 120$  mm and a symmetrical double-barrier system.

These troughs were kept inside closed cabinets in a clean room at constant temperature ( $20 \pm 1$  °C). In both cases, compression was performed at a constant speed of  $6 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ . Ultra-pure Milli-Q water ( $\rho = 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ) was used in all the experiments as subphase. Surface pressure was continuously monitored in both devices using Wilhelmy balances with a filter paper plate. BAM images were obtained with a KSV NIMA Micro BAM. This device uses a red laser (50 mW, 659 nm) with a fixed incidence angle of  $53.1^\circ$  as light source. The spatial resolution of the optical system in the water surface plane is  $6 \mu\text{m}$  per pixel. Surface potential was registered using a KSV NIMA SPOT surface potential sensor.

Chloroform (Macron, >99.8%) was used to prepare MIL-96(Al) suspensions. Different concentrations were tested (0.2, 0.5 and  $1.0 \text{ mg mL}^{-1}$ ). Suspensions were prepared from dry powder using conventional ultrasonic bath or ultrasonic probe.

The conventional ultrasonic bath was a WiseClean WUC-A02H (Power Output 100 W). 30 min of sonication were enough to disperse the material. The ultrasonication probe-type device was a Hielscher UP400S ultrasonic processor (Power Output 400 W). Samples were ultrasonicated continuously for 30 min at 50% amplitude using an H3 type tip (3 mm diameter). In both cases, 15 min of additional conventional sonication were used before spreading the material onto the water subphase.

Dynamic Light Scattering (DLS) measurements were used to characterize MOF dispersions prepared with both ultrasonic devices. The instrument used was a Malvern Zetasizer Nano ZS ZEN3600 equipped with a 633 nm laser. Suspensions were measured using a square optical glass cuvette from Malvern (model PCS1115) with a total capacity of  $3500 \mu\text{L}$  and 10 mm optical path. Suspensions were sonicated for 10 min before measurement. Scattered light was detected at  $173^\circ$  angle. Attenuator index, measurement position and number of runs accumulated on each measurement were automatically adjusted by the software to obtain a photon counting rate of ca. 200 kcps. A total of three measurements were performed for each sample.

Langmuir-Blodgett films were fabricated onto solid substrates (glass, silicon, quartz, QCM crystals) using the vertical dipping method at a vertical speed of 1 mm/min. In the cases specified, the surface of glass substrates was made hydrophobic by immersion into a solution of 1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane (Sigma Aldrich, 99.9%) for 24 h. Substrates were then rinsed with chloroform to remove the silane excess. Unless otherwise stated, transference was performed during substrate emersion.

Langmuir-Schaefer films were also fabricated onto solid substrates similar to those used on Langmuir-Blodgett film fabrication. The substrate was held horizontally and parallel to the water surface using a vacuum pump-based horizontal dipping clamp (KSV KN-0006). The suction cap where the substrates were attached has a diameter of either 7 mm (for glass and quartz substrates) or 18 mm (for QCM crystals). When the desired surface pressure was reached, the substrate was approached to the surface at a vertical speed of 1 mm/min. Once the substrate touched the water surface, it was withdrawn at a vertical speed of 10 mm/min.

Drop-cast samples were fabricated spreading drop by drop ca.  $150 \mu\text{L}$  on top of glass substrates similar to those used on Langmuir-Blodgett film fabrication and QCM disks. Chloroform (Macron, >99.8%), methanol (Sigma-Aldrich, 99.8%) and *n*-hexane (Sigma-Aldrich, 99.0%) were used to prepare the suspensions.

SEM images were taken at 10 kV with a FEG column using a SEM Inspect F50 (FEI Company). All samples inspected at SEM were coated with a layer of platinum (5–10 nm).

UV-Vis spectra of LB films deposited onto quartz plates (Hellma Analytics, 665.000-QS,  $45 \text{ mm} \times 12.5 \text{ mm} \times 1.25 \text{ mm}$ ) were registered using a Varian Cary 50 spectrophotometer. A normal incident angle with respect to the film plane was used. Solutions were measured using quartz cuvettes of  $350 \mu\text{L}$  with a light path of 1 mm (Hellma Analytics, 100-QS).

Grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD) characterization of films deposited onto Si(1 0 0) substrates was performed using a high resolution Empyrean diffractometer (PANalytical) equipped with a Pixcell 1D medipix3 detector. Measurements were performed operating at 45 kV (generator voltage) and a tube current of 40 mA (Cu  $K\alpha$  radiation) and the scans were collected in the open detector mode. The grazing incidence angle (between  $0.13^\circ$  and  $0.16^\circ$ ) was optimized for each sample before scan acquisition.

### 2.3. QCM-based setup for gas adsorption studies

A homemade QCM-based setup was used for gas adsorption measurements [15]. The setup consists of a stainless steel cell of about 200 mL total volume. Two AT-cut QCM crystals of a resonant frequency of 9 MHz purchased from Inficon were mounted onto two chlorinated polyvinyl chloride (CPVC) CHC-15 crystal holders (Inficon) inside the chamber. Each disk was fixed to the holder by means of one O-ring made from Viton and a stainless steel lock nut. Each holder was connected through a 2 SMB-SMB plug to an Inficon RQCM system with two Phase Lock Oscillators capable of working in the 5.1–10 MHz range. The operating range goes from  $-25$  °C to 95 °C.

One of the crystals was uncoated and used as a reference to correct possible fluctuations during the measurement due to temperature, pressure or gas flow [23].

A total gas flow of  $50 \text{ mL (STP) min}^{-1}$  was used in all the measurements. Helium was used as diluting gas and  $\text{CO}_2$  as adsorbate. Gas flows were controlled separately using two Alicat Scientific MC-1000SCCM-D/5M mass-flow controllers. The pressure inside the chamber was monitored using a pressure sensor. Temperature inside the chamber was measured by two thermocouples and adjusted by two electric resistors.

Before starting each measurement, the sample was outgassed at 353 K during 2 h under a constant flow of  $50 \text{ mL (STP) min}^{-1}$  of He and then cooled to 303 K maintaining the same He flow until a stable frequency was obtained. Adsorption measurements were performed at constant temperature (303 K) using five different partial pressures of  $\text{CO}_2$  in the gas mixture: 20%, 40%, 60%, 80% and 100% in volume. Before changing the gas mixture composition, frequency was allowed to stabilize. At the end of the measurement, pure He was flown to sweep  $\text{CO}_2$  and observe the recovery of the samples. Cycling  $\text{CO}_2$  adsorption/desorption experiments were performed at constant temperature (303 K) and the same flow and gas mixtures described above were used. Pure He between cycles was flown until frequency stabilized.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Langmuir, Langmuir-Blodgett and Langmuir-Schaefer films

Spherical MOF NPs of size  $200 \pm 50 \text{ nm}$  (Supplementary material, Fig. S1) were synthesized following the procedure described above and used for suspension preparation. Langmuir films of MIL-96(Al) were obtained at the air-water interface spreading different volumes of diluted MOF NP suspensions in chloroform (concentrations used were 0.2, 0.5 and  $1 \text{ mg mL}^{-1}$ ). Initial experiments ( $\pi$ -A isotherms and UV-Vis spectra of the solutions) using suspensions prepared with the conventional ultrasonic bath showed a bad reproducibility even for solutions containing the

same concentration of MOF. In addition, very compressed  $\pi$ -A isotherms were obtained even for high spreading volumes (8 mL of a  $0.2 \text{ mg mL}^{-1}$  solution). Using higher sonication times, more expanded  $\pi$ -A isotherms were obtained (Supplementary material, Fig. S2).

Brewster Angle Microscopy images were taken spreading a  $0.2 \text{ mg mL}^{-1}$  MIL-96(Al) suspension (Fig. 1). Particle domains of about  $450 \mu\text{m}$  can be seen even from the start of the experiment (with the barriers completely opened), confirming particle aggregation. These domains finally coalesce into a film at low surface pressure values ( $0.7 \text{ mN m}^{-1}$ ). Drop-cast samples of these solutions were analyzed by SEM (Supplementary material, Fig. S3) and confirmed the presence of big aggregates.

Ultrasonic probe was used in following experiments to break more efficiently the aggregates [24]. In comparison to conventional ultrasonic baths, higher ultrasonic intensities are applied to the suspension thanks to the use of the ultrasonic probe (the ultrasonic intensity can be expected to be up to 100 times greater) [25]. Dynamic light scattering measurements of the most diluted suspensions ( $0.2 \text{ mg mL}^{-1}$ ) prepared using the ultrasonic probe showed a low polydispersity index (PDI) and monomodal size distributions (PDI  $0.026 \pm 0.008$ , average size  $220.4 \pm 49.69 \text{ nm}$ ) while suspensions of the same concentration prepared using conventional ultrasound bath showed a higher polydispersity index and bimodal size distributions (PDI  $0.438 \pm 0.024$ , Peak 1: Av. Size  $263.7 \pm 73.43 \text{ nm}$ , 97.1% intensity; Peak 2: Av. Size  $5387 \pm 318.4 \text{ nm}$ , 2.9% intensity), as deduced from the plots of size distribution based on intensity (Supplementary material, Fig. S4). These observations suggested that optimal MOF suspensions are obtained using the ultrasonic probe and a MOF concentration of  $0.2 \text{ mg mL}^{-1}$ . Moreover, DLS measurements demonstrate that the use of the ultrasonic probe does not produce any ripening of MOF nanoparticles, contrarily to previous findings for ZIF-8(Zn) [26].

Using this methodology for suspension preparation, different volumes of different samples of the same concentration ( $0.2 \text{ mg mL}^{-1}$ ) can be spread, leading to reproducible  $\pi$ -A isotherms (Supplementary material, Fig. S5). Also drop-cast samples inspected by SEM confirmed the decrease in agglomeration (Supplementary material, Fig. S6).

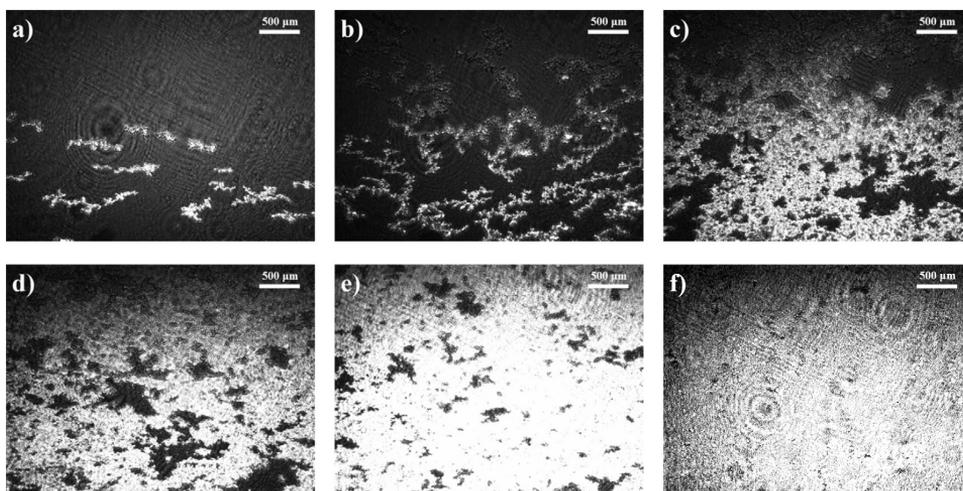
BAM images were obtained during film compression (Fig. 2) and did not show any domains until lower areas on the surface were reached ( $140 \text{ cm}^2 \text{ mg}^{-1}$ ). At low surface pressures ( $1.0 \text{ mN m}^{-1}$ ), a film can be already observed although holes are present. Further compression leads to a more compact film. At  $40 \text{ mN m}^{-1}$ , multi-layering occurs.

$\Delta V$ -A isotherms are consistent with the formation of a compact film (Fig. 3). Surface potential oscillations at large areas per MOF mass reflect the existence of uncovered water surface areas as seen in BAM images. The start of slope growth over  $140 \text{ cm}^2 \text{ mg}^{-1}$ , at larger areas than the lift-off of the surface pressure [27], anticipates the beginning of film formation. A new slope change can be observed around  $60 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ . Further compression almost does not change  $\Delta V$  value, probably due to the collapse of the film and the formation of 3D aggregates, according to the BAM images.

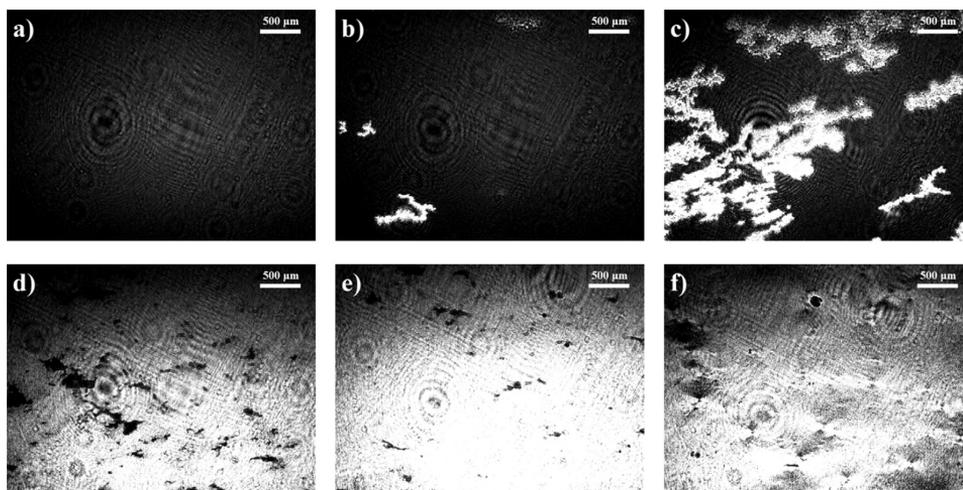
Langmuir films obtained with  $0.2 \text{ mg mL}^{-1}$  suspensions in chloroform were then transferred onto glass substrates for SEM inspection to assess the effect of suspension preparation and transfer pressure. Firstly, LB films were transferred at  $30 \text{ mN m}^{-1}$  during emersion using suspensions prepared with conventional ultrasound and ultrasonic probe. LB samples fabricated using mixtures prepared with conventional ultrasound bath showed greater particle aggregation than those prepared with ultrasonic probe (Fig. 4).

The effect of transfer pressure was analyzed using three different values (20, 30 and  $40 \text{ mN m}^{-1}$ ). Films were transferred during substrate emersion. Almost defect-free LB monolayer films were obtained without adding any stabilizing species (e.g. surfactants). Surface coverage obtained by SEM characterization at the three surface pressure values was very similar, confirming that the film is in a dense condensed state (Supplementary material, Fig. S7), although stability measurements performed showed that Langmuir films are more stable at  $30 \text{ mN m}^{-1}$ .

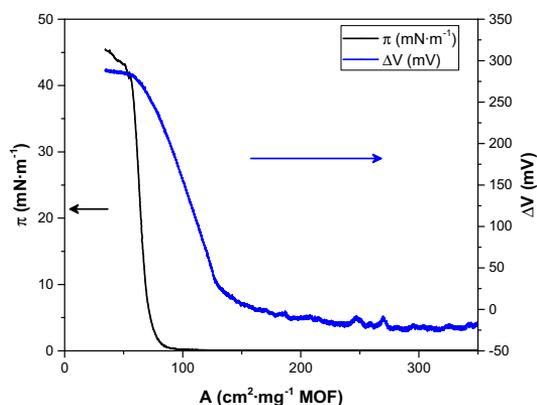
To study the effect of the substrate nature onto the MOF film deposition, Langmuir films fabricated at optimal conditions (transferred at  $30 \text{ mN m}^{-1}$  using suspensions prepared with ultrasonic probe) were transferred during immersion of hydrophobic or untreated glass substrates (hydrophilic) leading to bad quality films with a low coverage (Supplementary material, Fig. S8). These experiments showed that the most favorable way for MIL-96(Al) LB film fabrication is the transfer during emersion of the hydrophilic



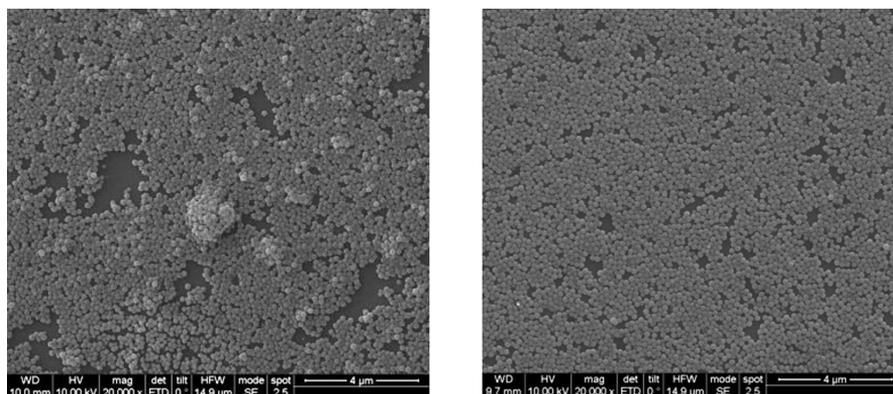
**Fig. 1.** BAM images obtained at different surface pressures using a  $0.2 \text{ mg mL}^{-1}$  MIL-96(Al) suspension prepared using ultrasonic bath: (a)  $0.0 \text{ mN m}^{-1}$  ( $947 \text{ cm}^2 \text{ g MOF}^{-1}$ ), (b)  $0.0 \text{ mN m}^{-1}$  ( $413 \text{ cm}^2 \text{ g MOF}^{-1}$ ), (c)  $0.0 \text{ mN m}^{-1}$  ( $338 \text{ cm}^2 \text{ g MOF}^{-1}$ ), (d)  $0.7 \text{ mN m}^{-1}$ , (e)  $17.1 \text{ mN m}^{-1}$ , (f)  $42.8 \text{ mN m}^{-1}$ .



**Fig. 2.** BAM images obtained using a  $0.2 \text{ mg mL}^{-1}$  MIL-96(Al) suspension prepared using ultrasonic probe: (a)  $0.0 \text{ mN m}^{-1}$  ( $480 \text{ cm}^2 \text{ g MOF}^{-1}$ ), (b)  $0.0 \text{ mN m}^{-1}$  ( $134 \text{ cm}^2 \text{ g MOF}^{-1}$ ), (c)  $0.4 \text{ mN m}^{-1}$  ( $101 \text{ cm}^2 \text{ g MOF}^{-1}$ ), (d)  $1.5 \text{ mN m}^{-1}$ , (e)  $15.0 \text{ mN m}^{-1}$ , (f)  $46.0 \text{ mN m}^{-1}$ .



**Fig. 3.**  $\Delta V$ -A isotherm for a  $0.2 \text{ mg mL}^{-1}$  ultrasonicated suspension of MIL-96(Al). For comparison purposes, the corresponding  $\pi$ -A isotherm is also shown.



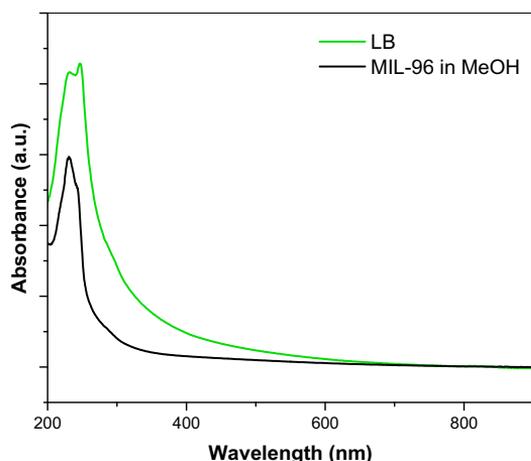
**Fig. 4.** SEM images of LB films transferred at  $30 \text{ mN m}^{-1}$  onto glass substrates. Spreading solutions were prepared using conventional ultrasound bath (left) or ultrasonic probe (right). Scale bar corresponds to  $4 \mu\text{m}$ .

substrate. Finally, LS films were also deposited onto untreated glass substrates, showing a similar coverage than LB films transferred during emersion of the hydrophilic substrate.

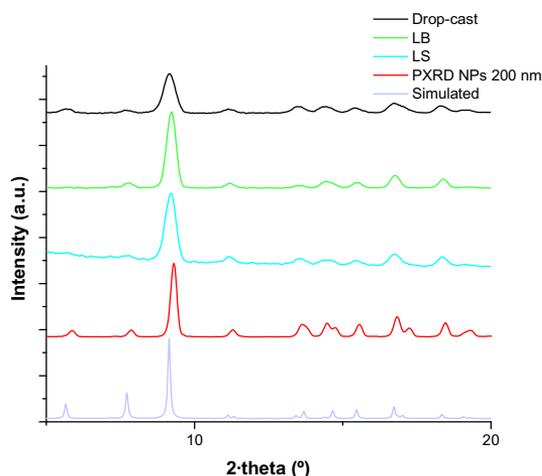
To complete the characterization of the samples, LB films were transferred at a surface pressure value of  $30 \text{ mN m}^{-1}$  onto quartz slides and Si(1 0 0) wafers for UV-Vis and GIXRD characterization. UV-Vis spectrum of the LB film (1 layer) showed a well-defined and intense absorption peak at  $227 \text{ nm}$  (Fig. 5). This results from the overlapping of the two observed peaks on MeOH solutions ( $233$  and  $246 \text{ nm}$ ) and can be assigned to  $\pi$ - $\pi^*$  transitions on the 1,3,5-benzenetricarboxylate rings [28,29].

The GIXRD patterns of the drop-cast and LB/LS films (Fig. 6) show the characteristic pattern of MIL-96(Al) in agreement with the theoretical pattern [19,20]. This indicates that the crystalline structure of the MOF is preserved upon film fabrication.

The small amount of material deposited in the samples, probably makes that some of the diffraction peaks are less marked. In addition, the small size of the NPs leads, as expected, to broader diffraction peaks.



**Fig. 5.** UV-vis spectra of an LB film transferred at  $30 \text{ mN m}^{-1}$  onto a quartz slide (green line) and a MIL-96(Al) solution in MeOH (black line). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)



**Fig. 6.** GIXRD patterns of LB (green line), LS (blue line) and drop-cast (black line) samples of MIL-96(Al). For comparison purposes, a simulated spectrum for the powder (pale blue) and the experimental powder diffraction (PXRD, red line) are included. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

### 3.2. CO<sub>2</sub> adsorption studies

CO<sub>2</sub> adsorption studies at 303 K were performed using the QCM-based setup following the procedure described above. LB and LS films were studied together with drop-cast samples prepared using suspensions containing different solvents.

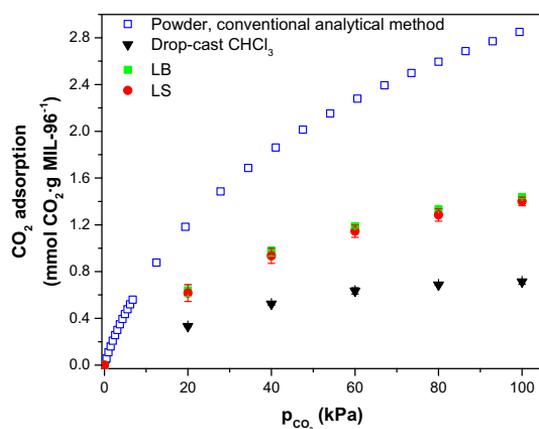
At least three different samples of each type were analyzed and average values together with error bars are plotted. Error bars in some points are almost not visible because of the size of the symbols. Mass changes were calculated from frequency changes using the Sauerbrey equation [30],  $\Delta f = -C_f \Delta m$ , where  $\Delta f$  is the observed frequency change in Hz,  $C_f$  is the sensitivity factor of the QCM crystal ( $0.1834 \text{ Hz ng}^{-1} \text{ cm}^2$ , provided by Inficon) and  $\Delta m$  is the change in mass per unit area. The change in the resonant frequency after

the deposition of the film was used to determine the mass of MOF deposited. Changes in the frequency upon varying CO<sub>2</sub> content in the stream were used to determine the amount of CO<sub>2</sub> adsorbed. In addition, sample recovery was analyzed by the frequency change after flowing pure He and the frequency value at the beginning of the experiment, before introducing CO<sub>2</sub> on the chamber.

Langmuir films obtained at the best working conditions ( $0.2 \text{ mg mL}^{-1}$  MIL-96(Al) suspensions in chloroform prepared using ultrasonic probe) were transferred vertically (LB) or horizontally (LS) onto QCM substrates at  $30 \text{ mN m}^{-1}$ . SEM characterization (Supplementary Material, Fig. S9) showed that a good surface coverage was obtained with both transfer methods, without the addition of any surfactant, contrarily to the behavior observed for MIL-101(Cr) NP that needed benenic acid to be efficiently deposited onto QCM substrates [15].

Fig. 7 shows CO<sub>2</sub> adsorption isotherms obtained for LB and LS films and drop-cast samples prepared from chloroform suspensions using the QCM-based setup. These results are compared with the CO<sub>2</sub> adsorption isotherm obtained for the powder sample using the conventional analytical method (Micromeritics ASP 2020 equipment). As can be observed, the CO<sub>2</sub> adsorption on the powder sample is significantly higher than adsorption on the films. The lower CO<sub>2</sub> uptakes obtained for all the samples studied in the QCM-based device can be explained by the different activation conditions between both methods: in the QCM-based setup temperature upper limit is 95 °C and an inert gas flow is used to sweep the adsorbents. However, in the Micromeritics ASAP 2020 the sample is activated overnight at 150 °C and outgassing is performed under secondary vacuum. As can be observed, LB and LS films show similar CO<sub>2</sub> uptakes, which are more than two times higher than adsorption on drop-cast samples. This increment in gas adsorption was interpreted as a more effective activation in the cell of the LB and LS films compared to drop-cast films, due to the lower NP agglomeration in the LB/LS films, or to the exchange of adsorbates or solvent trapped into the material during LB/LS film preparation, since MOF NPs are floating onto the water surface during ca. 2 h before the films are transferred onto the substrates.

Interestingly, samples could be regenerated in our experimental QCM setup by flowing pure He without needing to increase the



**Fig. 7.** CO<sub>2</sub> adsorption isotherms on MIL-96(Al) films determined using the QCM-based device: LB film (green ■), LS film (red ●) and CHCl<sub>3</sub> suspension drop-cast (black ▼). Adsorption for the powder determined with a Micromeritics ASAP 2020 equipment is also plotted for comparison purposes (blue □). Error bars are standard deviations obtained from the analysis of at least three samples. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

temperature. A recovery of 97–99% was obtained from the frequency change. To illustrate this behavior, a frequency vs. time curve for an adsorption experiment performed on a MIL-96(Al) LB film can be found on Supplementary material, Fig. S10.

In order to check if these values could be improved, drop-cast samples were prepared from suspensions in other volatile solvents (*n*-hexane and methanol) which can also be used for Langmuir film fabrication. As shown in Fig. 8, the use of *n*-hexane did not improve CO<sub>2</sub> adsorption whereas drop-cast samples from methanol suspensions gave rise to adsorption values almost two times higher than those obtained with chloroform suspensions, probably due to the differences of kinetic diameters and boiling points of the solvents as well as their hydrophilic/hydrophobic character; altogether this impacts the amount of adsorbed residual molecules into the pores that might restrict the pore accessibility, particularly for type B and C cavities.

Considering their molecular size, the three solvents used for suspension preparation shall be adsorbed on isolated type A and type B cavities, on the outer surface of the MOF particles. *n*-Hexane has the highest boiling point (69 °C) and an intermediate kinetic diameter (5.1 Å), chloroform shows the highest kinetic diameter (6.9 Å) and the lowest boiling point (61 °C). Finally, methanol presents the lowest kinetic diameter (3.6 Å) and an intermediate boiling point (65 °C). In addition, *n*-hexane adsorption and confinement into the pores is governed by Van der Waals interactions, which can lead to higher adsorption enthalpies (30–100 kJ mol<sup>-1</sup>) [31] than for chloroform and methanol. Although chloroform shows a boiling point low enough to be desorbed at 80 °C, its larger size makes difficult its complete desorption during the activation step used in the QCM-based setup, while the higher boiling temperature and adsorption enthalpy of *n*-hexane combined with its kinetic diameter leads to the lower adsorption capacity of the drop-cast samples. On the other hand, the kinetic diameter of methanol makes easier its desorption during the film activation step. Moreover, as reported before, polar molecules able to form hydrogen bonds with the –OH groups in the metal clusters (e.g. short chain alcohols), can lead to an enhanced CO<sub>2</sub> adsorption [32]. However, for hydrophobic solvents (*n*-hexane and chloroform) no enhancement of CO<sub>2</sub> adsorption by interaction with

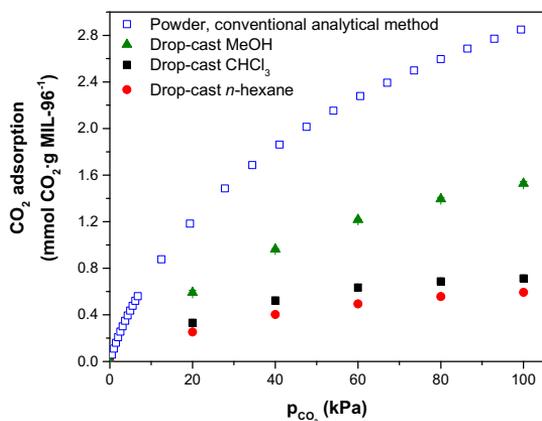
adsorbed molecules is expected and the overall effect is a decrease on the number of adsorption sites for CO<sub>2</sub>. Therefore, residual chloroform and *n*-hexane molecules do not contribute to increase CO<sub>2</sub> adsorption whereas MeOH might improve it.

In view of these results, new LB samples were deposited onto QCM disks in the same conditions described above and immersed immediately after preparation into methanol overnight (12 h) (Fig. 9). Noteworthy, gas adsorption was increased up to 1.85 mmol of CO<sub>2</sub> per g of MOF (almost 33% higher than untreated LB samples). As discussed above, methanol and chloroform are totally miscible but methanol is evacuated more efficiently during activation process, leading to larger pore volume accessible for gas adsorption; moreover, residual adsorbed methanol molecules, if any, might contribute to an enhanced CO<sub>2</sub> adsorption. Longer immersion times of the films into methanol (41 h) led to similar results.

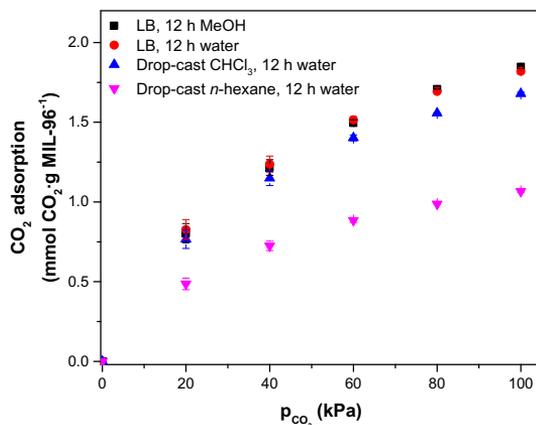
In order to explore greener alternatives, the same procedure was performed but films were immersed into water instead of methanol. An analogue effect was observed when the samples were immersed for 12 h into water (adsorption increased up to 1.82 mmol of CO<sub>2</sub> per g of MOF). Drop-cast samples, prepared from solutions in chloroform and *n*-hexane, were also immersed during 12 h in water and a significant increment of CO<sub>2</sub> uptake was observed. Fig. 9 summarizes all these results.

As can be observed in Fig. 9, *n*-Hexane drop-cast samples were activated less efficiently in comparison to the chloroform samples as it was expected from the solubility values in water, since chloroform solubility in water is much higher (8 g/L of water for chloroform and 0.14 g/L of water for *n*-hexane) leading to more efficient solvent exchange for the chloroform drop-cast samples.

In order to study the influence of storage conditions, new LB samples were prepared and stored in desiccator or in open cases. Samples stored in desiccator for short times (7 days) remained unaltered, whereas samples exposed to air showed a significant decrease of the CO<sub>2</sub> uptake (30% decrease for a sample exposed 10 days to air). Storage for a long time in desiccator (65 days) leads to the same decrease in the adsorption capacity. All these results are shown in Fig. 10. This behavior was interpreted as the formation of surface barriers when MOF NPs are exposed to ambient con-



**Fig. 8.** CO<sub>2</sub> adsorption isotherms on drop-cast samples prepared from suspensions of MIL-96(Al) in CHCl<sub>3</sub> (black ■), MeOH (green ▲) and *n*-hexane (red ●) determined using the QCM-based device. Error bars are standard deviations obtained from the analysis of at least three samples. Adsorption for the powder determined with a Micromeritics ASAP 2020 equipment is also plotted for comparison purposes (blue □). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)



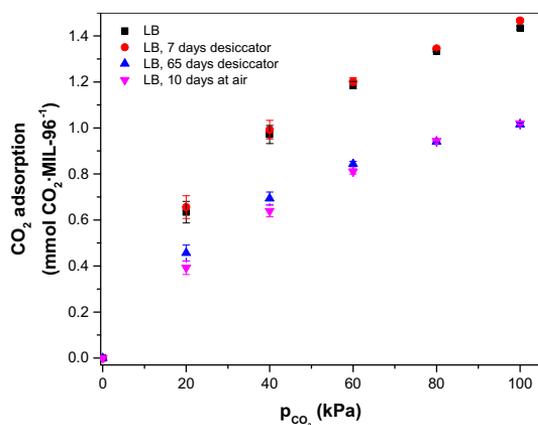
**Fig. 9.** CO<sub>2</sub> adsorption isotherms for MIL-96(Al) films determined using the QCM-based device: LB film (red ●), drop-cast in CHCl<sub>3</sub> (blue ▲) and drop-cast in *n*-hexane (pink ▼), immersed 12 h in water. A plot for LB samples immersed for 12 h in MeOH (black ■) is also included for comparison purposes. Error bars are standard deviations obtained from the analysis of at least three samples. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

ditions [17]. Many MOFs are non-water stable and their exposure to water vapor produces the surface barrier phenomenon, which limits diffusion of molecules into the pores. Interestingly, this process is almost reversible for the hydrophilic MIL-96(Al). Immersion of aged LB samples into water for 12 h allows obtaining similar CO<sub>2</sub> adsorption values (1.76 mmol of CO<sub>2</sub>·g MOF<sup>-1</sup>) than LB samples treated just after preparation. Moreover, these adsorption values are higher than those of untreated LB samples measured immediately after preparation (1.40 mmol of CO<sub>2</sub>·g MOF<sup>-1</sup>). The role of water in this process could be both to exchange with retained chloroform and an almost complete suppression of the surface barriers. In order to investigate the effect of this treatment on the films, samples immersed during 12 h in water or methanol were inspected by SEM but no structural changes were observed in the films. This seems to confirm that the treatment mainly produce the release of molecules trapped on the outer surface of the NPs.

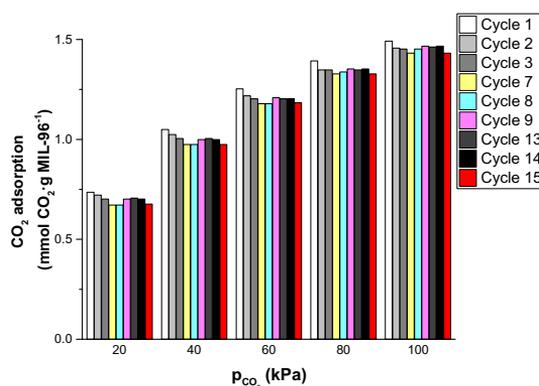
The ageing of the LB samples treated with MeOH was also analyzed. A higher adsorption capacity was observed compared to the untreated aged samples (1.25 mmol of CO<sub>2</sub>·g MOF<sup>-1</sup> for the aged treated samples). A similar effect was observed for LB samples treated with water (1.29 mmol of CO<sub>2</sub>·g MOF<sup>-1</sup> for the aged treated samples), probably due to the removal of chloroform adsorbed into the pores of the material in the presence of MeOH or water.

In order to test additional procedures for a better activation of the films in the QCM-based cell, new LB samples were prepared and introduced into an oven for 21 h at 150 °C immediately after preparation. Then, the samples were immersed into methanol during 12 h. This strategy however did not work as expected and similar adsorption values to that of untreated LB samples were obtained (1.45 mmol of CO<sub>2</sub>·g MOF<sup>-1</sup>). This confirms the superiority of our method that is based on a less time- or energy-demanding procedure in comparison to classical activation methods that require elevated temperatures.

Finally, several CO<sub>2</sub> adsorption/desorption cycles were performed on recently prepared LB samples to study their stability, in order to evaluate the utility of LB films in a practical application (reusable CO<sub>2</sub> gas sensors). Between each adsorption cycle, pure He flow was used to desorb CO<sub>2</sub> from the MOF films. For practical purposes, 15 cycles were carried out. Fig. 11 summarizes the results obtained in these studies. Moreover, the same experiment was also



**Fig. 10.** CO<sub>2</sub> adsorption isotherms for LB samples stored under different conditions determined using the QCM-based device: 7 days at desiccator (red ●), 65 days at desiccator (blue ▲) and 10 days at air (pink ▼). For comparison purposes, the adsorption for LB samples measured immediately after preparation (black ■) is shown. Error bars are standard deviations obtained from the analysis of at least three samples. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)



**Fig. 11.** CO<sub>2</sub> uptakes on a recently prepared MIL-96(Al) LB film at different CO<sub>2</sub> partial pressures during 15 adsorption/desorption cycles. Legend colors correspond to the adsorption cycle number. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

performed with aged LB samples and lower CO<sub>2</sub> uptakes were obtained at each CO<sub>2</sub> partial pressure step, as it could be expected (Supplementary material, Figs. S11 and S12). Interestingly, the aged LB films exhibited similar performance than the as-prepared LB samples, in terms of adsorption/desorption reversibility and reproducibility. These experiments show that MOF LB films are stable during several CO<sub>2</sub> adsorption/desorption cycles. Moreover, CO<sub>2</sub> can be desorbed simply by flowing an inert gas at 303 K, without any thermal treatment and without a significant loss of the adsorption capacity of the films, confirming that a moderate adsorption enthalpy of the adsorbate is a relevant parameter that should be considered in the development of MOF based-devices for gas sensing or gas separations [20].

#### 4. Conclusions

The formation of ultrathin films of NPs (size 200 ± 50 nm) of the metal organic framework MIL-96(Al) at the air-water interface has been optimized. The use of diluted (0.2 mg mL<sup>-1</sup>) MOF suspensions in chloroform prepared using ultrasonic probe leads to the formation of dense monolayers, without NP agglomeration, that can be transferred directly onto solid substrates of different nature (glass, quartz, silicon) as confirmed by SEM, UV-Vis and GIXRD characterization. This procedure provides a significant advantage compared to other methods used for MOF thin film preparation [14], since no substrate functionalization is required; moreover, it was not necessary to add any surfactant to MIL-96(Al) NPs to obtain dense monolayers onto QCM substrates, contrarily to the behavior observed for MIL-101(Cr) NPs that required benenic acid to be efficiently transferred onto these substrates used for gas adsorption studies [15].

Using a QCM-based device, a comparative CO<sub>2</sub> adsorption study at 303 K has been performed on LB, LS and drop-cast films. MIL-96 (Al) films prepared and stored under different conditions have been analyzed, showing that film adsorption capacity strongly depends on the sample history (solvent used in suspension preparation, film fabrication method, storage conditions). Interestingly, it has been shown that CO<sub>2</sub> uptakes, at CO<sub>2</sub> partial pressures between 20 and 100 kPa, can be determined utilizing QCM substrates covered with just one LB monolayer. Moreover, a green and simple treatment just after film fabrication (immersion of the films during 12 h into water) increased by 30% the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of LB monolayers. Finally, CO<sub>2</sub> adsorption/desorption

experiments showed that MIL-96(Al) LB films are stable at least for 15 cycles, with a constant CO<sub>2</sub> adsorption capacity and, more importantly, CO<sub>2</sub> can be completely desorbed from the films at 303 K using only He flow during 20 min without heating the experimental setup. These results reveal that, although MIL-96(Al) shows a good affinity for CO<sub>2</sub>, the moderate adsorption enthalpy of CO<sub>2</sub> onto this MOF, facilitates the reversibility of the adsorption/desorption processes [22].

These results pave the way for new perspectives on the fabrication, characterization and applications of robust MOF thin films, especially for gas adsorption processes and devices based on very small amounts of MOFs that can be easily reused using a cost-effective treatment at room temperature, without the need of aggressive regeneration procedures [33,34]. This methodology is particularly interesting for the development of gas sensors based on MOF thin films.

### Acknowledgements

The research leading to these results has received funding from the European Union Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) under grant agreement number 608490, project M<sup>4</sup>CO<sub>2</sub>; and also financial support from Spanish MINECO and FEDER (project MAT2016-78257-R), from the Universidad de Zaragoza (Project JIUZ-2015-CIE-02), the Aragon Government (DGA) and the ESF (research group E54). Miguel A. Andrés wants to acknowledge the support of Ministerio de Educación from the Spanish Government under a FPU grant (Formación de Profesorado Universitario).

The authors acknowledge the use of the Servicio General de Apoyo a la Investigación-SAI (Universidad de Zaragoza) and the Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA) at the Instituto de Nanociencia de Aragón (INA, Universidad de Zaragoza), LMA-INA, for offering access to their instruments and expertise. The authors thank Dr. Carlos Cuestas for technical support in the SEM image acquisition and Dr. Guillermo Antorrena for assistance in GIXRD experiments. Prof. Dr. Joaquin Coronas, Prof. Dr. Carlos Tellez, Dr. Beatriz Zornoza and Javier Sanchez-Lainez are thanked for fruitful discussions about MOF films activation.

### Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.02.058>.

### References

- [1] P. Silva, S.M.F. Vilela, J.P.C. Tome, F.A.A. Paz, Multifunctional metal-organic frameworks: from academia to industrial applications, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 6774–6803.
- [2] G. Maurin, C. Serre, A. Cooper, G. Férey, The new age of MOFs and of their porous-related solids, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 3104–3107.
- [3] G. Férey, Hybrid porous solids: past, present, future, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 191–214.
- [4] W.G. Lu, Z.W. Wei, Z.Y. Gu, T.F. Liu, J. Park, J. Park, J. Tian, M.W. Zhang, Q. Zhang, T. Gentle, M. Bosch, H.C. Zhou, Tuning the structure and function of metal-organic frameworks via linker design, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 5561–5593.
- [5] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O'Keefe, O.M. Yaghi, The chemistry and applications of metal-organic frameworks, *Science* 341 (2013) 974.
- [6] C. Petit, T.J. Bandosz, Engineering the surface of a new class of adsorbents: Metal-organic framework/graphite oxide composites, *J. Colloid Interface Sci.* 447 (2015) 139–151.
- [7] A.M. Fracaroli, H. Furukawa, M. Suzuki, M. Dodd, S. Okajima, F. Gandara, J.A. Reimer, O.M. Yaghi, Metal-organic frameworks with precisely designed interior for carbon dioxide capture in the presence of water, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 8863–8866.
- [8] Z.Y. Yeo, S.P. Chai, P.W. Zhu, A.R. Mohamed, An overview: synthesis of thin films/membranes of metal organic frameworks and its gas separation performances, *RSC Adv.* 4 (2014) 54322–54334.
- [9] A.M. Raserio-Almansa, A. Corma, M. Iglesias, F. Sanchez, Design of a bifunctional Ir-Zr based metal-organic framework heterogeneous catalyst for the N-alkylation of amines with alcohols, *Chemcatchem* 6 (2014) 1794–1800.
- [10] A. Betard, R.A. Fischer, Metal-organic framework thin films: from fundamentals to applications, *Chem. Rev.* 112 (2012) 1055–1083.
- [11] P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J.F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J.S. Chang, Y.K. Hwang, V. Marsaud, P.N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Férey, P. Couvreur, R. Gref, Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging, *Nat. Mater.* 9 (2010) 172–178.
- [12] V. Stavila, A.A. Talin, M.D. Allendorf, MOF-based electronic and optoelectronic devices, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 5994–6010.
- [13] P. Falcaro, R. Ricco, C.M. Doherty, K. Liang, A.J. Hill, M.J. Styles, MOF positioning technology and device fabrication, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 5513–5560.
- [14] J.L. Zhuang, A. Terfort, C. Woll, Formation of oriented and patterned films of metal-organic frameworks by liquid phase epitaxy: a review, *Coord. Chem. Rev.* 307 (2016) 391–424.
- [15] J. Benito, S. Sorribas, I. Lucas, J. Coronas, I. Gascon, Langmuir-Blodgett films of the metal-organic framework MIL-101(Cr): preparation, characterization, and CO<sub>2</sub> adsorption study using a QCM-based setup, *ACS Appl. Mat. Interfaces* 8 (2016) 16486–16492.
- [16] L. Heinke, M. Tu, S. Wannapaiboon, R.A. Fischer, C. Wöll, Surface-mounted metal-organic frameworks for applications in sensing and separation, *Microporous Mesoporous Mater.* 216 (2015) 200–215.
- [17] L. Heinke, Z.G. Gu, C. Woll, The surface barrier phenomenon at the loading of metal-organic frameworks, *Nat. Commun.* 5 (2014) 4562–4567.
- [18] C. Chmelik, F. Hibbe, D. Tzoulaki, L. Heinke, J. Caro, J. Li, J. Kärger, Exploring the nature of surface barriers on MOF Zn(tbip) by applying IR microscopy in high temporal and spatial resolution, *Microporous Mesoporous Mater.* 129 (2010) 340–344.
- [19] T. Loiseau, L. Lecroq, C. Volkinger, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, S. Bourrelly, P.L. Llewellyn, M. Latroche, MIL-96, a porous aluminum trimesate 3D structure constructed from a hexagonal network of 18-membered rings and  $\mu$ -3-oxo-centered trinuclear units, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 10223–10230.
- [20] M. Benzaqui, R.S. Pillai, A. Sabetghadam, V. Benoit, P. Normand, J. Marrot, N. Menguy, D. Montero, W. Shepard, A. Tissot, C. Martineau-Corcoss, C. Sicard, M. Mihaylov, F. Carn, I. Beurroies, P.L. Llewellyn, G. De Weireld, K. Hadjiivanov, J. Gascon, F. Kapteijn, G. Maurin, N. Steunou, C. Serre, Revisiting the aluminum trimesate-based MOF (MIL-96): from structure determination to the processing of mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> capture, *Chem. Mater.* 29 (2017) 10326–10338.
- [21] K. Adil, Y. Belmabkhout, R.S. Pillai, A. Cadiou, P.M. Bhatt, A.H. Assen, G. Maurin, M. Eddaoudi, Gas/vapour separation using ultra-microporous metal-organic frameworks: insights into the structure/separation relationship, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 3402–3430.
- [22] N. Chanut, S. Bourrelly, B. Kuchta, C. Serre, J.-S. Chang, P.A. Wright, P.L. Llewellyn, Screening the effect of water vapour on gas adsorption performance: application to CO<sub>2</sub> capture from flue gas in metal-organic frameworks, *ChemSusChem* 10 (2017) 1543–1553.
- [23] A. Venkatasubramanian, M. Navai, K.R. Bagnall, K.C. McCarley, S. Nair, P.J. Hesketh, Gas adsorption characteristics of metal-organic frameworks via quartz crystal microbalance techniques, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 15313–15321.
- [24] J.S. Taurozzi, V.A. Hackley, M.R. Wiesner, Ultrasonic dispersion of nanoparticles for environmental, health and safety assessment – issues and recommendations, *Nanotoxicology* 5 (2011) 711–729.
- [25] H.M. Santos, C. Lodeiro, J.-L. Capelo-Martínez, The Power of Ultrasound, *Ultrasound in Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA2009, pp. 1–16.
- [26] J.A. Thompson, K.W. Chapman, W.J. Koros, C.W. Jones, S. Nair, Sonication-induced Ostwald ripening of ZIF-8 nanoparticles and formation of ZIF-8/polymer composite membranes, *Microporous Mesoporous Mater.* 158 (2012) 292–299.
- [27] T. Shimoaka, Y. Tanaka, N. Shioya, K. Morita, M. Sonoyama, H. Amii, T. Takagi, T. Kanamori, T. Hasegawa, Surface properties of a single perfluoroalkyl group on water surfaces studied by surface potential measurements, *J. Colloid Interface Sci.* 483 (2016) 353–359.
- [28] T.-Q. Lu, K.-R. Ma, C. Zhao, Y.-Y. Gu, H.-Q. Su, R.-Q. Li, Solvothermal synthesis, crystal structure and properties of a new bisphosphonic-trimesic acid adduct, *J. Iran. Chem. Soc.* 12 (2015) 1183–1189.
- [29] R.K. Vakit, B.D. Garabato, N.P. Schieber, M.J. Rucks, Y. Cao, C. Webb, J.B. Maddox, A. Celestian, W.-P. Pan, B. Yan, Synthesis and characterization of two- and three-dimensional calcium coordination polymers built with benzene-1,3,5-tricarboxylate and/or pyrazine-2-carboxylate, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 3937–3943.
- [30] G. Sauerbrey, Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung, *Z. Phys.* 155 (1959) 206–222.
- [31] R. Catlow, A. Sokol, A. Walsh, *Computational Approaches to Energy Materials*, Wiley, 2013, p. 205.
- [32] G.A. Gonzalez-Martinez, J.A. Zarate, A. Martinez, E. Sanchez-Gonzalez, J.R. Alvarez, E. Lima, E. Gonzalez-Zamora, I.A. Ibarra, Confinement of alcohols to enhance CO<sub>2</sub> capture in MIL-53(Al), *RSC Adv.* 7 (2017) 24833–24840.
- [33] M.W. Hahn, J. Jelic, E. Berger, K. Reuter, A. Jentys, J.A. Lercher, Role of amine functionality for CO<sub>2</sub> chemisorption on silica, *J. Phys. Chem. B* 120 (2016) 1988–1995.
- [34] Y. Cao, Y. Zhao, Z. Lv, F. Song, Q. Zhong, Preparation and enhanced CO<sub>2</sub> adsorption capacity of UiO-66/graphene oxide composites, *J. Ind. Eng. Chem.* 27 (2015) 102–107.





## Ultrathin hydrophobic films based on the metal organic framework UiO-66-COOH(Zr)

Miguel A. Andrés<sup>1,2</sup>, Clemence Sicard<sup>3</sup>, Christian Serre<sup>4</sup>, Olivier Roubeau<sup>2</sup> and Ignacio Gascón<sup>\*1,2</sup>

### Full Research Paper

Open Access

#### Address:

<sup>1</sup>Departamento de Química Física and Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain, <sup>2</sup>Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), CSIC and Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain, <sup>3</sup>Institut Lavoisier de Versailles, UVSQ, CNRS, Université Paris-Saclay, 45 avenue de États-Unis, 78035 Versailles Cedex, France and <sup>4</sup>Institut des Matériaux Poreux de Paris, FRE 2000 CNRS Ecole Normale Supérieure de Paris, Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de Paris, PSL Research University, 75005 Paris, France

#### Email:

Ignacio Gascón\* - igascon@unizar.es

\* Corresponding author

#### Keywords:

hydrophobic coating; Langmuir–Blodgett (LB) films; metal organic framework (MOF); surface modification; UiO-66-COOH(Zr)

*Beilstein J. Nanotechnol.* **2019**, *10*, 654–665.

doi:10.3762/bjnano.10.65

Received: 06 November 2018

Accepted: 07 February 2019

Published: 06 March 2019

Associate Editor: S. A. Claridge

© 2019 Andrés et al.; licensee Beilstein-Institut.

License and terms: see end of document.

## Abstract

This work reports on the fabrication, optimization and characterization of ultrathin films containing submicrometer particles (sMPs) of the hydrophilic and water stable UiO-66-COOH(Zr) metal organic framework (MOF). MOF particles of  $\approx 200$  nm have been synthesized and assembled at the air–water interface by the Langmuir–Blodgett technique. The use of different solvents, mixtures of solvents and surfactants has been investigated in order to improve the stability of MOF dispersions and reduce particle aggregation. The compact MOF/surfactant films containing 10 wt % octadecylphosphonic acid (ODP) have been deposited on substrates of different nature by Langmuir–Blodgett (LB) and Langmuir–Schaefer (LS) methods, showing that the presence of even only one MOF/ODP monolayer can increase the water contact angle of highly hydrophilic substrates such as mica or glass up to  $120^\circ$ . These films were characterized by scanning electron microscopy, grazing incidence X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy and atomic force microscopy, revealing the formation of a continuous film where ODP molecules adopt an almost vertical position and cover MOF particles. Moreover, the presence of MOF particles significantly enhances the surface roughness and allows ultrathin, hydrophobic coverage to be obtained. Finally, it has been shown that the crystallinity and the porosity of the MOF remains almost unaltered in MOF/ODP films.

## Introduction

Metal organic frameworks (MOFs) are well-known, crystalline, porous materials formed by metal ions (or metallic clusters) and organic ligands coordinated in a pre-designed manner to form

pores and/or channels of desired dimensions [1]. These materials tend to have a very high surface area and present several advantages compared to traditional porous inorganic materials,

including chemical diversity and good compatibility with polymers and surfactants [2,3]. Moreover, several strategies which allow the introduction of different functional units into a single framework in a combinatorial fashion have been applied for MOF post-synthetic modification [4] in order to tune and optimize MOF properties. All these features make MOFs very attractive for a wide variety of applications [5], including gas storage [6], membranes for separation processes [7], heterogeneous catalysis [8], sensing [9] or drug delivery [10], among others. Many of these applications require the formation of MOF films onto different kinds of surfaces with precise control of film thickness and homogeneity [11]. Therefore, several strategies have been used for the deposition of MOF films [12], including direct growth [13,14], electrochemical deposition [15], inkjet-printing [16], dip-coating [17], layer-by-layer [18–20], Langmuir–Blodgett [21,22], chemical vapor deposition [23], spin-coating [24] and spray methods [25].

Compared to other methodologies that allow the deposition of MOF thin films, the Langmuir–Blodgett (LB) technique presents some advantages. Previous functionalization of the surface is not necessary and the film obtained can be as thin as one monolayer of MOF particles, which is especially interesting for the development of MOF-based devices that require the use of very small MOF quantities. In some recent studies, we have reported the fabrication at the air–water interface of dense monolayers of nanoparticles of MIL-101(Cr) and MIL-96(Al) MOFs that can be transferred onto different kinds of substrates using the Langmuir–Blodgett (LB) or Langmuir–Schaefer (LS) deposition methods.

Furthermore, the use of these films for CO<sub>2</sub> sensing [21,26] or organic solvent nanofiltration [27] has been investigated. Additionally, we have also explored the fabrication of mixed LB films containing nanometric or micrometric particles of the MOF NH<sub>2</sub>-MIL88B(Fe) and a commercial polyimide, showing that it is possible to obtain ultrathin MOF–polymer hybrid films with a homogeneous distribution of MOF particles within the polymer matrix [28].

In this contribution, submicrometer particles (sMPs) of the metal organic framework UiO-66-COOH(Zr) with size  $200 \pm 80$  nm have been synthesized and the formation of MOF films at the air–water interface has been studied. This MOF was selected due to its chemical stability, its environmentally friendly aqueous synthesis route that leads to submicrometer particles, and its good CO<sub>2</sub> adsorption capacity altogether maintaining good water stability [29–31]. In addition, our experience on the fabrication of MOF LB films has shown that hydrophilic MOFs can lead to LB films of good quality (e.g., MIL-101(Cr) [21] and MIL-96(Al) [26]) and UiO-66-

COOH(Zr) with free pendant –COOH groups also fulfills this requirement.

Firstly, the effect of using different solvents (or mixtures of solvents) for the preparation of MOF dispersions has been investigated. Additionally, different amounts of two well-known surfactants that form stable and compact Langmuir films, behenic acid (BA) [32] or octadecylphosphonic acid (ODP) [33], have been added to MOF suspensions in order to improve their stability and reduce particle aggregation, proving that the addition of a 10% in mass of ODP (relative to MOF mass) significantly improves the suspension stability and film homogeneity.

Interestingly, a recent study has shown that alkyl phosphonic acids, such as ODP, interact with the zirconium oxide clusters situated near and on the surface of Zr-based MOFs and the surface free energy on the exterior of the MOF can be reduced by the octadecyl alkyl chains, spawning superhydrophobic materials [34]. The use of different strategies to modify the MOF surface in order to enhance its water stability has been reported in the last years. This was necessary as several MOFs show poor stability in water-containing environments that hinder their use in many real-world applications [34,35]. Superhydrophobic MOFs could be of interest for a great variety of technological applications, including coatings, paints and fabrics [36]. Moreover, it has been shown [37] that these materials could be used as catalysts and in gas separation under humid conditions.

In this contribution, mixed ODP/MOF ultrathin films have been fabricated onto glass, calcium fluoride, quartz crystal microbalance (QCM), Si(100) substrates and mica and characterized using scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM) and water contact angle (WCA) measurements. The results obtained demonstrate the hydrophobic character of the films obtained, since a single mixed ODP/MOF LB film can increase the water contact angle of highly hydrophilic substrates (glass and mica) up to 120° while maintaining a high transparency.

## Results and Discussion

### Optimization of MOF submicrometer particle Langmuir films: solvent mixtures and surfactants

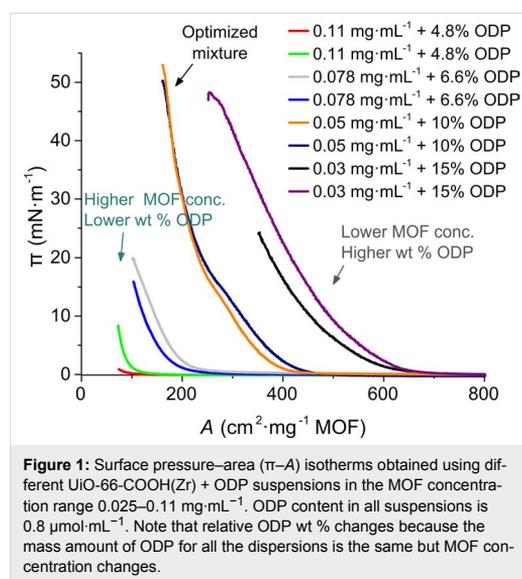
Spherical UiO-66-COOH(Zr) submicrometer particles (sMPs) of  $\approx 200$  nm diameter were synthesized and characterized (see Experimental section and Supporting Information File 1, Figure S1 for PXRD pattern, SEM image and N<sub>2</sub> sorption isotherms at 77 K). Langmuir films of pure MOF sMPs obtained at the air–water interface using diluted suspensions in chloroform

showed a lack of reproducibility, which could be ascribed to poor suspension stability, mostly associated with particle aggregation (see Supporting Information File 1 for details). In order to improve the suspension stability and reduce the particle aggregation, the use of different mixtures chloroform/solvent (short chain alcohols or THF) was explored and THF was eventually chosen (see Supporting Information File 1 for details), as previously done for Langmuir film fabrication of other materials [38–40]. However, although the suspension stability was clearly improved using a 1:4 THF/CHCl<sub>3</sub> volume ratio, the reproducibility of the  $\pi$ - $A$  isotherms was not favorable. This result motivated us to seek other means to improve the MOF sMPs suspension, while avoiding material loss into the subphase. The use of an auxiliary surfactant was chosen since previous studies [21,40–42] have shown that it is an efficient method to obtain stable Langmuir films. When binary mixtures MOF/surfactant are used, the surfactant is expected both to reduce the particle aggregation and improve the formation of compact films at the air–water interface. In this approach, an appropriate surfactant should first be chosen (i.e., it should not react with the MOF). Second, its concentration has to be optimized to enhance film formation in order to preserve the MOF properties. In this study, molecular surfactants were used because of solubility issues of charged surfactants in chloroform.

Mixtures MOF/behenic acid (BA) have been already used with success for MIL-101(Cr) [21]. In this work, MOF suspensions with BA surfactant concentrations in the range 1–10 wt % were tested. Due to the low MOF amounts used, a BA concentration of less than 5 wt % was insufficient for the formation of a BA Langmuir film. For higher BA concentrations, the normalized surface pressure/area isotherms showed lift-off at lower areas per MOF mass in comparison to the bare UiO-66-COOH(Zr) suspensions. Moreover, from the SEM analysis of drop-cast samples from these mixtures, some particles seemed to be fused which could suggest a side reaction between the MOF and the behenic acid (Supporting Information File 1, Figure S5).

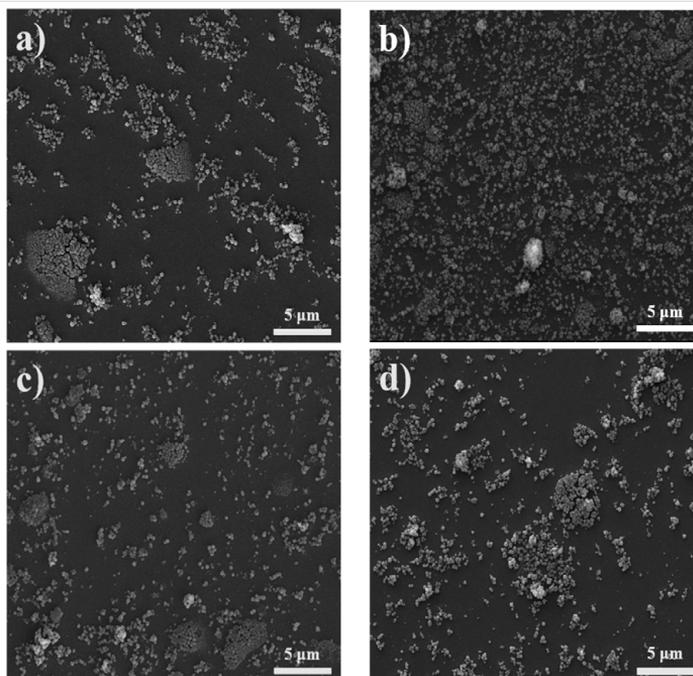
Then, octadecylphosphonic acid (ODP) was explored as an alternative, with a polar phosphonic acid head group instead of the carboxylic acid function. Dispersibility studies were performed first in view of preparing more concentrated MOF suspensions. From these studies, a great improvement in the MOF dispersibility was observed when the suspension contained ODP. The optimal amount of ODP was estimated to be close to 0.8  $\mu\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$ . Different MOF/ODP suspensions in the MOF concentration range 0.025–0.11  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  containing the same ODP concentration (0.8  $\mu\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) were used for the formation of Langmuir films.

Figure 1 shows surface pressure/area isotherms for these mixtures. In this case, an expansion of the isotherms to higher areas per MOF mass was observed in comparison to the isotherms of the pure UiO-66-COOH(Zr) sMPs. Moreover, a better reproducibility in the assayed concentration range (compared to pure MOF films) is observed upon addition of ODP (every run at each surfactant concentration was repeated twice). Brewster angle microscopy (BAM) images together with SEM inspection of preliminary Langmuir film transfers showed that the best results were obtained for the 0.05  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  + 10 wt % ODP suspensions. Moreover, these suspensions led to the best reproducibility in terms of Langmuir film formation (see Figure 1).



**Figure 1:** Surface pressure–area ( $\pi$ - $A$ ) isotherms obtained using different UiO-66-COOH(Zr) + ODP suspensions in the MOF concentration range 0.025–0.11  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ . ODP content in all suspensions is 0.8  $\mu\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$ . Note that relative ODP wt % changes because the mass amount of ODP for all the dispersions is the same but MOF concentration changes.

When these surface pressure–area isotherms are normalized versus the area per ODP molecule, the lift-off always appears at lower areas than in pure ODP films. This reflects that not all the ODP molecules are in contact with water, suggesting that a certain amount of the surfactant should be adsorbed at the surface of the MOF particles. To confirm this fact, and to analyze the architecture of the films, Langmuir films prepared with the optimal MOF/surfactant concentration were transferred onto glass substrates at different surface pressures. Figure 2 shows SEM images of these Langmuir–Blodgett films. From the analysis of the SEM images, it appears that 30  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$  is the optimal transfer pressure in the sense of a more homogeneous MOF distribution and lower particle aggregation. Pressure values higher than 30  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$  lead to a worse MOF coverage of the surface together with a higher particle aggregation, probably due to the collapse of the ODP subjacent film.



**Figure 2:** SEM images of Langmuir–Blodgett films transferred at: (a)  $25 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , (b)  $30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , (c)  $35 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  and (d)  $45 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Spreading suspensions were  $0.05 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  UiO-66-COOH(Zr) + 10 wt % ODP mixtures. The scale bars correspond to  $5 \mu\text{m}$ .

LS and reverse Langmuir–Schaefer (RLS) transfers were also conducted to check if some material loss occurred during the LB transfer process. Similar results were obtained with RLS while conventional Langmuir–Schaefer transfers led to greater particle aggregation above  $30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . In addition, conventional glass substrates were functionalized to make them hydrophobic (by previous self-assembly of the hydrophobic silane HMDS) or more hydrophilic (prior transfer of 4 layers of behenic acid onto the substrate). However, no improvement was observed in any case.

In view of the results obtained, new MOF/ODP mixtures were prepared with a fixed amount of ODP (10 wt %) in the MOF concentration range of  $0.03\text{--}0.11 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ . Langmuir films were fabricated using these mixtures and surface pressure–area and surface potential–area isotherms were registered. The most diluted suspensions ( $0.03 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  UiO-66-COOH(Zr)) led to poor reproducibility, whereas the isotherms of the more concentrated ones were acceptable. To compare the effect of increasing the ODP content on the more concentrated suspensions,  $\pi$ - $A$  isotherms were compared to those of the mixtures containing a variable wt % content of ODP (Supporting Information File 1, Figure S6). An expansion on the lift-off areas was observed and higher pressures were reached. From the SEM analysis of trans-

ferred films, the particle density and film homogeneity was not better than that corresponding to the  $0.05 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  MOF + 10 wt % ODP mixture. Moreover, the most diluted suspensions showed significant aggregation, which probably led to the poor reproducibility of the  $\pi$ - $A$  isotherms.

Overall, LB films of good quality made of UiO-66-COOH(Zr) sMPs can be fabricated by optimizing the composition of the dispersion which involves the use of ODP as a surfactant. We found that the optimal conditions are achieved using chloroform suspensions containing  $0.05 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  of UiO-66-COOH(Zr) and 10 wt % of ODP. Consequently, this suspension was used to prepare the films that were further characterized.

### CO<sub>2</sub> adsorption studies

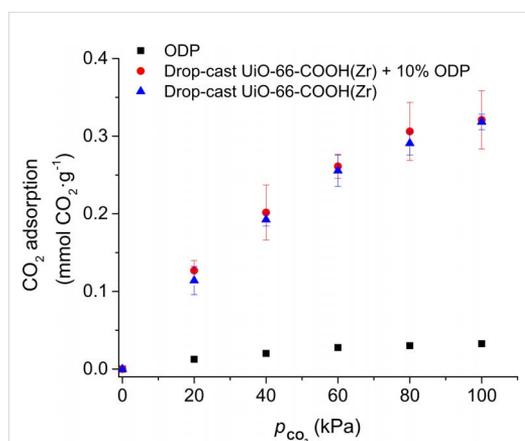
In order to study the effect of the surfactant on the adsorption capacity of the MOF sMPs, CO<sub>2</sub> adsorption studies were performed using the quartz crystal microbalance (QCM)-based setup described in the experimental section.

Drop-cast films of the binary mixture (MOF + 10 wt % ODP) and the components alone (MOF or ODP) were prepared for comparison. The experiments were conducted at 303 K and a

total pressure of 100 kPa, according to the procedure described in the experimental section.

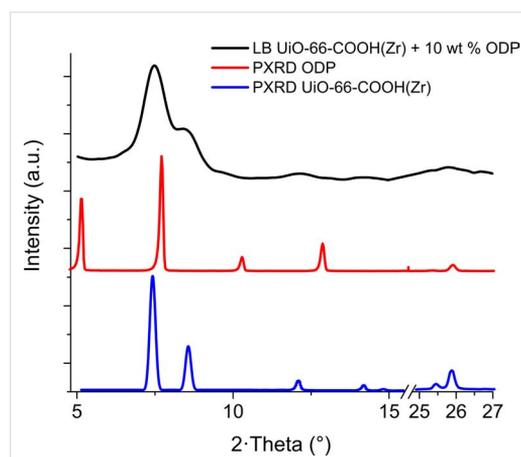
Mass changes were calculated from frequency changes using the Sauerbrey equation [43],  $\Delta f = -C_f \Delta m$ , where  $\Delta f$  corresponds to the observed frequency change in Hz,  $C_f$  is the sensitivity factor of the QCM crystal ( $0.1834 \text{ Hz} \cdot \text{ng}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ , provided by the manufacturer) and  $\Delta m$  is the change in mass per unit area. The deposited mass of the film or drop-cast samples was determined by the change in the resonant frequency after the deposition. The adsorption of  $\text{CO}_2$  was determined from the frequency changes upon varying the  $\text{CO}_2$  content in the gas stream.

Figure 3 shows  $\text{CO}_2$  adsorption isotherms obtained for drop-cast samples of pure UiO-66-COOH(Zr) sMPs and ODP and the mixture UiO-66-COOH(Zr) sMPs + 10 wt % ODP. The adsorption of ODP is almost negligible within the experimental error, while the adsorption of drop-cast films containing UiO-66-COOH(Zr) sMPs is lower than the value determined for the MOF powder using a conventional volumetric method. This has been also observed in previous studies with other MOF [26] and zinc imidazolate frameworks [44] and can be explained by the limitation of the MOF activation conditions in our experimental setup ( $80^\circ\text{C}$  and atmospheric pressure). It can also be observed that the  $\text{CO}_2$  adsorption capacity of the pure UiO-66-COOH(Zr) film is similar to that of mixed film UiO-66-COOH(Zr) + 10 wt % ODP, which is in good agreement with the results reported for other Zr-based MOFs that do not result in significantly reduced adsorption capacity after modification with ODP [34].



**Figure 3:**  $\text{CO}_2$  adsorption isotherms for drop-cast films: pure UiO-66-COOH(Zr) (blue triangles), pure ODP (black squares) and mixture UiO-66-COOH(Zr) + 10 wt % ODP (red circles).

To confirm that the addition of ODP does not alter the crystallinity of the MOF, grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD) studies were performed both on LB and drop-cast samples deposited onto Si(100) substrates (Figure 4 and Supporting Information File 1, Figure S7). The GIXRD patterns of LB samples confirm the main peaks of UiO-66-COOH(Zr), at  $7.4^\circ$ ,  $8.5^\circ$ ,  $12.1^\circ$ ,  $25.5^\circ$  and  $25.9^\circ$ , albeit broadened due to the reduced size of the particles. This broadening, together with the relatively lower intensity, results in some peaks appearing as unique broad humps (e.g.,  $14.1^\circ$  and  $14.8^\circ$ ,  $25.5^\circ$  and  $25.9^\circ$ ). The ODP peaks are not visible on the LB GIXRD pattern due to the low ODP amount contained on the monolayer MOF/ODP film. In addition, a broad feature at  $5.7^\circ$  is present in the MOF/ODP drop-cast sample that corresponds to pure ODP (Supporting Information File 1, Figure S7). Therefore, the crystalline structure of the MOF is preserved upon incorporation of the ODP and film fabrication. FTIR was also used to confirm ODP incorporation in the LB films (Supporting Information File 1, Figure S8). C–H stretch bands from ODP ( $2920$  and  $2851 \text{ cm}^{-1}$ ) are observed in the MOF/ODP LB films.



**Figure 4:** GIXRD pattern of an LB sample of UiO-66-COOH(Zr) + 10 wt % ODP (black line). For comparison purposes, the experimental powder diffraction of UiO-66-COOH(Zr) (PXRD, blue line) and ODP (PXRD, red line) is included.

This demonstrates that this methodology is useful for modifying the surface of the particles without significantly affecting the porosity or crystallinity since both properties are intimately linked in a MOF. Finally, it should also be mentioned that the  $\text{CO}_2$  adsorption capacity at 1 bar for an LB film is similar to that of drop-cast samples but the relative deviations in the measurements of LB films were higher due to the low deposition of MOF ( $2 \mu\text{g}$  for the LB film and  $\approx 6 \mu\text{g}$  for the drop-cast sample).

## Ultrathin hydrophobic coatings

To study the hydrophobic character of LB, LS and RLS films, water contact angle (WCA) values were measured on glass and mica substrates before and after coating with one monolayer mixed film MOF + 10 wt % ODP deposited at  $30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . For comparison, LB and LS films of pure ODP transferred at the same surface pressure were also analyzed. The effect of MOF/ODP ultrathin coverage was similar in both hydrophilic substrates, independent of the transfer method, with WCA values in the range between  $112^\circ$  and  $120^\circ$ , compared to  $10.1^\circ$  and  $40.8^\circ$  for bare mica and glass, respectively (Table 1). These values considerably exceed the WCA obtained with  $\text{NH}_2\text{-MIL88B(Fe)/Matrimid}^\text{®}$  on glass ( $66^\circ$ ), mica ( $19.6^\circ$ ), polysulfone ( $69^\circ$ ) and PIM-1 ( $74.5^\circ$ ) [28].

Interestingly, even a highly hydrophilic substrate like mica showed a clear hydrophobic behavior after being coated with just one MOF/ODP film. Moreover, the increment of the WCA was significantly higher using MOF/ODP coatings than pure ODP films (WCA values between  $92^\circ$  and  $99^\circ$ ) and deviations from the average WCA values were lower with mixed films, which seem to indicate that the coverage obtained with MOF/ODP films is more homogeneous than with pure ODP. Additionally, cast films of the mixture MOF/ODP were also prepared and characterized for comparison purposes, showing that the increment of the WCA is almost negligible ( $35.8^\circ$  and  $20.1^\circ$  on glass and mica, respectively, see Table 1) if the films deposited do not have an ordered structure that completely covers the substrate's surface. Finally, WCA values have been

also measured 12 months after film preparation (Table 1), showing that the ultrathin coverages obtained in this contribution present a remarkable stability: mixed MOF + ODP ultrathin films present, in general, a decrease of the WCA of only  $\approx 7^\circ$  after this period, while LS films deposited on glass even show a slight increase of the WCA value.

Comparing these values to previous studies reported in the literature (see Table 2), it can be concluded that the films fabricated in this work are the thinnest coatings based on MOF showing hydrophobic properties reported up to date. Moreover, these hydrophobic ultrathin films show a high transparency (see Supporting Information File 1, Figure S9) which is an important characteristic in many practical applications.

Aguado et al. [37] obtained hydrophobic SIM-2 by post-synthetic functionalization of SIM-1 films deposited onto anodic alumina disks (MOF layer thickness  $\approx 20 \mu\text{m}$ ). Grzybowski et al. [45] obtained freestanding, porphyrin-based MOF films approximately  $100 \mu\text{m}$ -thick. Ghosh et al. [46] synthesized cross-linked structures formed by the fluorinated UHMOF-100 and the polymer PDMS that were coated onto polypropylene (PP) fabric by a spray coating technique (thickness of the coating not specified). Maji et al. [47] synthesized the three-dimensional supramolecular porous frameworks (NMOF-1) by coordination directed self-assembly of hydrophobic alkyl chains (OPE-C18) with Zn(II) and coated glass substrates using its ethanolic dispersions (thickness of the coating not specified). However, WCA values in most of the previous studies

**Table 1:** Water contact angle values (average  $\pm$  standard deviation) for ultrathin films transferred at  $30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  using different transfer procedures (vertical: LB, horizontal: LS and RLS). The films were prepared using suspensions containing  $0.05 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  of  $\text{UiO-66-COOH(Zr)}$  + 10 wt % ODP. For comparison purposes, uncoated substrates, LB and LS films of pure ODP transferred at  $30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  and drop-cast films were also analyzed.

Sample	Substrate	WCA ( $^\circ$ )	WCA ( $^\circ$ ) 12 months after film preparation
Uncoated substrate	glass	$40.8 \pm 0.3$	<sup>a</sup>
	mica	$10.1 \pm 0.2$	<sup>a</sup>
LB film MOF + 10 wt % ODP	glass	$114.7 \pm 0.6$	$107.2 \pm 0.6$
	mica	$112.5 \pm 0.4$	$105.9 \pm 1.5$
LS film MOF + 10 wt % ODP	glass	$119.5 \pm 0.8$	$120.2 \pm 0.7$
	mica	$109.7 \pm 1.6$	<sup>b</sup>
RLS film MOF + 10 wt % ODP	glass	$117.1 \pm 0.3$	$110.5 \pm 0.8$
	mica	$114.2 \pm 0.8$	$106.0 \pm 1.2$
Drop-cast film MOF + 10 wt % ODP	glass	$35.8 \pm 0.8$	<sup>b</sup>
	mica	$20.1 \pm 0.7$	<sup>b</sup>
LB film ODP	glass	$96.1 \pm 0.5$	$99.4 \pm 0.5$
	mica	$96.6 \pm 2.4$	$92.8 \pm 0.8$
LS film ODP	glass	$92.5 \pm 0.8$	$85.4 \pm 1.5$
	mica	$96.1 \pm 0.3$	$92.3 \pm 0.7$

<sup>a</sup>Not relevant. <sup>b</sup>Sample not available after 12 months.

**Table 2:** Comparative analysis of contact angles of hydrophobic MOFs reported in the literature.

MOF	Sample analyzed	WCA (°)	Ref.
UiO-66-COOH(Zr)	LS film MOF + 10 wt % ODP (thickness ≈200 nm) on glass	119.5 ± 0.8	this work
SIM-2	MOF film (thickness ≈20 μm) on Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	>150	[37]
PCN-222	MOF film (thickness ≈100 μm) on glass	142	[45]
UHMOF-100	MOF@PDMS cross-linked film on PP fabric	135	[46]
NMOF-1	MOF film on glass	160–162	[47]
oCB-MOF-1	MOF packed on glass	140	[48]
MOFF-2	MOF powder dried in a vacuum oven	151 ± 1	[49]
MOFF-3	MOF powder dried in a vacuum oven	134 ± 1	[49]
MIL-53(Al)-AM4	MOF powder pressed onto glass with a spatula	>150	[50]
MIL-53(Al)-AM6	MOF powder pressed onto glass with a spatula	>150	[50]
OPA-UiO-66	MOF powder	160	[34]
Fluorinated ZIF-90	MOF powder	152.4	[51]
SH ZIF-67	MOF powder	146	[52]
UPC-21	MOF powder	145	[53]
Cu <sub>3</sub> (NH-AM10-BTC) <sub>2</sub>	MOF powder pressed on glass (height ≈2 mm)	147	[54]
PESD-1	MOF powder degassed (<10 μm)	>150	[36]
ZIF-8-VF	pressed MOF pellet	173	[55]

[34,36,48–55] have been measured using MOF powders or pellets and the use of these materials as coatings has not been optimized. In this contribution, the substrates have been coated with just one monolayer of mixed MOF/ODP films. Besides, these films contain a well-defined density of uniformly distributed MOF sMPs responsible for the highly hydrophobic character observed. Considering that the WCA values obtained with LB, LS and RLS films were similar, LB films were further characterized due to the advantageous automation of the transfer process in the Langmuir trough used in this study.

To further investigate the structure of the hydrophobic films obtained, pure ODP LB films and mixed MOF/ODP LB films transferred onto mica were analyzed by AFM (Figure 5). The study of pure ODP monolayers showed that the films present some defects and pinholes, which allow a monolayer thickness between 2 and 3 nm to be determined. This value is in good agreement with the thickness previously reported for ODP monolayers deposited onto silver or gold substrates [33] and reveals that molecules in the film adopt an almost vertical position. Moreover, some domains of different sizes and heights up to 25 nm can be observed, which reveal higher accumulation of material. This was probably formed during film transfer, since the area per molecule at the surface pressure during transfer (0.2 nm<sup>2</sup> per molecule) is smaller than the values obtained for self-assembled monolayers (0.25 nm<sup>2</sup>) of ODP onto mica [56].

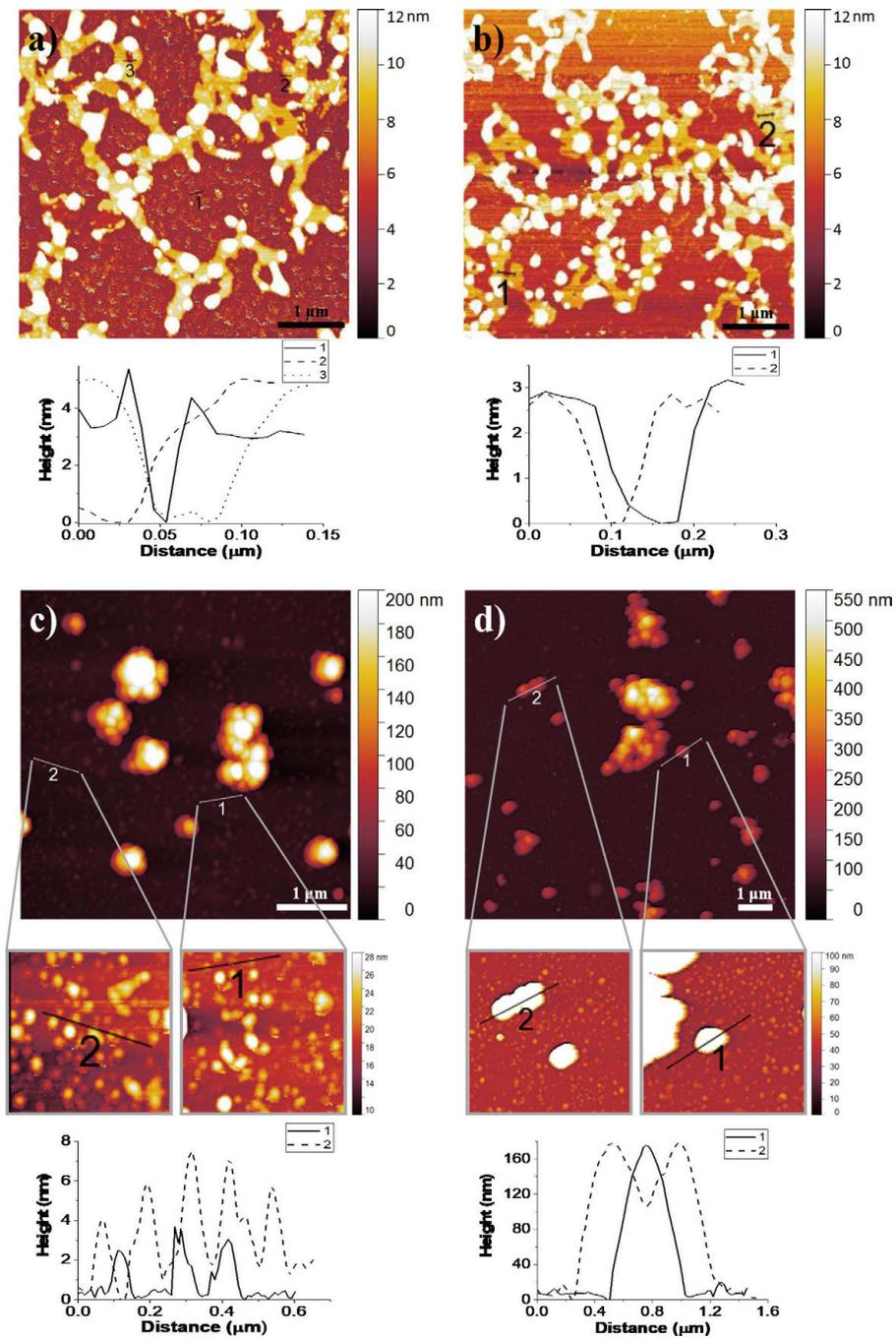
The characteristic structure of the pure ODP films seems to be preserved in mixed MOF/ODP films and, in addition, MOF sMPs can be also observed. The presence of MOF particles sig-

nificantly increases the roughness of the film (pure ODP LB film RMS values are close to 6 nm, while mixed films present RMS values between 40 and 60 nm), which leads to higher WCA values and confirms the advantageous interaction of ODP molecules with the surface of MOF sMPs. In fact, the phase images obtained by AFM, which show ODP covering the MOF sMPs (Supporting Information File 1, Figure S10), support this suggested synergy in order to obtain ultrathin hydrophobic coatings. The results obtained in this contribution suggest that the controlled coating of MOF sMPs can help to engineer surfaces at the nanoscale by finding synergy between surfactants and MOFs. Thus the use of LB, LS and RLS films can be an alternative to tools based on lithography that are common, for example, in the electronics industry.

## Conclusion

The formation of ultrathin films containing sMPs (size 200 ± 80 nm) of the metal organic framework UiO-66-COOH(Zr) at the air–water interface has been studied. Different solvents have been tested in order to improve the quality of the MOF dispersions and the spreading process. However, bare MOF films do not completely cover the water surface, probably due to the dissolution of MOF sMPs into the aqueous subphase.

As an alternative, the fabrication of mixed MOF/surfactant films has been optimized by using octadecylphosphonic acid. The addition of 10 wt % of ODP (relative to MOF mass) to MOF suspensions allows compact MOF/ODP monolayers at the air–water interface to be obtained without significant particle



**Figure 5:** AFM images of a pure ODP LB film (a,b) and a mixed MOF/ODP LB film (c,d), transferred onto mica substrates at a surface pressure of  $30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . RMS values of the images are: (a) 5.70 nm, (b) 6.41 nm, (c) 40.25 nm, (d) 61.28 nm. The films were prepared using suspensions containing  $0.05 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  of UiO-66-COOH(Zr) + 10 wt % ODP.

aggregation. These films can be deposited using the horizontal (LS and RLS) or vertical (LB) deposition methods onto hydrophilic substrates such as glass and mica and the coverage with just one mixed MOF/ODP layer increases the water contact angle up to 120°. The structure of these highly hydrophobic films has been characterized by GIXRD, FTIR, AFM and SEM, revealing that ODP forms a continuous film, with ODP molecules in an almost vertical position, and MOF sMPs, covered by ODP molecules, distributed over the whole surface, providing an elevated roughness to the mixed films that significantly contributes to increase the value of the water contact angle. Moreover, the crystallinity of the MOF particles is preserved in MOF/ODP mixed films.

Additionally, the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of bare UiO-66-COOH(Zr) cast films is similar to that of mixed UiO-66-COOH(Zr)/ODP films, which reveals that the mixture with ODP allows modification of the surface of the sMPs without significantly affecting its porosity.

Compared to other methodologies used for MOF modification in order to obtain highly hydrophobic materials, the fabrication of mixed films containing MOF sMPs and appropriate surfactants could be a very interesting alternative for the development of ultrathin coverage with elevated roughness that significantly increases the hydrophobicity of highly hydrophilic substrates.

## Experimental

### MOF synthesis and characterization

UiO-66-COOH(Zr) was synthesized following a previously reported protocol with slightly modified conditions [31]. 1,2,4-Benzenetricarboxylic acid (BTC) (2.2 g, 10 mmol) from Alfa Aesar (98%) was dissolved under stirring in 25 mL of distilled water at room temperature followed by the addition of zirconium tetrachloride (1.2 g, 5 mmol) from Alfa Aesar (>99.5%). The mixture was then heated under reflux (around 100 °C) for 24 h. The obtained white dispersion was filtered and washed with distilled water. Then, the solid was dispersed in ≈80 mL of distilled water. After heating the solution under reflux for 16 h, the mixture was filtered and washed with distilled water. Approximately 2 g of solid material was obtained from which one part was left to dry at ambient air and the remaining part was suspended in tetrahydrofuran (THF).

Powder X-ray diffraction data (PXRD) of the MOF were collected with a conventional (θ–2θ) Siemens D5000 diffractometer using a Cu radiation source (average K $\alpha$  radiation  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). The PXRD patterns of ODP were collected with a D-Max Rigaku diffractometer using a Cu radiation source operated at 40 kV and 80 mA (average K $\alpha$  radiation  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ).

The sorption measurements were performed at 77 K on a BEL Japan Belsorp Mini apparatus using N<sub>2</sub> as the probing gas. The samples were outgassed at 50 °C under vacuum for 24 h (BEL Japan, Belsorp Prep).

Scanning electron microscopy (SEM) images were recorded on a JEOL JSM-7001F microscope. The samples were coated with a layer of gold.

### Langmuir, Langmuir–Blodgett and reverse Langmuir–Schaefer film fabrication and characterization

The experimental methodology is similar to that described in [21,26,28]. Langmuir film formation was studied in a commercial Langmuir Teflon trough (NIMA, Model 702) with a symmetrical double-barrier configuration and dimensions of 720 × 100 mm. This device was used to register surface pressure vs area ( $\pi$ -A) and Brewster angle microscopy (BAM) images. Another apparatus (KSV-NIMA, Model 2000-System 3) was used for the fabrication of Langmuir–Blodgett (LB), Langmuir–Schaefer (LS) and reverse Langmuir–Schaefer (RLS) films. This commercial trough with dimensions of 775 × 120 mm is also equipped with a symmetrical double-barrier system. Both troughs were kept inside closed cabinets in a clean room at constant temperature (20 ± 1 °C). The compression of the water surface was performed at a constant speed of 6 cm<sup>2</sup>·min<sup>-1</sup>. Ultrapure Milli-Q water ( $\rho = 18.2 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ ) was used as the subphase in all the experiments. The surface pressure was continuously registered in both devices using Wilhelmy balances with a filter paper plate. BAM images were obtained using a KSV NIMA Micro BAM, equipped with a red laser light source (50 mW, 659 nm) with a fixed incidence angle of 53.1°. The spatial resolution of this optical system in the water surface plane is 6  $\mu\text{m}$  per pixel.

Chloroform (CHCl<sub>3</sub>, Macron, >99.8%) was used to prepare UiO-66-COOH(Zr) suspensions. Different concentrations were tested in the range 0.01–0.11 mg MOF·mL<sup>-1</sup>. Tetrahydrofuran (Sigma-Aldrich, ≥99.9%), ethanol (VWR, >99.8%) and methanol (Sigma-Aldrich, 99.8%) were also used to prepare bare MOF and mixed MOF/surfactant suspensions. The suspensions were prepared from dry powders using a Selecta Ultrasons 3000683 ultrasonic bath (30 min) and magnetic stirring at room temperature overnight. In all cases, the suspensions were also sonicated for 30 min before using them for Langmuir/Langmuir–Blodgett film preparation.

Langmuir–Blodgett films were fabricated onto solid substrates (glass and mica) by vertical dipping at a speed of 1 mm·min<sup>-1</sup>. Glass substrates were purchased from Labbox Labware (SLIU-010-50) and mica from Ted Pella (Grade V1, Prod. No. 56).

In the cases specified, glass substrates were immersed into a solution of 1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane (Sigma-Aldrich, 99.9%) for 24 h prior to the transfer process to make the glass surface hydrophobic. The substrates were then rinsed with chloroform to remove the excess silane. Unless otherwise stated, the transfer was performed during substrate emersion.

Langmuir–Schaefer films were also fabricated onto the same type of solid substrates used for Langmuir–Blodgett film fabrication. The substrate was held horizontal and parallel to the water surface using a plastic clamp. When the desired surface pressure was reached, the substrate was approached to the surface at a vertical speed of 1 mm·min<sup>-1</sup>. Once the substrate touched the water surface, it was withdrawn at a vertical speed of 10 mm·min<sup>-1</sup>. In the stated cases, a modified protocol was used. In the so-called reverse Langmuir–Schaefer (RLS) transfer, the substrate was held horizontal to the water surface but immersed in the subphase. The substrate was then slowly raised through the interface when the target surface pressure was achieved.

The drop-cast samples were fabricated spreading drop by drop a total volume of ≈150 μL on the top of the glass and mica substrates similar to those used in LB film fabrication and QCM disks. The suspensions containing 0.5 mg·mL<sup>-1</sup> of pure MOF were used and a proper amount of ODP was added to prepare the mixture containing the MOF and 10 wt % of ODP.

SEM images were taken at 10 kV with a FEG column using a SEM Inspect F50 (FEI Company). All samples were coated with a layer of platinum (5–10 nm) prior to SEM inspection.

IR spectra were obtained using a Perkin Elmer Spectrum 100 spectrometer operated in transmission mode for films and in attenuated total reflectance (ATR) mode for powder samples. The films were deposited onto calcium fluoride windows.

Water contact angle measurements were performed on different substrates using an optical tensiometer (Theta Lite) purchased from Attension. Average values and error are calculated from four measurements performed at different positions of each sample.

Atomic force microscopy (AFM) imaging was conducted on a NTEGRA Aura microscope from NT-MDT under ambient conditions. The equipment was operated in semicontact mode using a SF005&AU006NTF head. AFM data were collected using NT-MDT HA\_NC(B) silicon tips with typical spring constant and resonant frequency of 3.5 N·m<sup>-1</sup> and 140 kHz, respectively.

Grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD) characterization of films deposited onto Si(100) wafers was done using a high-resolution Empyrean diffractometer (PANalytical) operating at 45 kV (generator voltage) and a tube current of 40 mA (Cu K $\alpha$  radiation). A Pixcell 1D medipix3 detector operating in the open detector mode was used. An optimization of the grazing incidence angle was performed for each sample prior to scan acquisition and values were between 0.08° and 0.10°.

CO<sub>2</sub> adsorption was measured using a homemade QCM-based system [21,26] to investigate the effect of ODP on the adsorption capacity of the sMPs. Briefly, the setup consists of two chlorinated polyvinyl chloride (CPVC) CHC-15 crystal holders from Inficon inside a stainless steel cell with a total volume about 200 mL. Two 9 MHz AT-cut QCM crystals (Inficon) are used in each experiment, where one uncoated disk is used as a reference to correct possible frequency drifts mainly due to temperature or gas flow. CO<sub>2</sub> was used as an adsorbate and its concentration into the chamber was controlled with He as a diluting gas. A total gas flow of 50 mL (STP)·min<sup>-1</sup> was used in all the experiments and each gas flow was controlled separately using an Alicat Scientific MC-100SCCM-D/5M mass-flow controller. Prior to each measurement an outgassing step was performed at 353 K for 2 h by flowing He at 50 mL (STP)·min<sup>-1</sup>. Then, the sample was cooled down to 303 K maintaining the same He flow until the frequency stabilizes. The adsorption measurements were conducted at constant temperature (303 K) and five different CO<sub>2</sub> partial pressures were used corresponding to 20%, 40%, 60%, 80% and 100% of CO<sub>2</sub> in volume. As a final step, pure He was used to observe the recovery of the frequency due to eventual CO<sub>2</sub> removal.

## Supporting Information

PXRD, SEM and N<sub>2</sub> sorption isotherm characterization of UiO-66-COOH(Zr) submicrometer particles. Description of the optimization process of Langmuir films using solvent mixtures and complementary surface pressure/area isotherms, BAM images, SEM images, GIXRD, FTIR and AFM characterization of UiO-66-COOH(Zr) + ODP Langmuir and Langmuir–Blodgett films and a picture comparing the transparency of a glass substrate covered with an LB monolayer MOF/ODP with an uncovered glass are also included.

### Supporting Information File 1

Additional experimental data.

[<https://www.beilstein-journals.org/bjnano/content/supplementary/2190-4286-10-65-S1.pdf>]

## Acknowledgements

The research leading to these results has received funding from the European Union Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) under grant agreement number 608490, project M<sup>4</sup>CO<sub>2</sub>, and also financial support from Spanish MINECO and FEDER (projects MAT2016-78257-R and MAT2017-86826-R), the Aragon Government (DGA) and the ESF (research groups E31\_17R). Miguel A. Andrés wants to acknowledge the support of Ministerio de Educación from the Spanish Government under a FPU grant (Formación de Profesorado Universitario).

The authors acknowledge the use of the Servicio General de Apoyo a la Investigación-SAI (Universidad de Zaragoza), the Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA) at the Instituto de Nanociencia de Aragón (INA, Universidad de Zaragoza), and the Servicio de caracterización de superficies y recubrimientos at the Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), for offering access to their instruments and expertise. The authors also thank Dr. Carlos Cuestas for technical support in the SEM image acquisition, Dr. Ainhoa Urtizberea for technical support in the AFM image acquisition, Dr. Guillermo Antorrena for technical support in GIXRD experiments and Prof. Joaquín Coronas for fruitful discussions about film formation and characterization of MOF/ODP films.

## ORCID® iDs

Miguel A. Andrés - <https://orcid.org/0000-0003-3691-3437>

Clemence Sicard - <https://orcid.org/0000-0002-3312-9025>

Christian Serre - <https://orcid.org/0000-0003-3040-2564>

Ignacio Gascón - <https://orcid.org/0000-0002-3492-6456>

## References

- Long, J. R.; Yaghi, O. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1213–1214. doi:10.1039/b903811f
- Lu, W.; Wei, Z.; Gu, Z.-Y.; Liu, T.-F.; Park, J.; Park, J.; Tian, J.; Zhang, M.; Zhang, Q.; Gentle, T., III; Bosch, M.; Zhou, H.-C. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5561–5593. doi:10.1039/c4cs00003j
- Férey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 217–225. doi:10.1021/ar040163i
- Wang, Z.; Cohen, S. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1315–1329. doi:10.1039/b802258p
- Maurin, G.; Serre, C.; Cooper, A.; Férey, G. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3104–3107. doi:10.1039/c7cs90049j
- Fracaroli, A. M.; Furukawa, H.; Suzuki, M.; Dodd, M.; Okajima, S.; Gándara, F.; Reimer, J. A.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8863–8866. doi:10.1021/ja503296c
- Seoane, B.; Coronas, J.; Gascon, I.; Benavides, M. E.; Karvan, O.; Caro, J.; Kapteijn, F.; Gascon, J. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2421–2454. doi:10.1039/c4cs00437j
- Corma, A.; García, H.; Llabrés i Xamena, F. X. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4606–4655. doi:10.1021/cr900392a
- Campbell, M. G.; Dincă, M. *Sensors* **2017**, *17*, 1108. doi:10.3390/s17051108
- Horcajada, P.; Chalati, T.; Serre, C.; Gillet, B.; Sebrie, C.; Baati, T.; Eubank, J. F.; Heurtaux, D.; Clayette, P.; Kreuz, C.; Chang, J.-S.; Hwang, Y. K.; Marsaud, V.; Bories, P.-N.; Cynober, L.; Gil, S.; Férey, G.; Couvreur, P.; Gref, R. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 172–178. doi:10.1038/nmat2608
- Stavila, V.; Talin, A. A.; Allendorf, M. D. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5994–6010. doi:10.1039/c4cs00096j
- Bétard, A.; Fischer, R. A. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1055–1083. doi:10.1021/cr200167v
- Hermes, S.; Schröder, F.; Chelmowski, R.; Wöll, C.; Fischer, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13744–13745. doi:10.1021/ja053523i
- Lu, G.; Hupp, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7832–7833. doi:10.1021/ja101415b
- Ameloot, R.; Stappers, L.; Franssaer, J.; Alaerts, L.; Sels, B. F.; De Vos, D. E. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2580–2582. doi:10.1021/cm900069f
- Zhuang, J.-L.; Ar, D.; Yu, X.-J.; Liu, J.-X.; Terfort, A. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2013**, *25*, 4631–4635. doi:10.1002/adma.201301626
- Demessence, A.; Horcajada, P.; Serre, C.; Boissière, C.; Grosso, D.; Sanchez, C.; Férey, G. *Chem. Commun.* **2009**, 7149–7151. doi:10.1039/b915011k
- Shekhah, O.; Wang, H.; Paradinas, M.; Ocal, C.; Schüpbach, B.; Terfort, A.; Zacher, D.; Fischer, R. A.; Wöll, C. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 481–484. doi:10.1038/nmat2445
- Zhuang, J.-L.; Kind, M.; Grytz, C. M.; Farr, F.; Diefenbach, M.; Tussupbayev, S.; Holthausen, M. C.; Terfort, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8237–8243. doi:10.1021/jacs.5b03948
- Zhuang, J.-L.; Terfort, A.; Wöll, C. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *307*, 391–424. doi:10.1016/j.ccr.2015.09.013
- Benito, J.; Sorribas, S.; Lucas, J.; Coronas, J.; Gascon, I. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 16486–16492. doi:10.1021/acsami.6b04272
- Motoyama, S.; Makiura, R.; Sakata, O.; Kitagawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5640–5643. doi:10.1021/ja110720f
- Stassen, I.; Styles, M.; Greci, G.; Gorp, H. V.; Vanderlinden, W.; Feyter, S. D.; Falcaro, P.; Vos, D. D.; Vereecken, P.; Ameloot, R. *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 304–310. doi:10.1038/nmat4509
- Zhuang, J.-L.; Ceglarek, D.; Pethuraj, S.; Terfort, A. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1442–1447. doi:10.1002/adfm.201002529
- Arslan, H. K.; Shekhah, O.; Wohlgemuth, J.; Franzreb, M.; Fischer, R. A.; Wöll, C. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 4228–4231. doi:10.1002/adfm.201101592
- Andrés, M. A.; Benzaqui, M.; Serre, C.; Steunou, N.; Gascón, I. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *519*, 88–96. doi:10.1016/j.jcis.2018.02.058
- Navarro, M.; Benito, J.; Paseta, L.; Gascón, I.; Coronas, J.; Téllez, C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 1278–1287. doi:10.1021/acsami.7b17477
- Benito, J.; Fenero, M.; Sorribas, S.; Zornoza, B.; Msayib, K. J.; McKeown, N. B.; Téllez, C.; Coronas, J.; Gascón, I. *Colloids Surf., A* **2015**, *470*, 161–170. doi:10.1016/j.colsurfa.2015.01.082
- Yang, Q.; Wiersum, A. D.; Llewellyn, P. L.; Guillerm, V.; Serre, C.; Maurin, G. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9603–9605. doi:10.1039/c1cc13543k
- Biswas, S.; Zhang, J.; Li, Z.; Liu, Y.-Y.; Grzywa, M.; Sun, L.; Volkmer, D.; Van Der Voort, P. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4730–4737. doi:10.1039/c3dt32288b

31. Ragon, F.; Campo, B.; Yang, Q.; Martineau, C.; Wiersum, A. D.; Lago, A.; Guillem, V.; Hemsley, C.; Eubank, J. F.; Vishnuvarthan, M.; Taulelle, F.; Horcajada, P.; Vimont, A.; Llewellyn, P. L.; Daturi, M.; Devautour-Vinot, S.; Maurin, G.; Serre, C.; Devic, T.; Clet, G. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 3294–3309. doi:10.1039/c4ta03992k
32. Gaines, G. L. *Insoluble monolayers at liquid-gas interfaces*; Interscience Publishers, 1966.
33. Marguerettaz, X.; Fitzmaurice, D. *Langmuir* **1997**, *13*, 6769–6779. doi:10.1021/la9707944
34. Sun, Y.; Sun, Q.; Huang, H.; Aguila, B.; Niu, Z.; Perman, J. A.; Ma, S. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 18770–18776. doi:10.1039/c7ta05800d
35. Carné-Sánchez, A.; Stylianou, K. C.; Carbonell, C.; Naderi, M.; Imaz, I.; Maspocho, D. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2015**, *27*, 869–873. doi:10.1002/adma.201403827
36. Rao, K. P.; Higuchi, M.; Sumida, K.; Furukawa, S.; Duan, J.; Kitagawa, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 8225–8230. doi:10.1002/anie.201404306
37. Aguado, S.; Canivet, J.; Farrusseng, D. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7582–7588. doi:10.1039/c1jm10787a
38. Schöne, A.-C.; Schulz, B.; Richau, K.; Kratz, K.; Lendlein, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215*, 2437–2445. doi:10.1002/macp.201400377
39. Paczesny, J.; Wolska-Pietkiewicz, M.; Binkiewicz, I.; Wadowska, M.; Wróbel, Z.; Matula, K.; Nogala, W.; Lewiński, J.; Holyst, R. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 13532–13541. doi:10.1021/acsami.6b03579
40. Rubira, R. J. G.; Aoki, P. H. B.; Constantino, C. J. L.; Alessio, P. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *416*, 482–491. doi:10.1016/j.apsusc.2017.04.155
41. Alejo, T.; Merchán, M. D.; Velázquez, M. M.; Pérez-Hernández, J. A. *Mater. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 286–294. doi:10.1016/j.matchemphys.2012.11.058
42. Olejnik, P.; Gniadek, M.; Palys, B. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 10424–10429. doi:10.1021/jp302040v
43. Sauerbrey, G. *Z. Phys.* **1959**, *155*, 206–222. doi:10.1007/bf01337937
44. Sarango, L.; Benito, J.; Gascón, I.; Zornoza, B.; Coronas, J. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *272*, 44–52. doi:10.1016/j.micromeso.2018.06.018
45. Yoon, S. M.; Park, J. H.; Grzybowski, B. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 127–132. doi:10.1002/anie.201607927
46. Mukherjee, S.; Kansara, A. M.; Saha, D.; Gonnade, R.; Mullangi, D.; Manna, B.; Desai, A. V.; Thorat, S. H.; Singh, P. S.; Mukherjee, A.; Ghosh, S. K. *Chem. – Eur. J.* **2016**, *22*, 10937–10943. doi:10.1002/chem.201601724
47. Roy, S.; Suresh, V. M.; Majji, T. K. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2251–2256. doi:10.1039/c5sc03676c
48. Rodríguez-Hermida, S.; Tsang, M. Y.; Vignatti, C.; Stylianou, K. C.; Guillem, V.; Pérez-Carvajal, J.; Teixidor, F.; Viñas, C.; Choquesillo-Lazarte, D.; Verdugo-Escamilla, C.; Peral, I.; Juanhuix, J.; Verdager, A.; Imaz, I.; Maspocho, D.; Giner Planas, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 16049–16053. doi:10.1002/anie.201609295
49. Chen, T.-H.; Popov, I.; Zenasni, O.; Daugulis, O.; Miljanić, O. Š. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6846–6848. doi:10.1039/c3cc41564c
50. Nguyen, J. G.; Cohen, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4560–4561. doi:10.1021/ja100900c
51. Liu, C.; Liu, Q.; Huang, A. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 3400–3402. doi:10.1039/c5cc10171a
52. Qian, X.; Sun, F.; Sun, J.; Wu, H.; Xiao, F.; Wu, X.; Zhu, G. *Nanoscale* **2017**, *9*, 2003–2008. doi:10.1039/c6nr07801j
53. Zhang, M.; Xin, X.; Xiao, Z.; Wang, R.; Zhang, L.; Sun, D. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 1168–1175. doi:10.1039/c6ta08368d
54. Rubin, H. N.; Reynolds, M. M. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5266–5274. doi:10.1021/acs.inorgchem.7b00373
55. Sun, Q.; He, H.; Gao, W.-Y.; Aguila, B.; Wojtas, L.; Dai, Z.; Li, J.; Chen, Y.-S.; Xiao, F.-S.; Ma, S. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13300. doi:10.1038/ncomms13300
56. Woodward, J. T.; Ulman, A.; Schwartz, D. K. *Langmuir* **1996**, *12*, 3626–3629. doi:10.1021/la9510689

## License and Terms

This is an Open Access article under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>). Please note that the reuse, redistribution and reproduction in particular requires that the authors and source are credited.

The license is subject to the *Beilstein Journal of Nanotechnology* terms and conditions: (<https://www.beilstein-journals.org/bjnano>)

The definitive version of this article is the electronic one which can be found at:  
[doi:10.3762/bjnano.10.65](https://doi.org/10.3762/bjnano.10.65)

# A Porphyrin Spin Qubit and Its 2D Framework Nanosheets

Ainhoa Urtizberea,\* Eva Natividad, Pablo J. Alonso, Miguel A. Andrés, Ignacio Gascón, Michel Goldmann, and Olivier Roubeau\*

Molecular spin qubits have been shown to reach sufficiently long quantum coherence times to envision their use as hardware in quantum processors. These will however require their implementation in hybrid solid-state devices for which the controlled localization and homogeneous orientation of the molecular qubits will be necessary. An alternative to isolated molecules that can ensure these key aspects is 2D framework in which the qubit would act as node. In this work, it is demonstrated that the isolated metalloporphyrin [Cu(H<sub>4</sub>TCP)] molecule is a potential spin qubit, and maintains similar quantum coherence as node in a 2D [CuTCP]Zn<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> metal–organic framework. Mono- and multilayer deposits of nanosheets of a similar 2D framework are then successfully formed following a modular method based on Langmuir–Schaefer conditions. The orientation of the [CuTCP] qubit nodes in these nanosheets is homogeneous parallel to the substrate. These nanosheets are also formed with a control over the qubit concentration, i.e., by dilution with the unmetallated porphyrin. Eventually, 2D nanosheets are formed in situ directly on a substrate, through a simple protocol devised to reproduce the Langmuir–Schaefer conditions locally. Altogether these studies show that 2D spin qubit frameworks are ideal components to develop a hybrid quantum computing architecture.

and gates first arose in the form of purely organic systems, using either the multiple nuclear spins of rationally selected molecules or the electronic spin(s) of open shell organic molecules bearing one or multiple radicals. The careful design and selection of such organic molecules coupled to sophisticated experiments have allowed implementing realistic quantum operations using ensembles of these.<sup>[2]</sup> Paramagnetic coordination complexes were later proposed as alternative molecular spin qubits, after it was argued and shown that the molecule electronic spin orientation and quantum superpositions allow to encode quantum bit (qubit) states.<sup>[3]</sup> Recent improvements in the coherence times of these molecular spin qubits<sup>[4]</sup> and the unique ability to design molecules with multiple qubits as prototypes of quantum gates<sup>[5]</sup> have brought this scheme to a point where it becomes reasonable to envision the design of a magnetic quantum processor. A magnetic molecule has even recently been used to implement Grover's quantum algorithm, albeit using its metal ion nuclear spin.<sup>[6]</sup> One of the advantages of the molecular scheme is that macroscopic numbers of identical qubits are obtained in one sole reaction. While this is appealing for the daunting challenge of scaling to a usable size, common to all proposed schemes,<sup>[7]</sup> the technology to build a scalable quantum architecture based on molecular qubits is

## 1. Introduction

Research toward the development of quantum information has mainly focused on finding and improving the adequate schemes to embody the hardware of this fascinating branch of science.<sup>[1]</sup> Among these, molecular candidates for quantum bits

Dr. A. Urtizberea, Dr. E. Natividad, Prof. P. J. Alonso, Dr. O. Roubeau  
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA)  
CSIC and Universidad de Zaragoza  
Zaragoza 50009, Spain  
E-mail: ainhoa@unizar.es; roubeau@unizar.es

Dr. A. Urtizberea  
Centro Universitario de la Defensa  
Zaragoza 50090, Spain

Dr. A. Urtizberea, Prof. P. J. Alonso, Dr. O. Roubeau  
Departamento de Física de la Materia Condensada  
Universidad de Zaragoza  
Zaragoza 50009, Spain

M. A. Andrés, Dr. I. Gascón  
Instituto de Nanociencia de Aragón (INA)  
Universidad de Zaragoza  
Zaragoza 50018, Spain

M. A. Andrés, Dr. I. Gascón  
Departamento de Química Física  
Universidad de Zaragoza  
Zaragoza 50009, Spain

Dr. M. Goldmann  
Sorbonne Universités  
UPMC Univ. Paris 06  
CNRS-UMR 7588  
Institut des NanoSciences de Paris  
F-75005, Paris, France

Dr. M. Goldmann  
Faculté des Sciences Fondamentales et Biomédicales  
Université Paris Descartes  
75006 Paris, France

Dr. M. Goldmann  
Synchrotron SOLEIL  
L'Orme des Merisiers  
Saint-Aubin, BP 48, 91192, Gif-sur-Yvettes, France

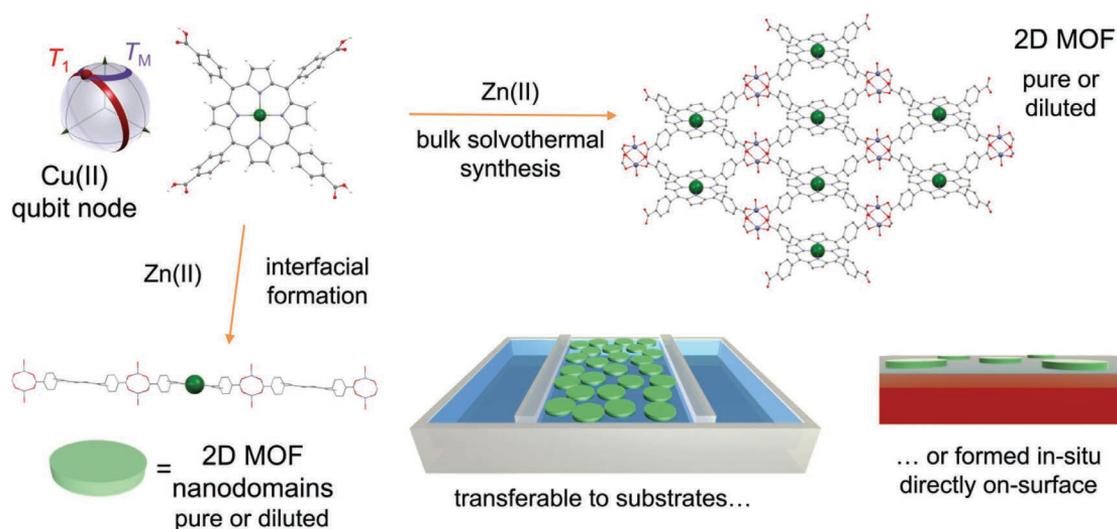
 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/adfm.201801695>.

DOI: 10.1002/adfm.201801695

not yet available. We have nonetheless recently proposed and evaluated the feasibility of hybrid devices in which molecular qubits would be integrated at constrictions along superconducting coplanar resonators.<sup>[8]</sup> For this proposal to work, two compulsory requirements are i) that only one molecular qubit be coupled to each constriction and ii) that the strong coupling regime be reached. The latter is in itself a challenge but calculations and experiments indicate that this could be attainable<sup>[8,9]</sup> by optimizing the constriction size, the qubit coherence times and obviously the integration of the molecules on the constriction surface itself. Another aspect of relevance for this integration is that the energy gaps and couplings of all qubits should not differ significantly over the whole device. This implies that in addition to being chemically identical, each qubit molecule has to maintain a similar, preferred orientation with respect to the constriction surface.

Research dealing with molecular nanomagnets on surfaces<sup>[10]</sup> has shown that the integration of molecular qubits as isolated molecules on surfaces would be feasible but that the control of their surface density, i.e., the number of qubit per constriction in our hybrid architecture, and orientation would be difficult.<sup>[11,12]</sup> A valid alternative to using isolated molecules lies in domains of extended 2D frameworks in which the molecular qubit would act as node (see **Figure 1**).<sup>[8]</sup> Indeed, the subjacent network periodicity would enforce naturally the strict identity and homogeneous orientation of all molecules/nodes, while the necessary control on the number of qubits per surface area could be attained by a proper control of dilution with a nonmagnetic analog node. The relative inertness of a network with respect to an isolated molecule may also prove relevant for the robustness

of hybrid solid-state devices. To build such 2D networks, porphyrin analogs to the Cu(II) phthalocyanines for which relatively long coherence times have been observed<sup>[4d,13]</sup> appear as good candidates for the qubit nodes. Indeed, a large number of extended networks are known that form using metal(II) porphyrin molecules bearing four coordinating substituents such as carboxyphenyl or pyridine in combination with metal ions.<sup>[14]</sup> These are mostly 3D networks in which 2D planes of metal(II) porphyrin are pillared in different ways. There are however a few systems that do present a 2D structure with unpillared planes.<sup>[15]</sup> For one of these, ultrathin sheets of few such planes were even produced using a surfactant-assisted synthesis.<sup>[16]</sup> More interestingly, similar 2D structures have been formed at the air–water interface and deposited on substrates with a variable number of 2D layers by a sequential procedure.<sup>[17]</sup> In brief, the 2D assembly process uses coordination of the carboxylic acid groups of 5,10,15,20-tetrakis(4-carboxyphenyl)-porphyrin (H<sub>4</sub>TCPP, either as free-base or as its [Co(H<sub>4</sub>TCPP)] complex), spread over an aqueous subphase, with metal ions of the subphase forming M<sub>2</sub>(COO)<sub>4</sub> paddle-wheel nodes. The coordination network growth occurs over the liquid surface and is thus forced into a 2D topology, allowing the formation of highly crystalline 2D monolayers.<sup>[18,19]</sup> These were shown to form very fast as domains of sizes in the range 10–140 nm.<sup>[18,19]</sup> Transfer to a substrate is carried out by horizontal dipping after compressing these preformed domains, and multilayer structures can be formed by sequential cycles, generating stacks of the 2D frameworks. The advantages of this method for our objectives are the robustness of the metalloporphyrin core, the coherence of bulk deposits in terms of structural phase and 2D layer domains, and



**Figure 1.** Schematic representation of the elaboration of 2D MOFs built on a Cu(II) porphyrin qubit, either as a bulk solid (top) or 2D nanodomains formed interfacially on a Langmuir trough or directly on a substrate (bottom). The bulk synthesis (top) involves solvothermal reaction in DMF with Zn(II) ions resulting in a pillared 2D MOF structure built on tetracarboxylate paddlewheels. Reaction with a mixture of free-base and metallated porphyrin allows to form magnetically diluted analogs. Interfacial synthesis (bottom) involves spreading a porphyrin solution on an aqueous solution containing Zn(II) ions resulting in the fast formation of crystalline 2D nanodomains with a similar topology as the bulk material. These nanosheets are formed on a Langmuir trough for their transfer onto various substrates through Langmuir–Schaeffer procedure or directly on a thin aqueous layer covering a mica surface.

their demonstrated stability.<sup>[17b]</sup> Interestingly, the method has also been successfully extended to [Pd(H<sub>4</sub>TCPP)],<sup>[18]</sup> as well as to ditopic and extended analogs of H<sub>6</sub>TCPP.<sup>[20]</sup> Nonetheless, this research has mainly been aimed at crystal engineering goals, and so far only paramagnetic Cu(II) ions have been used for the paddle-wheel node connecting the metalloporphyrin units.

In this work, we aim to evaluate the adequateness of similar metalloporphyrin 2D frameworks for their implementation as monolayer of 2D networks of spin qubits, using [Cu(H<sub>4</sub>TCPP)] and Zn(II) ions as respectively potential qubit and diamagnetic nodes (Figure 1). Thus, this work first reports the synthesis, X-ray structure and magnetic properties of 2[Cu(H<sub>4</sub>TCPP)]·4.5DMF·1.5H<sub>2</sub>O (**1**) and its 2D metal-organic framework (MOF) {[CuTCPP]Zn<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>∞</sub>·2DMF (**2**). This allows to demonstrate the potential of the isolated [Cu(H<sub>4</sub>TCPP)] molecule as spin qubit, as well as to confirm it maintains similar quantum coherence in its 2D framework. We then adapt the Langmuir-Schaefer procedure mentioned above to successfully form mono- and multilayer deposits of a similar 2D {[CuTCPP]Zn<sub>2</sub>} framework. We also show the ability to form these same deposits with a control over the qubit concentration, e.g., by dilution. Eventually, we demonstrate that isolated 2D nanosheets can be formed in situ directly on a substrate, thereby opening their implementation at specific localizations on a hybrid device.

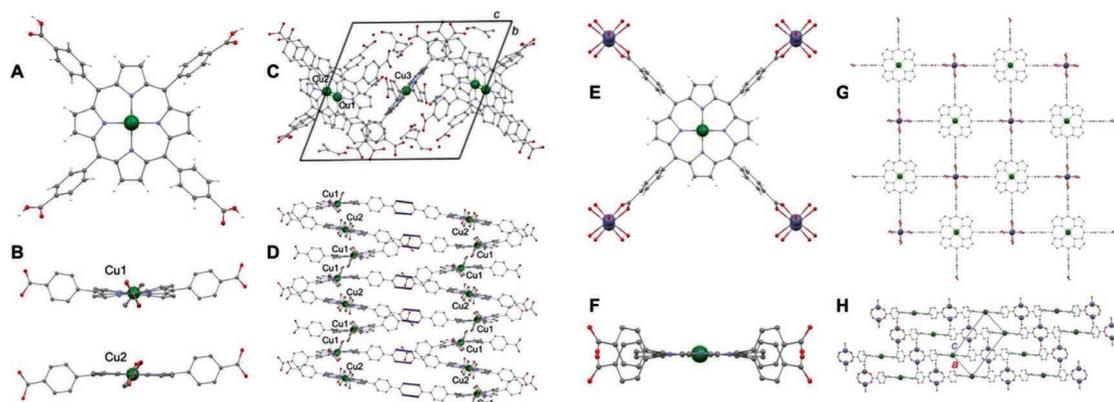
## 2. Results and Discussion

### 2.1. Synthesis and Structures of the Qubit Node and its 2D MOF

The isolated qubit candidate **1** is obtained by reaction of copper acetate and H<sub>6</sub>TCPP in dimethylformamide (DMF) and crystallizes as shiny purple thin plates from the workup DMF:H<sub>2</sub>O solution. Indication of the successful metallation of the porphyrin is found in the FT-IR spectrum, with the disappearance of the ν<sub>N-H</sub> and δ<sub>N-H</sub> bands, respectively at 3309 and 963 cm<sup>-1</sup> in the free-base H<sub>6</sub>TCPP (Figure S1, Supporting Information). Modifications of the spectrum in the C=O and C-OH stretchings and appearance of a band typical of aliphatic ν<sub>C-H</sub> at 2926 cm<sup>-1</sup> also point at the incorporation of DMF, in agreement with the crystal structure (see below). The matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectroscopy (MALDI-TOF-MS) spectra of crystals dissolved in MeOH (matrix: CHCA and DIT, Figure S3, Supporting Information) exhibit the expected molecular peak at *m/z* = 851, thus showing the [Cu(H<sub>4</sub>TCPP)] molecule is stable in the conditions used for the formation of Langmuir films and frozen-solution electron paramagnetic resonance (EPR). UV-vis absorption spectrum (Figure S4, Supporting Information) confirms these observations, with the Soret band at 416.4 nm, shifted by ≈3 nm with respect to the free-base H<sub>6</sub>TCPP, and the observation of one main Q-band at 539.6 and a second much weaker band at ≈577 nm, typical of absorption spectra of Cu(II) porphyrins. The 2D framework **2** was formed by reacting the preformed [Cu(H<sub>4</sub>TCPP)] with zinc nitrate under autogeneous pressure in DMF, thus using conditions similar to those used to obtain many 3D frameworks,<sup>[14]</sup> albeit without any pillaring ligand. Tiny block purple crystals of the targeted MOF **2** with

formula {[Cu(TCPP)]Zn<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>∞</sub> were obtained in high yield. A similar procedure was previously used with free-base H<sub>6</sub>TCPP and an excess of the zinc salt, resulting in the formation of two polymorphs of {[Zn(TCPP)(H<sub>2</sub>O)]Zn<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>∞</sub> MOF (coined respectively PPF-1 and BNAS-11).<sup>[15b,c]</sup> For EPR experiments, magnetically-diluted analog **2**<sub>1%</sub> was prepared using the same procedure and isolated as a polycrystalline powder. The IR spectra of the two materials are virtually identical (Figure S2, Supporting Information) and confirm the carboxylic groups are now deprotonated and participate in coordination bonds. The absence of the δ<sub>N-H</sub> band in the spectrum of **2**<sub>1%</sub> and metal content analysis confirm the assumption that all porphyrins are metallated and the formulation {[CuTCPP]<sub>0.01</sub>{Zn(H<sub>2</sub>O)TCPP]<sub>0.99</sub>Zn<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>∞</sub>.

Compound **1** crystallizes in the triclinic *P*-1 space group (Table S1, Supporting Information) as a solvate with formula 2[Cu(H<sub>4</sub>TCPP)]·4.5DMF·1.5H<sub>2</sub>O. The structure consists of three crystallographically distinct neutral [Cu(H<sub>4</sub>TCPP)] molecules, one in general position, [Cu1], and the other two having their central Cu site on an inversion center, [Cu2] and [Cu3], as well as lattice DMF and water molecules. All three Cu(II) ions reside at the center of the porphyrin macrocycle and exhibit a close to square planar geometry with no axial ligand (Figure 2A,B). The two molecules sitting on an inversion center are very similar and show only very little distortion of both the Cu(II) square-planar coordination sphere and the porphyrin macrocycle. Their Cu-N bonds are homogeneous at 1.998(8)/2.002(7) and 1.991(6)/1.996(5) respectively for [Cu2] and [Cu3], while the *cis* N-Cu-N angles are all very close to 90° (Table S2, Supporting Information). For both, the pyrrole N atoms and the Cu site pertain to the same plane, the largest displacement of the porphyrin macrocycle off this plane being only 0.138 Å ([Cu2]) and 0.135 Å ([Cu3]), in both cases for one of the external pyrrole carbons. The dihedral angles between neighboring pyrrole rings is only 5.34°/4.04° respectively for [Cu2]/[Cu3] (Table S3, Supporting Information). The Cu-porphyrin core in both these molecules is therefore basically undistorted and flat. On the contrary, the porphyrin macrocycle of the molecule in general position, [Cu1], exhibits some appreciable saddle-distortion, with its pyrrole rings pointing alternatively upward and downward out of the N<sub>4</sub> plane. The pyrrole N atoms are ±0.084 Å off their mean plane while the maximal displacements of the pyrrole external carbons out of this mean N<sub>4</sub> plane are in the range 0.383–0.556 Å. Neighboring pyrrole rings form dihedral angles in the range 11.54–14.93°. Meanwhile, the distortion at the Cu site is in comparison rather limited. Indeed, Cu1 is only 0.014 Å out of the N<sub>4</sub> plane, while the Cu-N bond lengths remain rather similar and the *cis* N-Cu-N angles are still very close to 90° (Table S2, Supporting Information). A further difference between the saddled and symmetric molecules lies in the orientation of the two pairs of phenyl rings pointing out of the macrocycle mean plane, respectively toward the same side or opposite sides (Figure 2B). The lattice DMF and water molecules form hydrogen bonds both with each other and the [Cu(H<sub>4</sub>TCPP)] molecules (Table S3), but do not participate in any network connecting the different [Cu(H<sub>4</sub>TCPP)] molecules. In the packing, the [Cu1] and [Cu2] molecules form 1D stacks running approximately along the *a* axis (Figure 2C,D, angle between mean N<sub>4</sub> planes = 17.31°, Cu1...Cu2 and Cu1...Cu1 separations of 6.32 and 4.92 Å), which are maintained by



**Figure 2.** Views of the solid-state structure of **1** (left) and **2** (right): A) face-on view of one ([Cu1]) of the three [Cu(H<sub>4</sub>TCPP)] molecules; B) edge-on view of two of the three [Cu(H<sub>4</sub>TCPP)] molecules showing the stronger saddle distortion of one of them ([Cu1], top; [Cu2] bottom, [Cu3] being very similar to [Cu2]); C) view along the *a* axis showing the 1D stacks formed by [Cu1] and [Cu2] molecules and their interactions with the [Cu3] molecule; D) lateral view of the 1D stacks formed by [Cu1] and [Cu2] molecules and their interactions through double H-bonds of their carboxylic acid groups. Note that only one every two [Cu1] molecule is involved in these interstack H-bonding. E) face-on view of the {Cu(TCPP)} node connected to four [Zn<sub>2</sub>] paddle-wheel connecting units; F) edge-on view of the {Cu(TCPP)} node; G) view of the 2D square grids, the Cu...Cu diagonal corresponding to the *b* axis; H) stacking of the 2D planes viewed along the *b* axis. For clarity, hydrogens are only shown in A and E. Color code: Cu, green; Zn, light violet; O, red; N, light blue, C, gray; H, white.

intermolecular C–H... $\pi$  interactions (Figure S6, Supporting Information). In addition, these 1D stacks are also maintained through interactions with the third molecule [Cu3], in the form of stacked phenyl and carboxylic group  $\pi$  clouds from the three molecules (Figure 2C and Figure S7, Supporting Information). Besides, the 1D stacks are also connected with each other through double H-bonds between carboxylic groups of the [Cu1] and [Cu2] molecules (Figure 2D, interstack Cu1...Cu2 separation of 22.04 Å).

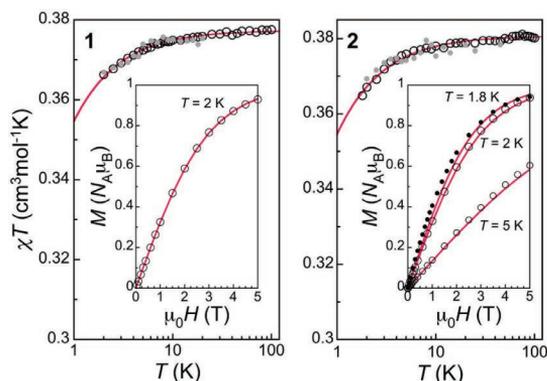
The 2D framework **2** crystallizes in the monoclinic *P2<sub>1</sub>/m* space group as {[Cu(TCPP)}Zn<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>∞</sub>·2DMF}. The structure is built by {Cu(TCPP)} units connected through Zn<sub>2</sub>(COO)<sub>4</sub> paddle-wheels, forming neutral 2D square grids parallel to the *b* axis (Figure 2E,F,G). The grid diagonal distances corresponding to the Cu...Cu and in-plane [Zn<sub>2</sub>]...[Zn<sub>2</sub>] shortest separations are, respectively, 16.689 Å (the *b* axis) and 16.567 Å. These grids are stack-shifted along the *a* axis (Figure 2H), resulting in an interplane separation of 4.986 Å, and shortest Cu...Cu separation of 6.655 Å (the *a* axis). The most significant interplane interaction arises from the H-bond between the H<sub>2</sub>O molecule completing the square-pyramidal environment of the Zn(II) ions and the closest carboxylic oxygen of the neighboring planes, the O3...O1 separation being 3.21 Å (Figure S8, Supporting Information). The plane thickness can be estimated as  $\approx$ 6.3 Å through the separation between the axial water molecules on the [Zn<sub>2</sub>] paddle-wheel. Because the Cu(II) ion occupies a 2/*m* special position, by symmetry it lies in the porphyrin N<sub>4</sub> macrocycle plane and the only deviation from perfect square-planar environment comes from the slightly different Cu–N bond distances at 1.94(6) and 1.96(7) Å, respectively for N1 and N2 sites. The porphyrin ring system is essentially flat (Figure 2F) with the maximal displacements of the pyrrole external carbons out of the N<sub>4</sub> plane at 0.261 Å and pyrrole–pyrrole dihedral angle of 8.15°. The carboxyphenyl rings are tilted

with respect to the porphyrin plane by 83.0°, being nearly perpendicular to the layers (Figure 2G).

Overall, the {Cu(TCPP)} unit in **2** is extremely similar to the [Cu(H<sub>4</sub>TCPP)] moieties in **1**, in particular the Cu(II) ion environment, while the 2D sheets are comparable with those built on {Zn(TCPP)(H<sub>2</sub>O)} in PPF-1 and BNAS-11.<sup>[15b,c]</sup> The main differences with these related 2D materials are found in the stacking of the planes. In PPF-1, adjacent layers are stacked in an AB pattern with an interlayer separation of 8.747 Å, and the porphyrin Zn site on top of the [Zn<sub>2</sub>] paddle-wheel, by symmetry.<sup>[15b]</sup> In BNAS-11, bilayers are formed by weak interactions with an interlayer separation of 7.835 Å and a similar stack-shift as in **2**.<sup>[15c]</sup> These bilayers stack in an (AB)(AB) pattern, with a bilayer separation of 8.904 Å, and the porphyrin Zn site on top of the nearest [Zn<sub>2</sub>] paddle-wheel from adjacent bilayer. The stacking motif in **2** is thus the most efficient, with a unique interlayer separation, 4.986 Å, significantly shorter. This is most likely related to the absence of axial ligand at the {Cu(TCPP)} unit and the fact the Cu(II) ion lies within the porphyrin plane, contrary to what is observed in the related materials PPF-1 and BNAS-11 in which the Zn(II) lies out of the porphyrin plane and is axially coordinated by a water molecule.<sup>[15b,c]</sup> These differences likely induce structural disorder in the diluted analog **2**<sub>1%</sub>. In fact, the powder XRD patterns of **2**<sub>1%</sub> can mostly be ascribed to the BNAS-11 phase (Figure S9, Supporting Information), as could be expected. This means that while the overall 2D sheet structure remains the same, the packing in the diluted analog **2**<sub>1%</sub> may be an intermediate between the two structural phases.

## 2.2. Magnetic Properties

The equilibrium paramagnetic susceptibility  $\chi$  of the two bulk materials **1** and **2** mostly depict an isolated Cu(II)



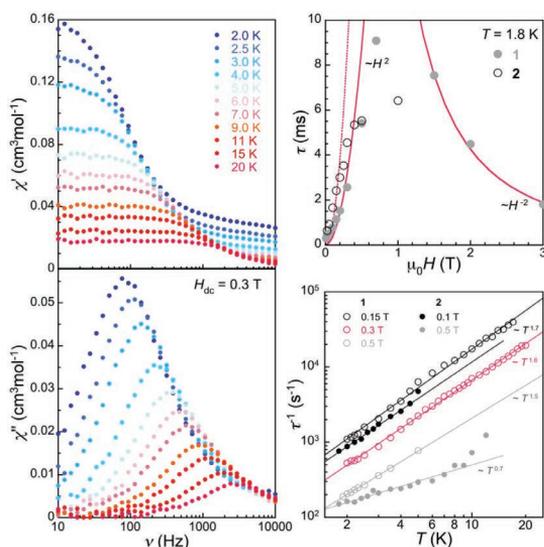
**Figure 3.** Temperature dependence of  $\chi T$  for **1** (left) and **2** (right) as derived from *dc* measurements at 0.01 T (empty symbols) and zero-field *ac* measurements at 10 Hz (full gray symbols). The solid red lines are Curie–Weiss fits with  $C = 0.3773(1)/0.3807(2)$   $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$  and  $\theta = -0.064(2)/-0.074(2)$  K, respectively. Insets: Magnetization isotherms at the indicated temperatures for both compounds. The magnetization isotherm of a 24-layers  $\{[\text{Cu}(\text{T CPP})]_n\text{Zn}_2\}$  nanosheets deposit on Mylar at 1.8 K is also included as full black symbols (right). The solid red lines correspond to the Brillouin function for  $S = 1/2$  and  $g = 2.0$ .

paramagnetic ion. The  $\chi T$  product for **1** of  $0.375 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  at 100 K agrees well with the expected  $S = 1/2$  spin-only value, and a slight decrease is only observed below 10 K, reaching  $0.365 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  at 2 K (Figure 3, left). This minute decrease can be attributed to very weak antiferromagnetic interactions. A Curie–Weiss analysis of the susceptibility provides a Weiss temperature of  $-0.064(2)$  K, confirming that the influence of interactions is weak. The corresponding data for the bulk MOF **2** are almost indistinguishable from those of **1**, with in this case a Weiss temperature of  $-0.074(2)$  K (Figure 3 right). For both materials, field-dependence of the magnetization agrees with the Brillouin function for an  $S = 1/2$  paramagnetic ion (insets in Figure 3), supporting the absence of any strong magnetic interactions.

The continuous wave (CW) X-band EPR spectrum of polycrystalline **1** (Figure S13a, Supporting Information) is characteristic of an axial Cu(II) isolated ion showing a clearly resolved hyperfine structure in the parallel feature. No significant modification of the spectrum is observed between 300 and 6 K. The spectra can be described by the spin Hamiltonian  $H = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \mathbf{S} + \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S}$ , where  $\mathbf{S}$  is the electronic spin ( $S = 1/2$ ) and  $\mathbf{I}$  the nuclear spin ( $I = 3/2$ ) and  $\mathbf{g}$  and  $\mathbf{A}$  are, respectively, the gyromagnetic and hyperfine tensor which have axial symmetry. A fairly good description of the spectrum is obtained with principal values  $g_{\parallel} = 2.2$ ,  $g_{\perp} = 2.065$ ,  $A_{\parallel} = 590$  MHz, and  $A_{\perp} < 30$  MHz (Figure S13a, Supporting Information), in line with those reported for other square-planar Cu(II) porphyrin molecules.<sup>[21]</sup> Additionally we have measured the CW-EPR of **1sol**, a diluted frozen solution of **1** in MeOH- $d^4$ : EtOH- $d^6$  1:1 mixture, at 6 K (Figure S13b, Supporting Information). The similarity of the spectra, in particular the position of the features, indicates that the spin Hamiltonian parameters and therefore the electronic structure of the Cu(II) moiety are similar in solution and in solid **1**. The solution spectrum in addition exhibits a resolved hyperfine structure arising from the coupling with the N nuclei.

The X-band CW EPR spectrum of **2** presents differences when compared with that of polycrystalline **1** (Figure S13b, Supporting Information). It does not show any resolved hyperfine structure and presents a strongly anisotropic broadening in such a way that the “parallel” feature is barely detected. This strongly suggests the existence of sufficient exchange interactions between the magnetic moieties to delocalize the spin.<sup>[22]</sup> This interpretation is reinforced taking into account the spectrum of the magnetically diluted analog  $\mathbf{Z}_{19\%}$  where the spatial correlation length of the intermoieties exchange interaction should be severely reduced. Indeed, its spectrum (Figure S13b, Supporting Information) is similar to that of **1**, with additional resolution of the hyperfine structure due to the coupling with N nuclei, which agrees with the fact the  $\{\text{Cu}(\text{T CPP})\}$  unit in **2** is extremely similar to the  $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{T CPP})]$  moieties in **1**, and suggests similar spin Hamiltonian parameters as those derived for **1**.

*Ac* magnetic susceptibility measurements were used to probe the low-temperature dynamics of the magnetization of both bulk materials (Figure 4 and Figures S10–S12, Supporting Information). A nonzero out-of phase susceptibility  $\chi''$  is visible only upon application of *dc* magnetic fields, indicative of field induced slow magnetic relaxation. Characteristic relaxation times  $\tau$  were determined from the frequency-dependence of  $\chi''$  at various applied *dc* fields at 1.8 K, reaching various ms at optimal fields. Variable temperature measurements were also performed, at optimal *dc* fields of 0.15, 0.3, and 0.5 T for **1** and 0.1 and 0.5 T for **2**. Within our accessible range of frequency (10 kHz), maxima in  $\chi''$  were observed up to 20 K. Similar values of  $\tau$  were derived by fitting a generalized-Debye model to the data or by simply taking the frequency at which  $\chi''$  is maximum and applying the relation  $\tau^{-1} = 2\pi\nu_{\text{max}}$  (Figure 4, right). The spin–lattice relaxation of noninteracting paramagnetic centers can act via various acoustic phonon processes usually involving direct one-phonon process, two-phonon Raman processes, or excitations to energy orbital levels or Orbach process.<sup>[23]</sup> Interactions, even weak, can also play a dominant role. Here, the spin–lattice relaxation is found to be  $\approx H^2$  at low field, which is usually attributed either to lattice two-phonon processes<sup>[24,25]</sup> or to magnetic interactions.<sup>[26]</sup> The temperature dependence of the relaxation rate of both compounds is fairly weak and characterized by a dependence  $\approx T^n$ , with  $n$  in the range 1.4–1.7, except at 0.5 T in the case of **2** for which  $n$  is even smaller (Figure 4, right). At temperatures below the material Debye temperature  $\Theta_D$ , the temperature dependence of the relaxation rate for isolated Kramers ions without a real level to be excited, as is the case here, is expected to be of the form  $\tau^{-1} = R_{\text{dir}}T + R_{\text{Raman}}T^9$ .<sup>[27]</sup> However, phonon bottleneck, whose effect is larger at high magnetic concentrations, is known to result in a  $\tau^{-1} \sim T^2$ . Moreover, the spin–lattice relaxation in **1** at high fields is  $\approx H^{-2}$  instead of the  $\approx H^{-4}$  field dependence expected for the direct process, dominant at high fields in a Kramers ion. This too is usually ascribed to the effect of phonon bottleneck that slows down the direct relaxation process.<sup>[28]</sup> Overall, the spin–lattice relaxation in **1** and **2** is likely dominated by two-phonon Raman processes at low fields, and one-phonon direct process at high fields, while being strongly affected by phonon bottleneck. Identifying specific vibrational modes relevant for the spin dynamics could help reduce these effects by adequate synthetic design, but requires combined spectroscopic, calorimetric, and theoretical studies, as



**Figure 4.** Left: frequency dependence of the in-phase (top) and out-of-phase (bottom) *ac* magnetic susceptibility of **1** at 0.3 T *dc* field. Right, top: relaxation time as a function of the *dc* magnetic field at 1.8 K; solid lines are fits to  $\tau \sim H^{-2}$  ( $\mu_0 H < 1$  T) and  $\tau \sim H^{-2}$  ( $\mu_0 H > 1$  T). Right, bottom: temperature dependence of the spin–lattice relaxation rate  $\tau^{-1}$ ; solid lines are fits to  $\tau^{-1} \sim T^n$  (see text).

done recently for the  $[\text{Cu}(\text{mnt})_2]^{2-}$  ion,<sup>[29]</sup> that are beyond this work. On the other hand, studies of the spin–lattice relaxation of series of vanadyl complexes have shown that one way to minimize this effect is to increase the stiffness of the molecular qubit environment.<sup>[30]</sup> Here the porphyrin macrocycle is already quite rigid, so that improvements could only be expected from stiffer 2D frameworks for example using ethynyl–phenyl linkers.

Interestingly, similar values of  $\tau$  are observed in both **1** and **2**, indicating the framework structure of the latter does not modify significantly the spin relaxation of the  $\{\text{Cu}(\text{T CPP})\}$  unit. In fact, relaxation is slightly slower in the 2D framework material **2**, likely due to a more rigid lattice, i.e., a higher  $\Theta_D$ . More importantly, the fairly long spin–lattice relaxation times, of the order of various ms at low temperatures, suggest that phase coherence times can also be relatively long, as observed for analogous Cu and VO phthalocyanines.<sup>[4d,13]</sup>

### 2.3. Evaluation of Quantum Coherence

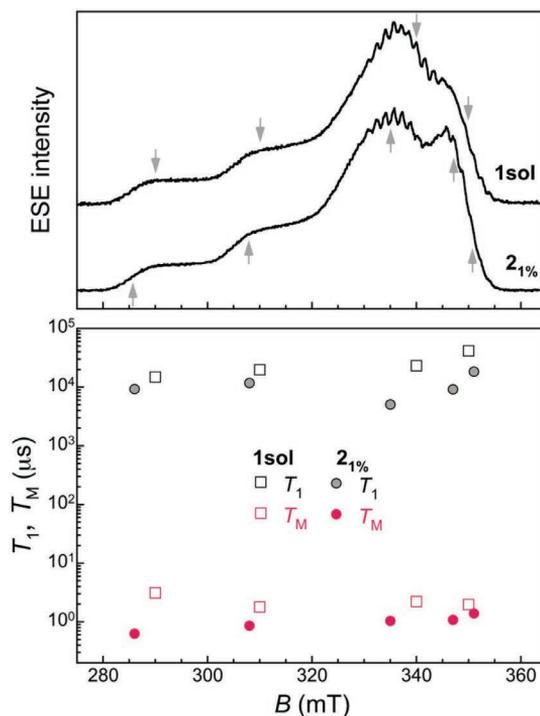
To evaluate the quantum coherence of the  $\{\text{Cu}(\text{T CPP})\}$  unit, and thus its potential as spin-based qubit, we turn to pulsed EPR spectroscopy. In polycrystalline **1** no electron spin echo (ESE) is observed at temperatures down to 4 K as a likely consequence of the shortening of the relaxation time by spin–spin interactions. To minimize these interactions, diluted samples are preferred and spin dynamics measurements were done on **1sol**. The CW-EPR measurements (see above and Figure S13b in the Supporting Information) suggest that the magnetic moieties keep their structure in solution. The use

of deuterated solvents allows reducing the effects of hyperfine interactions with solvent hydrogen nuclei. Using a 2-pulse (2p) sequence, ESE is detected at any magnetic field in the CW-EPR spectrum (Figure 5). The echo-induced EPR spectrum for **1sol** is indeed in excellent agreement with an absorption analog of the CW spectrum (Figure S14, Supporting information), confirming the  $\{\text{Cu}(\text{T CPP})\}$  unit presents a measurable quantum coherence.

Phase memory times  $T_M$  have been obtained by measuring the ESE following a 2p Hahn sequence of  $\pi/2$  and  $\pi$  pulses separated by a varying interval  $\tau$ . The ESE decay was measured at 6 K at four main features of the spectrum, i.e., 290, 310, 340 and 350 mT (indicated in Figure 5) The decay is strongly modulated and was reproduced with the function in Equation (1)

$$\gamma(\tau) = \gamma_0 + A_{2p} e^{-2\tau/T_M} \left\{ 1 + k e^{-(2b\tau)^2} \cos(2\pi\nu\tau + \varphi) \right\} \quad (1)$$

that corresponds to an exponential decay including a modulation due to a Gaussian distribution of frequencies centered on  $\nu$  (see Figures S15 and Table S4 in the Supporting Information). The derived values of  $T_M$ , in the range 2.4–5  $\mu\text{s}$ , are depicted in Figure 5 for the different magnetic fields. On the



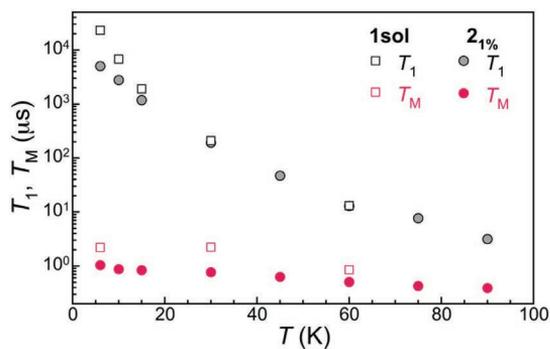
**Figure 5.** Top: ESE-detected 2p EPR spectrum of the dilute frozen solution **1sol** ( $\nu = 9.7304$  GHz,  $\tau = 160$  ns) and polycrystalline **2<sub>1%</sub>** ( $\nu = 9.7581$  GHz,  $\tau = 120$  ns). The vertical arrows indicate the fields at which spin dynamics have been studied. Bottom: spin–lattice relaxation ( $T_1$ , black symbols) and phase memory times ( $T_M$ , red symbols) for **1sol** and **2<sub>1%</sub>** as indicated.

other hand, the mean modulation frequency,  $\nu$ , increases with the magnetic field, taking values between 1.96 and 2.31 MHz (Table S4, Supporting Information), close to twice the nuclear Larmor frequency of  $^{14}\text{N}$  (1.08 MHz at 350 mT). Measurements were also conducted at 30 and 60 K at 340 mT (Figure S16, Supporting Information). Interestingly, the phase coherence time appears to be temperature-independent at least up to 30 K where  $T_M = 2.24(3)$   $\mu\text{s}$ , similar to the value at 6 K (Figure 6). At 60 K,  $T_M$  has decreased to 0.85(4)  $\mu\text{s}$  possibly due to thermal processes associated with spin–lattice relaxation and softening of the glassy frozen solution.<sup>[30a,31]</sup>

The field and temperature dependence of the longitudinal relaxation time,  $T_1$ , was also explored via inversion recovery experiments, in which the ESE signal induced through a Hahn-echo sequence is measured as a function of the delay time,  $t_d$ , after an initial inversion pulse (Figures S17 and S18, Supporting Information).<sup>[32]</sup> In this case an exponential dependence fails to reproduce the observed behavior (as illustrated in Figure S17a in the Supporting Information) and we use instead a stretched exponential, that can be given by Equation (2)<sup>[33,34]</sup>

$$\gamma(t_d) = \gamma_\infty - \gamma_0 e^{-(t_d/\beta T_1)^\beta} \quad (2)$$

that satisfactorily fits the experimental data (Figure S17b and Table S4, Supporting Information). At 6 K,  $\beta$  takes a value close to 0.6 that suggests a distribution of lattice relaxation times whereas the mean value of  $T_1$  increases with the magnetic field, from 14.8 ms at 290 mT to 41.5 ms at 350 mT (Figure 5). This field dependence is in line with the variation of  $\tau$  with applied  $dc$  field derived from  $ac$  magnetic susceptibility (see above). At 340 mT,  $T_1$  decreases with increasing temperature, from 23.2(7) ms at 6 K down to 13(1)  $\mu\text{s}$  at 60 K (Figure 6 and Table S5, Supporting Information). Although the decrease of  $T_M$  observed at 60 K may involve thermally driven relaxation processes,  $T_1$  remains about one order of magnitude higher than  $T_M$ , and is therefore not yet the limiting factor for  $T_M$ . Overall, the phase memory times for **1sol** are reasonably long, in the range of those found for Cu or VO phthalocyanines.<sup>[4d,13]</sup> As for these analogues, the present study of the spin dynamics thus demonstrates that the {Cu(TCPP)} unit can be employed to embody a spin qubit with reasonable quantum coherence.



**Figure 6.** Temperature dependence of the longitudinal relaxation time  $T_1$  and phase memory time  $T_M$  for **1sol** and polycrystalline **2<sub>1%</sub>** as indicated and at, respectively,  $B = 340$  and  $335$  mT.

No ESE has been detected in polycrystalline **2**, down to 6 K. Similarly to **1**, this is likely due to the spin–spin interaction present in such magnetically concentrated samples. Nevertheless, a 2p ESE is detected in the case of the dilute analog **2<sub>1%</sub>** for any magnetic field in its CW-EPR spectrum. The 2p ei-EPR spectrum of polycrystalline **2<sub>1%</sub>** is given in Figure 5 and compared with its CW-EPR analog in Figure S14, showing that both, ei- and CW-EPR spectra, arise from the same magnetic entity. This ESE observation allows performing similar experiments and data analysis as those described above for **1sol**, thus determining the field and temperature dependence of both, the phase memory time,  $T_M$ , and the mean longitudinal relaxation time,  $T_1$ , of **2<sub>1%</sub>** (Figures S19–S22 and Tables S6 and S7, Supporting Information). The dependence of  $T_M$  and  $T_1$  with the magnetic field at 6 K is depicted in Figure 5, while their temperature variations are included in Figure 6. As for **1sol**, an exponential function fails to describe the inversion recovery behavior observed in **2<sub>1%</sub>** and a stretched exponential dependence was used to describe it. Therefore,  $T_1$  values have to be read as the mean value of a distribution of longitudinal relaxation times. At 6 K, values of  $T_1$  in the range 9.3–18.5 ms are found for **2<sub>1%</sub>**, lower but of the same order as those of **1sol**. In fact, the temperature dependence of  $T_1$  derived for **2<sub>1%</sub>** is almost identical to that of the frozen solution (Figure 6), indicating the solid-state 100-fold dilution is sufficient to suppress the effect of spin–spin interactions. Indeed, the phase memory time,  $T_M$ , at 6 K in the diluted **2<sub>1%</sub>** is of the same order as found in frozen solution. At 335 mT,  $T_M$  of **2<sub>1%</sub>** decreases only very slightly with increasing temperature from 1.04  $\mu\text{s}$  at 6 K to 0.39  $\mu\text{s}$  at 90 K (Figure 6 and Table S7, Supporting Information). Overall, the {Cu(TCPP)} unit in **2<sub>1%</sub>** maintains coherence times about twice smaller than **1sol** over the whole studied temperature range. To explain the slightly shorter  $T_M$  in **2<sub>1%</sub>**, other aspects than a possibly insufficient dilution may be relevant. In this respect, it should be mentioned that the strong modulation of the ESE decay present in **1sol** is not observed in **2<sub>1%</sub>**. In fact, only a very weak modulation is present (see  $k$  values in Tables S4 and S6, respectively, for **1sol** and **2<sub>1%</sub>**), with a frequency of  $\approx 12$ –15 MHz, therefore corresponding to coupling with protons. It is important to realize that the former results do not guarantee the absence of a modulation due to interaction with protons in the 2p-ESE decay of **1sol**. Indeed, it could be present but buried by the heavy modulation due to interaction with the  $^{14}\text{N}$  nuclei, which is absent or significantly reduced in the case of **2<sub>1%</sub>**. The observed heavy modulation strongly suggests that the  $^{14}\text{N}$  coupling is close to the “exact cancellation” condition<sup>[35]</sup> in **1sol**. Consequently, one of the nuclear transitions in an electronic manifold is practically isotropic, so that it is enhanced in orientationally disordered systems. Departure from this “exact cancellation” condition due to a slight modification of the effective hyperfine coupling results in a significant decrease of the modulation depth and consequently the  $^{14}\text{N}$  contribution becomes undetectable.<sup>[35b]</sup> The displacement of the Cu(II) ions slightly off the porphyrin  $\text{N}_4$  plane in **2<sub>1%</sub>** due to some structural disorder induced by the dilution in a different structural phase would very likely involve modification of the effective hyperfine coupling, which even modest would result in departure of the “exact cancellation” condition, and therefore explain the absence of strong modulation of the ESE decay in **2<sub>1%</sub>**. In any case, the quantum coherence of

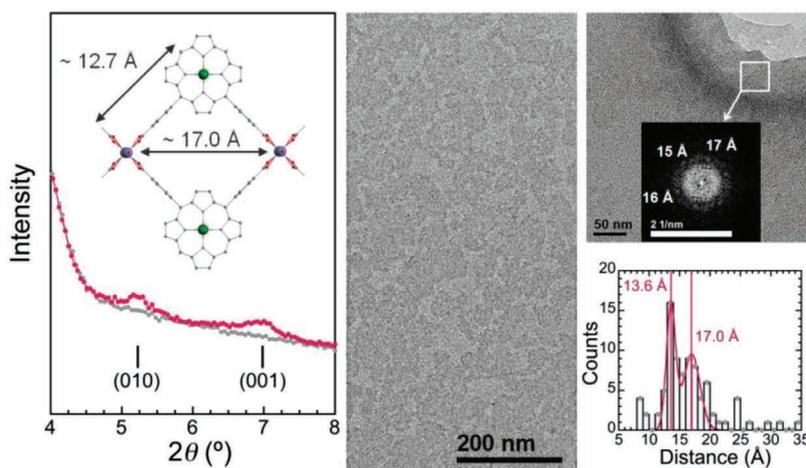
the {Cu(TCPP)} node in its diluted 2D MOF 2<sub>1%</sub> remains reasonably long, even at such relatively high temperatures as 90 K. This therefore validates the strategy envisioned here, for which these robust structurally rigid qubit frameworks now need to be made as on-surface nanosheets.

#### 2.4. Fabrication and Characterization of 2D MOF Nanosheets

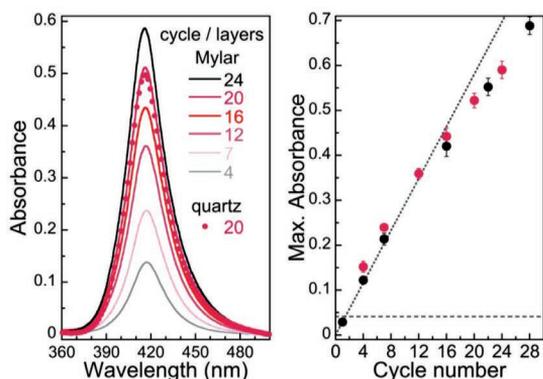
{Cu(TCPP)} building blocks were assembled into a 2D framework layer at the air/water interface, following the procedure used by Makiura for {Co(TCPP)}<sup>[17]</sup> and adjusting conditions to ensure that similar highly crystalline MOF layers are obtained. Thus, a CHCl<sub>3</sub>:MeOH solution of 1 was spread over a ZnCl<sub>2</sub> aqueous solution in a Langmuir trough, and the surface pressure–area ( $\pi$ -A) isotherms were recorded. These were found to be similar to that reported for the {Co(TCPP)}/Cu system (Figure S24, Supporting Information), albeit only for Zn(II) concentrations of the subphase equal or superior to 0.1 M, while no differences were observed with the Cu(II) subphase from 0.0001 to 0.1 M.<sup>[17b]</sup> For lower Zn(II) concentrations of the subphase, the Langmuir isotherm has the same shape but shifts toward lower areas. The larger molecular areas compared with those observed when using pure water as subphase are still consistent with the binding of Zn(II) ions to the metal-porphyrin. Moreover, the similarity of the  $\pi$ -A isotherm and molecular areas obtained with more concentrated subphases compared to those reported previously for the Cu(II) subphase indicate that a similar molecular arrangement occurs. The only difference is that a higher subphase concentration is required using ZnCl<sub>2</sub>. This concentration dependence is likely associated with a less efficient formation of 2D domains with Zn(II) ions than with the more labile Cu(II) ions. Overall, and by

analogy with the {Co(TCPP)}/Cu system, domains of a crystalline 2D framework are likely formed. To confirm this, in situ synchrotron grazing-incidence X-ray diffraction measurements were performed under the same conditions as those used for the transfer to substrates (see below and experimental section). The in-plane XRD pattern shows two clear diffraction peaks at  $2\theta = 5.2$  and  $7.1^\circ$  (1.701 and 1.252 nm) that are fully consistent with the (010) and (001) reflections of bulk 2, albeit with a slightly expanded cell with  $b = 17.00$  Å and  $c = 12.95$  Å (Figure 7, left). The absence of diffraction in the expected range for the corresponding (011) reflection likely indicates a higher pseudo-tetragonal symmetry of the nanosheets with respect to bulk 2. The highly crystalline nanosheets were compressed and transferred at 5 mN m<sup>-1</sup> onto various types of substrates for their characterization, either as mono- (i.e., 1 transfer) or multiple layers. Specifically Si(100) was used for atomic force microscopy (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), quartz for absorption spectroscopy, Mylar for magnetic measurements, absorption spectroscopy, AFM and XPS, and carbon-coated Cu grids for transmission electron microscopy (TEM).

TEM images of the material transferred at 5 mN m<sup>-1</sup> directly onto the carbon-coated Cu grid depict a rather homogeneous and continuous deposit (Figure 7 and Figure S25, Supporting Information), in which domains can be distinguished. Fast Fourier transforms (FFTs) of many areas point at the presence of characteristic intermetallic distances of  $\approx 1.70(2)$  and  $1.36(1)$  nm (Figure 7), in good agreement with the in situ grazing-incidence x-ray scattering (GIXS) data, and thus indicating crystalline domains of the 2D framework are successfully transferred. In agreement with the formation of [{Cu(TCPP)}Zn<sub>2</sub>] sheets, absorption spectra after successive deposition cycles (Figure 8 and Figure S4, Supporting Information) show a characteristic spectra similar to that of [Cu(H<sub>4</sub>TCPP)], with



**Figure 7.** Left: In situ synchrotron GIXS of [Cu(H<sub>4</sub>TCPP)] over a  $100 \times 10^{-3}$  M ZnCl<sub>2</sub> subphase at a surface pressure of 5 mN m<sup>-1</sup> (red symbols). Background of the sole subphase is shown as gray symbols. Vertical ticks indicate the (010) and (001) reflections of compound 2 with a slightly expanded cell, as shown as inset. Middle: characteristic TEM image of 1-cycle transfer. Right, top: example of FFT of a selected TEM image area, in which reciprocal space points can be observed and assigned to characteristic distances. Right, bottom: histogram collecting characteristic distances of several selected areas, together with a bimodal normal distribution fit of the data, performed avoiding artifacts arising from the grid carbon coating (see the Supporting Information).



**Figure 8.** Left: evolution of the absorption spectra of successive steps of the formation of a 24-layers  $\{[Cu(TCPP)]Zn_2\}$  deposit on Mylar. The spectrum corresponding to a similar 20-layer deposit over quartz (dot symbols) is also included to show the reproducibility of the process over different substrates. Right: maximum absorbance of the Soret band as a function of the number of deposition cycle, for two separate experiments, showing again a good reproducibility. Error bars represent the standard deviation from the measurement of the spectra taken over three points of the substrate. The horizontal dashed line represents the absorption calculated for a monolayer.<sup>[36,37]</sup> The dotted line corresponds to the expected increase per layer considering the absorption for 1 layer.

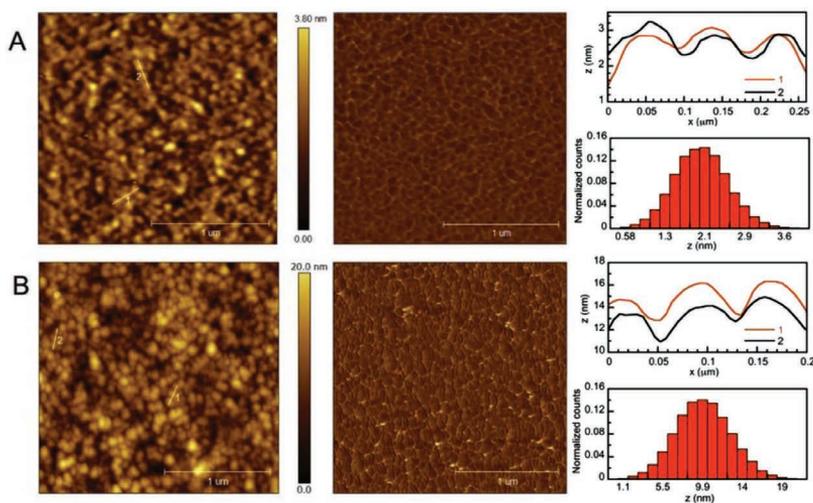
Soret and Q-bands respectively at 416.0, 552.5, and  $\approx 593$  nm. The red-shift of the Q-bands with respect to 1 can result from the deprotonation and coordination of the carboxylic acid groups as well as from orientation effects associated with the 2D structure and deposition. The identical spectra obtained at various positions of the substrate also indicate macroscopically homogeneous deposits. The magnitude of the maximum absorbance of the Soret band after one sole transfer is slightly inferior but very close to that calculated for one  $\{[Cu(TCPP)]Zn_2\}$  sheet,<sup>[36,37]</sup> pointing at a good and almost complete coverage of the surface with nanosheets, considering the transferred material is made of domains. This is in good agreement with AFM observations (see below). The observed near-linear increase with the number of transfer cycles indicates that this is maintained throughout multiple transfers. The slight departure from the linear increase after 16 cycles may be ascribed to the small increase of the surface roughness making the transfer less efficient.

AFM images indicate that a single transfer results in a full and homogeneous coverage of the substrate (Figure 9A), in agreement with TEM observations. Such a uniform coverage is maintained upon multiple deposition cycles, as observed for a 28-layers deposit (Figure 9B), and in line with the linear increase of the maximum absorbance of the Soret band with the number of transfer cycles. The deposits are structured by nanosheet rounded domains, a morphology similar to that observed for the  $\{Co(TCPP)\}/Cu$  analog deposits.<sup>[17b]</sup> In particular, the lateral size of the domains,  $\approx 50$ – $100$  nm, is in the range previously deduced by in situ synchrotron GIXS for the  $\{Co(TCPP)\}/Cu$  nanosheets formed interfacially, as well as with those observed in TEM images. The roughness does not significantly increase with the number of layers, with a RMS of

0.52 nm for a single cycle and 2.43 nm for a 28-cycle transfer. The estimated height of the domains is rather homogeneous, in the range 1–3 nm. The average height of 1-cycle transfer, 2.1 nm (Figure 9A right) would correspond to few- 1 to 4 - stacked layers, considering an interplane separation of 0.7 nm, slightly larger than in the structure of 2. Considering the dense surface coverage and the necessary defects due to the packing of domains, this agrees with the magnitude of the maximum absorption at the Soret band, which is close to that calculated for 1 continuous molecular layer perfectly parallel to the surface. Adequate compression of the preassembled domains is key to yield the obtained dense full substrate coverage. Indeed, transfer conducted at  $0.5 \text{ mN m}^{-1}$  only provides an uneven partial coverage (Figure S26, Supporting Information), while higher surface pressures (above  $30 \text{ mN m}^{-1}$  for metalloporphyrin analogs<sup>[18–20]</sup>) result in increased surface roughness due to deformation or stacking of neighboring sheets.

XPS confirms the presence of Cu and Zn (Figure S28, Supporting Information) with peaks at binding energies in agreement with those of the expected bonding states, as well as the absence of Cl thereby precluding that  $ZnCl_2$  is deposited. High-resolution spectra for the Cu 2p region show that the shape of the peaks and the BE values of the multilayers are very close to those of 1. The Zn/Cu ratio of 2.06 derived from high-resolution spectra is consistent with the value expected for 2D square grid layers as in 2.

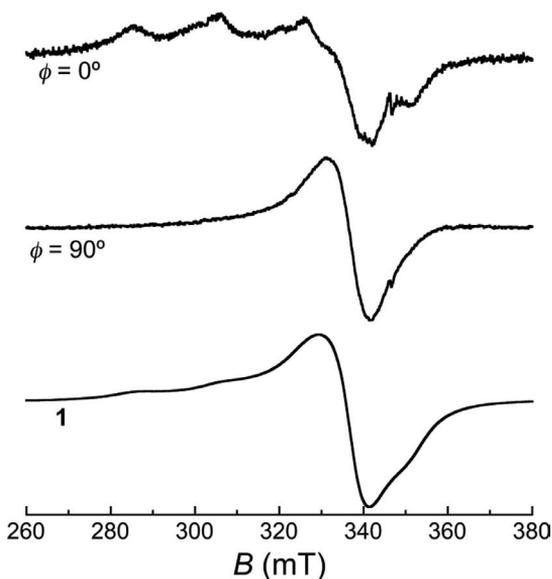
The CW-EPR spectrum of a 24-layers  $\{[Cu(TCPP)]Zn_2\}$  nanosheets deposit on Mylar depends on the magnetic field angle with respect to the normal to the substrate,  $\varphi$ . While the spectrum observed when the magnetic field lays in the sheet plane ( $\varphi = 90^\circ$ ) consists of a simple line in the “perpendicular” feature of the spectrum of 1, the spectrum taken with the magnetic field normal to the sheet ( $\varphi = 0^\circ$ ) is dominated by the parallel features showing a clear hyperfine structure with the Cu nuclei (see Figure 10 and Figure S23 of the Supporting Information for the full rotation). Due to the low signal to noise ratio likely resulting from the low amount of magnetic entities, an in-depth study of the spectrum and its dependence on  $\varphi$  cannot be done. However, the observed dependence of the CW-EPR spectrum with  $\varphi$  clearly indicates that the Cu(II) moieties are mainly disposed with their  $CuN_4$  plane parallel to the substrate, confirming an homogeneous orientation of the  $\{Cu(TCPP)\}$  moieties. This validates the advantage of the 2D framework strategy that enforces a common orientation of the qubit nodes. In spite of that, the observation of a minor “perpendicular” contribution in the  $\varphi = 0^\circ$  spectrum does indicate either some structural defect within the nanosheets, and/or, more likely, a distribution of nanosheets orientation, probably due to the multilayer nature of the studied deposit. Similarly to 1 and 2, the magnetization versus field curve of the same 24-layers deposit on Mylar agrees with a Brillouin function (Figure 3, right), only with a scale factor corresponding to  $\approx 9.54 \times 10^{15}$  spins  $cm^{-2}$ . Considering a surface density of one Cu(II) ion per  $2.89 \text{ nm}^2$  as derived from the in situ GIXS data, this translates into an equivalent of 80 molecular planes, i.e., each transfer cycle would result in the deposition of 3.3 molecular planes. Within the assumptions made and experimental errors, this is consistent with the corresponding estimations made through AFM and absorption spectroscopy.



**Figure 9.** AFM observations for A) 1-cycle and B) 28-cycles  $[\{\text{Cu}(\text{TCPP})\}\text{Zn}_2]$  deposits on Mylar. Left: topography images with rms roughness of 0.52 nm A) and 2.43 nm B). Middle: phase images show full surface coverage. Right: Section profiles and height histograms showing the films are nanostructured by small domains of about 50–100 nm size.

These results altogether provide confident proof that crystalline 2D MOF nanosheets of  $\{\text{Cu}(\text{TCPP})\}$  units connected through diamagnetic  $\text{Zn}_2(\text{COO})_4$  paddle-wheel nodes, similar to those found in **2**, are successfully constructed and transferred onto different substrates, either as mono- or multiple

layers. Although no ESE could be detected for the 24 layers  $[\{\text{Cu}(\text{TCPP})\}\text{Zn}_2]$  nanosheets deposit, this is a likely consequence of significant shortening of  $T_M$  due to spin–spin interactions, as in polycrystalline **2**. In analogy with the polycrystalline samples, it is reasonable to consider that a magnetically diluted deposit would present similar quantum coherence as **2**<sub>1%</sub>, although much thicker deposit would be necessary to reach the detection limit of our pulsed-EPR instrument.

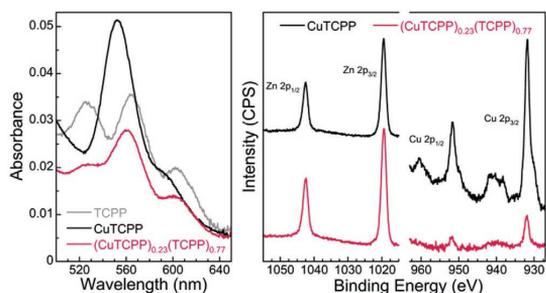


**Figure 10.** CW-EPR spectra of a 24 layers  $[\{\text{Cu}(\text{TCPP})\}\text{Zn}_2]$  nanosheets deposit on Mylar at 6 K with magnetic field parallel ( $\phi = 90^\circ$ ) and perpendicular ( $\phi = 0^\circ$ ) to the substrate. The CW-EPR spectrum of **1** is shown for comparison (bottom trace).

## 2.5. Toward Integration into Hybrid Devices: Dilution and On-Surface Structuration

Reading and manipulation of qubits state toward quantum computation will necessarily require their integration into solid-state devices, and therefore their structuration on surfaces. This is the case for our recent proposal of a hybrid quantum processor, whose feasibility relies on the possibility of integrating a molecular qubit with sufficiently long coherence time within a nanoconstriction of about 100 nm width.<sup>[8,38]</sup> As we have shown so far, the approach based on 2D MOF with qubit node evaluated here allows to maintain reasonable coherence time while also ensuring a reproducible and homogeneous qubit orientation and environment. Interestingly, the 50–100 nm lateral size of the nanocrystalline domains deposited appear nicely suited for the required spacing in the device. A key remaining requirement for an adequate integration are that only one qubit be coupled per constriction, which translates into the necessity to control the location of isolated 2D nanosheet domains as well as to be able to dilute these with nonmagnetic nodes. This section provides evidence that both aspects are feasible.

To demonstrate that deposits of 2D diluted frameworks can be elaborated, a solution containing both **1** and the free-base



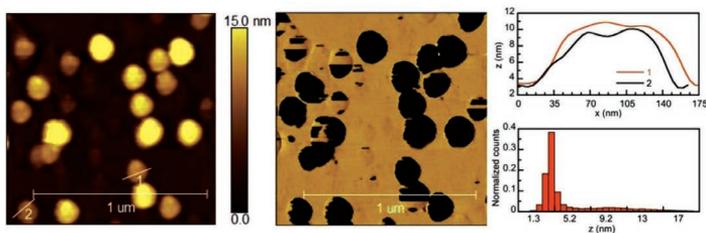
**Figure 11.** Left: UV-vis absorption spectra of 20-layer deposits of  $[(\text{H}_2\text{TCPP})\text{Zn}_2]$  (gray),  $[\{\text{Cu}(\text{TCPP})\}\text{Zn}_2]$  (black) and  $[\{\text{Cu}(\text{TCPP})\}_{0.23}(\text{H}_2\text{TCPP})_{0.77}\text{Zn}_2]$  (red) on quartz substrates. Right: high resolution XPS spectra of the Zn 2p (full scale is 6000 CPS) and Cu 2p (full scale is 43 000 CPS) regions from 20-layer deposits of  $[\{\text{Cu}(\text{TCPP})\}\text{Zn}_2]$  (black) and  $[\{\text{Cu}(\text{TCPP})\}_{0.23}(\text{H}_2\text{TCPP})_{0.77}\text{Zn}_2]$  (red).

$\text{H}_2\text{TCPP}$  in a 1:4.4 molar ratio was used to prepare a 20-layer deposit following the same Langmuir–Schaefer method as for the pure  $[\{\text{Cu}(\text{TCPP})\}\text{Zn}_2]$  deposits. Because the free-base  $\text{H}_2\text{TCPP}$  does not metallate under these conditions, the composition of the deposit is a priori  $[\{\text{Cu}(\text{TCPP})\}_{0.23}(\text{H}_2\text{TCPP})_{0.77}\text{Zn}_2]$ . In terms of magnetic dilution this is a similar outcome as a hypothetical 2<sub>23</sub>% solid. The UV-vis absorption spectrum of the resulting deposit reveals the absorption bands visible in each of the MOF multilayer constituents (**Figure 11**), in a similar manner as the admixture solution shows the characteristic Q-bands of each of its components (Figure S5, Supporting Information). XPS survey spectrum confirms the presence of Cu and Zn in the  $[\{\text{Cu}(\text{TCPP})\}_{0.23}(\text{H}_2\text{TCPP})_{0.77}\text{Zn}_2]$  deposit. Compared to those obtained on the pure  $[\{\text{Cu}(\text{TCPP})\}\text{Zn}_2]$  deposit, the high resolution spectra of the Cu 2p and Zn 2p regions display a smaller Cu contribution in agreement with the qubit porphyrin dilution (Figure 11). The shape of the peaks in the Cu 2p region and their binding energies are similar but weaker, satellite structures being only weakly visible. In contrast, peaks of the Zn 2p region are clearly visible and similar. Overall, the nanosheets  $[\{\text{Cu}(\text{TCPP})\}\text{Zn}_2]$  deposits can be magnetically diluted in a similar manner as **2**, albeit with un-metallated  $\{\text{H}_2\text{TCPP}\}$  nodes instead of  $\{\text{Zn}(\text{TCPP})\}$ .

To demonstrate isolated nanodomains of the 2D qubit framework can be integrated at specific positions of a device, their direct formation onto the substrate surface was pursued. Besides the necessary positioning, this approach should ensure stronger coupling to the resonator. As mentioned here and demonstrated previously,<sup>[18]</sup> the MOF crystalline nanosheets are built at the air/liquid interface by self-assembly upon reaction of the  $[\text{Cu}(\text{TCPP})]$  metalloporphyrin building unit and the Zn(II) ions in the aqueous subphase. Interestingly, these nanoassemblies also form when following procedures of alternate immersions of a substrate in adequate solutions,<sup>[39]</sup> suggesting the 2D nanosheet formation is inherent to this MOF coordinative reaction. We therefore

devised a protocol aimed at local on-surface 2D MOF formation, taking advantage of the fact the nanosheet formation is expected to proceed instantaneously.<sup>[18]</sup> Mica was used as substrate to better mimic the native oxide layer surface of the devices.<sup>[8]</sup> First, a 100  $\mu\text{L}$  droplet of 0.1 M  $\text{ZnCl}_2$  aqueous solution was dropped on mica, which spreads covering the surface thanks to the hydrophilic character of the substrate. Five 0.5  $\mu\text{L}$  droplets of a  $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{TCPP})]$   $\text{CHCl}_3$ :MeOH solution are then immediately delivered atop. The water is then let to evaporate completely. The strategy is based on the highly volatile character and nonmiscibility with water of the  $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{TCPP})]$  solution. The procedure is repeated four times to allow an easier detection of the nanodomains by the AFM. Finally, the mica is submerged for five minutes in Milli-Q water to remove unreacted or physisorbed components. AFM observations are shown in **Figure 12**.

Nanosheet domains similar to those fabricated by the Langmuir–Schaefer protocol are visible, with lateral sizes within the expected 50–100 nm range and heights of  $\approx 3.3$  nm. Very few higher domains with heights up to 15 nm are also observed, but likely due to an unoptimized washing procedure.<sup>[39]</sup> When omitting the addition of the  $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{TCPP})]$  solution no domain at all are formed (Figure S27, Supporting Information), corroborating the domain formation emerges from the in situ coordination of the metalloporphyrin units and the Zn(II) ions. The flat nature and very limited thickness of the observed domains also point at an overall homogeneous and controlled orientation of the 2D nanosheets parallel to the substrate. Clearly, this protocol demonstrates that isolated nanosheet domains of  $[\{\text{Cu}(\text{TCPP})\}\text{Zn}_2]$  can be formed directly on a solid substrate. Interestingly, the nanosheet domain sizes are similar to the 100 nm constrictions currently considered for realizing our proposed hybrid quantum architecture. This means that one nanosheet per constriction would suffice, provided it contains only one qubit node. Considering the average lateral size of the observed nanosheet domains and the density of  $[\text{CuTCPP}]$  nodes derived from the structure, the dilution necessary to have only one  $[\text{CuTCPP}]$  qubit node per nanosheet domain can be estimated to be of the order of 0.1%, which seems feasible. All this represents a key preamble to enable their integration at controlled localization of devices, which will require optimization of the conditions used here in combination with local deposition techniques.



**Figure 12.** Characteristic AFM observations after local in situ formation of  $[\{\text{Cu}(\text{TCPP})\}\text{Zn}_2]$  nanosheets. Topography (left) and phase (middle) show domains similar to those formed through the Langmuir–Schaefer protocol. Right: section profiles and height histogram showing domains size about 50–100 nm and average height of 3.3 nm.

### 3. Conclusion

The foregoing experiments and results demonstrate that a Cu(II) metalloporphyrin molecule, with significant quantum coherence in dilute frozen solution making it a potential spin-based qubit, can be assembled into 2D grids through diamagnetic Zn(II) nodes, both as a bulk material and as nanosheets deposited on a variety of substrates. The solid-state spin–lattice relaxation of the isolated qubit and its 2D assembly are shown to be similar, indicating the assembly does not significantly modify the qubit environment. This is confirmed by the estimation of phase-memory times in magnetically diluted 2D MOF of the same order as in frozen solution. Preliminary studies also show that magnetically diluted 2D framework nanosheets can also be made, using the metal-free porphyrin. A proof-of-concept that the 2D nanosheets can be formed directly in situ at specific locations of a substrate is also provided. Both these aspects are keys to integrate the Cu(II) metalloporphyrin qubit at constrictions along superconducting coplanar resonators so as to build a hybrid quantum architecture.<sup>[8]</sup> To reach the required accurate positioning of the nanosheet, our preliminary protocol will now have to be reproduced using scanning probe lithography techniques, thus depositing extremely small quantity of materials. Although challenging, this appears feasible since these techniques have been able to deposit a controlled number of isolated magnetic molecules on the most sensitive areas of other solid-state devices such as  $\mu$ -SQUID<sup>[40]</sup> or  $\mu$ -Hall<sup>[41]</sup> sensors. An alternative procedure for the formation of the nanosheets locally at the nanoconstriction would be the use of dip-pen nanolithography with microfluidic pens, allowing femtoliter chemistry on surfaces by handling and mixing femtoliter volumes of reagents.<sup>[42]</sup> One critical issue could be the ability to reliably control the degree of magnetic dilution at the single nanosheet level, to ensure only one qubit is present at each constriction of the proposed hybrid architecture. Devices have increased their sensitivity by miniaturization to maximize the coupling between the device and the sample. Our approach now opens the possibility of integrating one sole spin qubit at specific locations of what would be a prototype of spin-based quantum processor. The same approach could probably be applied to clock-like qubits since clock transitions with relatively large quantum coherence have recently been evidenced in a related [Co(TCPP)] 3D framework.<sup>[43]</sup> We currently explore strategies aiming at improving the coherence times using vanadyl analogs to the [Cu(TCPP)] qubit node, as well as devising nodes with nuclear-spin free ligands allowing to build other kinds of 2D networks.

### 4. Experimental Section

**Materials:** 5,10,15,20-Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphine ( $H_6$ TCPP, >97%) was purchased from TCI. Cu(acetate) $_2$ ·H $_2$ O (>99.0%), ZnCl $_2$  (>98%), Zn(NO $_3$ ) $_2$ ·6H $_2$ O (98%), and Reagent/HPCL grade solvents N,N'-DMF, chloroform and methanol were purchased from Aldrich and used without further purification.

**Synthesis of 2[Cu(H $_4$ TCPP)]·4.5DMF·1.5H $_2$ O (1):**  $H_6$ TCPP (253 mg, 0.31 mmol) was dissolved in 200 mL DMF previously warmed to 120 °C. After 5 min stirring, a slight excess of Cu(acetate) $_2$ ·H $_2$ O (64 mg, 0.317 mmol) was added and the mixture stirred under reflux for 90 min.

After cooling in an ice/water bath, 200 mL H $_2$ O were poured into the reaction mixture under vigorous stirring. After removing by filtration a small amount of violet solid (17 mg), the reaction mixture was kept unperturbed at 4 °C. Thin shiny plate crystals of **1** formed upon standing and were recovered by filtration after 15 days. A second crop of crystals was obtained upon letting the filtrate stand at 4 °C. The total yield of crystals of **1** was 190 mg (59% based on TCPP, 0.18 mmol). Anal. calcd. for C $_{48}$ H $_{28}$ CuN $_4$ O $_8$ ·2.25DMF·0.75H $_2$ O (found): C, 63.83 (63.4); H, 4.43 (4.3); N, 8.50 (8.7) weight %. *m/z* (MALDI-TOF-MS in MeOH/CHCl $_3$ , matrix: dithranol): 851.2.

**Synthesis of {[Cu(TCPP)]Zn $_2$ (H $_2$ O) $_2$ ·2DMF (2):** **1** (19.0 mg, 0.018 mmol Cu), Zn(NO $_3$ ) $_2$ ·3H $_2$ O (23.8 mg, 0.08 mmol) and 10 mL DMF were put into a 23 mL Teflon-lined PARR acid digestion bomb. The bomb was warmed in an oven to 120 °C, kept at this temperature for 48 h and cooled down slowly to room temperature. Tiny purple crystals were recovered by filtration, washed with little DMF, little acetone and dried in air, except a portion kept in DMF and from which crystals were taken for single-crystal X-ray diffraction. The total yield of crystals of **2** was 19.0 mg (90% based on [Cu(H $_4$ TCPP)]). Anal. calcd. for C $_{54}$ H $_{42}$ CuN $_6$ O $_{12}$ Zn $_2$  (found): C, 55.85 wt% (55.4); H, 3.65 wt% (3.6); N, 7.24 wt% (7.1). The same synthetic conditions were used to form a 100-fold magnetically diluted analog **2** $_{1\%}$  using a mixture of **1** and  $H_6$ TCPP in appropriate amounts. Because the  $H_6$ TCPP coordinates Zn(II) ions under these conditions,<sup>[15c]</sup> an adequate excess zinc nitrate was added and the formulation of the resulting framework is {[Cu(TCPP) $_{0.01}$ [Zn(H $_2$ O)TCPP] $_{0.99}$ Zn $_2$ (H $_2$ O) $_2$ ]} $_{1\%}$ . The relative Cu:Zn metal content was confirmed by ICP-AES to be close to the expected value at 0.003.

**Langmuir and Langmuir–Schaefer Film Fabrication:**  $\pi$ -A isotherms were obtained using a Teflon Langmuir trough NIMA model 702 (dimensions 720 mm  $\times$  100 mm). Langmuir–Schaefer films were made with a KSV-NIMA trough model KN 2003, with dimensions of 580 mm  $\times$  145 mm. In both cases, compression was performed by a symmetric double-barrier system at constant speed of 7.5 cm $^2$  min $^{-1}$ . These troughs were kept in a clean room inside closed cabinets and the temperature was maintained at 293 K ( $\pm$ 1 K). Ultra-Pure Milli-Q water ( $\rho$  = 18.2 M $\Omega$  cm) was employed to prepare the ZnCl $_2$  solutions used as subphase. Different ZnCl $_2$  subphase concentrations were tested with  $H_6$ TCPP until  $\pi$ -A isotherms provided a molecular area in agreement with those reported for the  $H_6$ TCPP/CuCl $_2$  system,<sup>[17]</sup> which was obtained using a 0.1 M ZnCl $_2$  concentration. Films were subsequently prepared using this subphase concentration. Solutions of **1** ( $0.1 \times 10^{-3}$  M) and  $H_6$ TCPP ( $0.11 \times 10^{-3}$  M) were prepared by dissolving respectively 2.07 and 2.05 mg in 25 mL of a chloroform/methanol mixture (3:1, v/v). Admixture 1: $H_6$ TCPP solution was prepared by mixing the components in volume proportions of 1:4, corresponding to concentrations of 0.02 and  $0.088 \times 10^{-3}$  M for **1** and  $H_6$ TCPP, respectively. In a Langmuir–Schaefer experiment procedure, the trough was carefully cleaned with acetone and chloroform, and ultimately filled with Ultra-Pure Milli-Q water, removed by vacuuming, before filling it with 0.1 M ZnCl $_2$  solution. The subphase was then carefully cleaned by closing the barriers down to 40 mm distance and mild surface-touch vacuuming intrabarriers area. After opening the barriers to the maximum area, the system was let to equilibrium for 5 min. The porphyrin solution was carefully spread drop-by-drop onto the subphase using a Hamilton microsyringe held very close to the subphase surface, and left to evaporate for 20 min before starting the compression. Substrates (quartz, Mylar, Si wafer) were cleaned by 15 min ultrasonication, successively in chloroform, acetone and ethanol. Transfers were carried out by horizontal-dipping at a surface pressure of 5 mN m $^{-1}$ , the substrate being approached to the surface at 0.2 mm min $^{-1}$  and raised at 10 mm min $^{-1}$ . Between successive transfers, the substrates were cleaned by gently flushing with Milli-Q water, submerging in Milli-Q water for 3 min, and drying under a N $_2$  flush, to remove unreacted or physisorbed components.

**X-Ray Crystallography:** The available crystals were extremely thin plates making the use of synchrotron radiation necessary. Crystals of **2** were particularly small and thin, and all crystals tested were either not single (several plates stacked) or twinned. Diffraction was systematically poor to very poor, probably a combined effect of the small

size, twinning and diffuse solvent area. Data for **1** and **2** were collected at 100 K on Beamline 11.3.1 at the Advanced Light Source (Berkeley, USA), on a Bruker D8 diffractometer equipped with a PHOTON 100 CCD detector and using silicon (111) monochromated synchrotron radiation ( $\lambda = 0.7749 \text{ \AA}$ ), on purple plates respectively of dimensions  $0.13 \times 0.08 \times 0.01 \text{ mm}^3$  and  $0.05 \times 0.05 \times 0.01 \text{ mm}^3$ . The crystals were mounted with little Paratone N grease on a MiTegen kapton loop and placed in the  $\text{N}_2$  stream of an Oxford Cryosystems Cryostream Plus. For **1**, data reduction and absorption corrections were performed with SAINT and SADABS.<sup>[44]</sup> For **2**, twinning was detected using RLATT<sup>[44]</sup> and then analyzed with CELL\_NOW<sup>[45]</sup> that found the proper unit cell, twinning law, and ascribed reflections to either or both components. Cell refinement and integration were then performed by SAINT as a 2-component twin, keeping the cell of both components identical. TWINABS<sup>[45]</sup> was used for absorption corrections and produced HKLF4 and HKLF5 data, respectively, for initial structure solution and final refinement. Structures were solved with SHELXT<sup>[46]</sup> and refined on  $F^2$  with SHELXL-2014.<sup>[47]</sup> All details can be found in the Supporting Information in CIF format as well as in CCDC 1555581 (**2**) and 1555582 (**1**) that contain the crystallographic data in the Supporting Information for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre.

**Physical Characterization:** Infrared spectra were acquired on neat samples using a Perkin Elmer Spectrum 100 apparatus equipped with an ATR device.

**UV-Vis Spectra:** These spectra were acquired with a Varian Cary 50 spectrophotometer. For deposits, the substrates were placed so that the film plane was normal to the incident light beam, and spectra were systematically acquired at 3 positions of the substrate.

**Synchrotron Grazing-Incidence X-Ray Scattering:** Experiments were carried out at Sirius beamline<sup>[48]</sup> of the SOLEIL synchrotron (Paris, France). The energy of the incident X-ray was 8 keV ( $\lambda = 0.155 \text{ nm}$ ) and the beam size was  $0.1 \times 2$  or  $0.5 \text{ mm}^2$  ( $V \times H$ ). The incidence angle was 1.32 mrad, below the critical angle of the air–water interface (2.1 mrad at 8 keV).

**Transmission Electron Microscopy:** TEM was used to study the interatomic distances of the 2D network of  $\{[\text{Cu}(\text{TCPP})]\text{Zn}_2\}$  deposits. For this purpose, the nanosheets formed at the air–water interface were transferred at  $5 \text{ mN m}^{-1}$  directly onto TEM carbon-coated Cu grid, in particular, Carbon Type-B 400 mesh from TED PELLA, INC. The grid was previously placed almost entirely floating over a glass slide, only attached to it by two tiny double-sided bonding tape pieces of the width of the grid border. Observations were done at the Electron Microscopy unit of the Servicio General de Apoyo a la Investigación-SAI, Universidad de Zaragoza with a JEOL 2000 FXII instrument working at an acceleration voltage of 200 kV. FFTs of the acquired images were analyzed to find interatomic distances.

**X-ray Photoelectron Spectroscopy:** XPS measurements were performed in a Kratos AXIS SUPRA spectrometer, using a monochromatized Al K $\alpha$  source (1486.6 eV) at the Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA). Wide scans were acquired at analyzer pass energy of 160 eV, whereas high-resolution narrow scans were performed at constant pass energy of 20 eV. The spectra were obtained at room temperature. The binding energy (BE) scale was internally referenced to the C 1s peak (BE for CC = 284.9 eV).

**Magnetic Measurements:** These were performed with a commercial magnetometer equipped with a SQUID sensor and a commercial Physical Properties Measurement System (PPMS), both hosted by the Physical Measurements Unit of the Servicio General de Apoyo a la Investigación-SAI, Universidad de Zaragoza. The diamagnetic contributions to the susceptibility were corrected using Pascal's constant tables. *dc* data were collected between 2 and 300 K with an applied field of 100 Oe. *ac* data were collected with an applied field of 4 Oe oscillating at different frequencies in the range  $0.1 \leq \nu \leq 10\,000 \text{ Hz}$ .

**Electron Paramagnetic Resonance:** EPR experiments, both CW and pulsed time domain (TD), were performed with a Bruker Biospin ELEXSYS E-580 spectrometer operating in the X-band, using a gas-flow Helium cryostat for low-temperature experiments. TD-EPR studies were done on a frozen solution **1sol** ( $0.46 \text{ mmol L}^{-1}$  **1** in 1:1 mixture of fully deuterated methanol and ethanol) and on **2<sub>1g</sub>**. **2p** and Inversion Recovery ESE-detected as well as preliminary nutation experiments were

performed. In these experiments the length of the  $\pi/2$  pulse was, typically, 16 ns whereas the length of the  $\pi$  pulse was 24 ns. In the preliminary nutation experiments, only few cycles were observed and the decay time of the nutation signal was significantly shorter than  $T_M$ , due to the effect of a distribution of frequencies. First, the spatial disorder due to the frozen solution or polycrystalline character of the sample implies a distribution of frequencies of the different "orientation" contributing to the nutation signal even for a narrow orientation selection given by the resonance magnetic field. Besides that, the use of a relatively large sample ( $\approx 1 \text{ cm}$  length, to compensate the low intensity of the EPR signal due to dilution) results in an inhomogeneity of the microwave magnetic field intensity,  $B_1$ , and thus an additional distribution of the nutation frequencies. The dephasing due to the distribution of frequencies is the reason of the shortening of the decay time of the observed nutation signal, which means the observed decay time is not a good estimation of  $T_R$ , the actual relaxation time of the nutation.

## Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the authors.

## Acknowledgements

The authors acknowledge funding from the Spanish MINECO through projects MAT2014-53961-R (O.R., E.N.), MAT2015-70868-ERC (O.R., A.U.), MAT2016-78257-R (I.G., M.A.A.), MAT2017-86826-R (O.R., E.N., A.U.), and CTQ2015-64486-R (P.J.A.), as well as from the Aragón government (DGA, consolidated group PLATON E31\_17R). M.A.A. acknowledges the support of Spanish Ministerio de Educación for a FPU grant. The authors are grateful to Dr. G. Antorrena (LMA) for his help with XPS experiments. This research used resources of the Advanced Light Source, which is a DOE Office of Science User Facility under contract no. DE-AC02-05CH11231.

## Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

## Keywords

magnetic materials, metal–organic frameworks, porphyrin, spin relaxation, thin films

Received: March 7, 2018

Revised: May 3, 2018

Published online:

[1] a) T. D. Ladd, F. Jelezko, R. Laflamme, Y. Nakamura, C. Monroe, J. L. O'Brien, *Nature* **2010**, *464*, 45; b) M. A. Nielsen, I. L. Chuang, *Quantum Information and Quantum Computation*, Cambridge University Press, Cambridge **2011**.

[2] See, for example, a) O. Mangold, A. Heidebrecht, M. Mehring, *Phys. Rev. A* **2004**, *70*, 042307; b) C. Negrevergne, T. S. Mahesh, C. A. Ryan, M. Ditty, F. Cyr-Racine, W. Power, N. Boulant, T. Havel, D. G. Cory, R. Laflamme, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 170501; c) S. Nakazawa, S. Nishida, T. Ise, T. Yoshino, N. Mori, R. D. Rahimi, K. Sato, Y. Morita, K. Toyota, D. Shiomi, M. Kitagawa, H. Hara, P. Carl, P. Höfer, T. Takui, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 9860, and references therein.

- [3] a) M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature* **2001**, *410*, 789; b) F. Troiani, A. Ghirri, M. Affronte, S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, S. Piligkos, G. Timco, R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 207208; c) A. Ardavan, O. Rival, J. Morton, S. Blundell, A. Tsyreshkin, G. Timco, R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 057201.
- [4] a) C. G. Wedge, G. A. Timco, E. T. Spielberg, R. E. George, F. Tuna, S. Rigby, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 107204; b) K. Bader, D. Dengler, J. van Slageren, *Nat. Commun.* **2015**, *5*, 5304; c) J. M. Zadrozny, J. Niklas, O. G. Poluektov, D. E. Freedman, *Cent. Sci.* **2015**, *1*, 488; d) M. Atzori, L. Tesi, E. Morra, M. Chiesa, L. Sorace, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2154.
- [5] a) F. Luis, A. Repollés, M. J. Martínez-Pérez, D. Aguilà, O. Roubeau, D. Zueco, P. J. Alonso, M. Evangelisti, A. Camón, J. Sesé, L. A. Barrios, G. Aromí, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 117203; b) G. Aromí, D. Aguilà, P. Gamez, F. Luis, O. Roubeau, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 537; c) D. Aguilà, L. A. Barrios, V. Velasco, O. Roubeau, A. Repollés, P. J. Alonso, J. Sesé, S. J. Teat, F. Luis, G. Aromí, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14215; d) A. Ardavan, A. M. Bowen, A. Fernandez, A. J. Fielding, D. Kaminski, F. Moro, C. A. Murny, M. D. Wise, A. Ruggi, E. J. L. McInnes, K. Severin, G. A. Timco, C. R. Timmel, F. Tuna, G. F. S. Whitehead, R. E. P. Winpenny, *npj Quantum Inf.* **2015**, *1*, 15012; e) J. Ferrando-Soria, E. M. Pineda, A. Chiesa, A. Fernandez, S. A. Magee, S. Carretta, P. Santini, I. J. Vitorica-Yrezabal, F. Tuna, G. A. Timco, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11377.
- [6] C. Godfrin, A. Ferhat, R. Ballou, S. Klyatskaya, M. Ruben, W. Wernsdorfer, F. Balestro, *Phys. Rev. Lett.* **2017**, *119*, 187702.
- [7] R. J. Schoelkopf, S. M. Girvin, *Nature* **2008**, *451*, 664.
- [8] M. D. Jenkins, D. Zueco, O. Roubeau, G. Aromí, J. Majer, F. Luis, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 16682.
- [9] a) M. Jenkins, T. Hümmer, M. J. Martínez-Pérez, J. García-Ripoll, D. Zueco, F. Luis, *New J. Phys.* **2013**, *15*, 095007; b) A. Ghirri, C. Bonizzoni, F. Troiani, N. Buccheri, L. Beverina, A. Cassinese, M. Affronte, *Phys. Rev. A* **2016**, *93*, 063855; c) M. Mergenthaler, J. Liu, J. J. Le Roy, N. Ares, A. L. Thompson, L. Bogani, F. Luis, S. J. Blundell, T. Lancaster, A. Ardavan, G. A. D. Briggs, P. J. Leek, E. A. Laird, *Phys. Rev. Lett.* **2017**, *119*, 147701; d) C. Bonizzoni, A. Ghirri, M. Affronte, *Adv. Phys. X* **2018**, *3*, 1435305.
- [10] a) D. Gatteschi, A. Cornia, M. Mannini, R. Sessoli, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3408; b) A. Cornia, M. Mannini, P. Saintavirt, R. Sessoli, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3076; c) N. Domingo, E. Bellido, D. Ruiz-Molina, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 258.
- [11] Typical AFM/STM images of deposits of SMMs on various types of substrates and using various kinds of attachment systematically show inhomogeneous distribution and therefore varying density and molecule...molecule separation. See numerous examples in ref. [10].
- [12] The orientation of SMMs attached to gold could be determined but confirmed it is rather random and uncontrolled with the grafting strategies used. See M. Mannini, F. Pineider, C. Danieli, F. Totti, L. Sorace, P. Saintavirt, M.-A. Arrio, E. Otero, L. Joly, J. C. Cezar, A. Cornia, R. Sessoli, *Nature* **2010**, *468*, 417.
- [13] K. Bader, M. Winkler, J. van Slageren, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 3623.
- [14] S. Huh, S.-J. Kim, Y. Kim, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 345.
- [15] a) T. Sato, W. Mori, C. N. Kato, T. Ohmura, T. Sato, K. Yokoyama, S. Takamizawa, S. Naito, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 854; b) E.-Y. Choi, C. A. Wray, C. Hub, W. Choe, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 553; c) R. Makiura, R. Usui, E. Phol, K. Prassides, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1161.
- [16] M. Zhao, Y. Wang, Q. Ma, Y. Huang, X. Zhang, J. Ping, Z. Zhang, Q. Lu, Y. Yu, H. Xu, Y. Zhao, H. Zhang, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 7372.
- [17] a) R. Makiura, S. Motoyama, Y. Uremura, H. Yamanaka, O. Sakata, H. Kitagawa, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 565; b) S. Motoyama, R. Makiura, O. Sakata, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5640.
- [18] R. Makiura, O. Kononov, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2506
- [19] R. Makiura, K. Tsuchiyama, O. Sakata, *Cryst. Eng. Commun.* **2011**, *13*, 5538.
- [20] R. Makiura, R. Usui, Y. Sakai, A. Nomoto, A. Ogawa, O. Sakata, A. Fujiwara, *ChemPlusChem* **2014**, *79*, 1352.
- [21] K. L. Cunningham, K. M. McNett, R. A. Pierce, K. A. Davis, H. H. Harris, D. M. Falck, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 608.
- [22] See, for instance, P. J. Alonso, in *Metallomesogens. Synthesis, Properties and applications* (Ed.: J. L. Serrano), VCH, Weinheim **1996**, Chap. 9.
- [23] a) A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Dover, New York, **1986**; b) S. K. Hoffmann, W. Hilzner, J. Goslar, M. M. Massa, R. Calvo, *J. Magn. Reson.* **2001**, *153*, 92.
- [24] R. Orbach, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1961**, *264*, 485.
- [25] G. Ablart, J. Pescia, *Phys. Rev. B* **1980**, *22*, 1150.
- [26] A. C. de Vroomen, E. E. Lijphart, N. J. Poulis, *Physica* **1970**, *47*, 458.
- [27] S. Gómez-Coca, A. Urtizberea, E. Cremades, P. J. Alonso, A. Camón, E. Ruiz, F. Luis, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4300.
- [28] J. Soeteman, A. J. van Duynveldt, C. L. M. Pouw, W. Breur, *Physica* **1973**, *66*, 63.
- [29] L. Escalera-Moreno, N. Suaud, A. Gaita-Ariño, E. Coronado, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 1695.
- [30] a) L. Tesi, A. Lunghi, M. Atzori, E. Lucaccini, L. Sorace, F. Totti, R. Sessoli, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 16635; b) M. Atzori, S. Benci, E. Morra, L. Tesi, M. Chiesa, R. Torre, L. Sorace, R. Sessoli, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 731.
- [31] L. Tesi, E. Lucaccini, I. Cimatti, M. Perfetti, M. Mannini, M. Atzori, E. Morra, M. Chiesa, A. Caneschi, L. Sorace, R. Sessoli, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2074.
- [32] A. Schweiger, G. Jeschke, *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance*, Oxford University Press, NY, **2001**, Chap. 8.
- [33] Note that the expression used differs from the conventional expression for a stretched exponential dependence given by  $\gamma(t_d) = \gamma_\infty - \gamma_0 e^{-(t_d/T_1)^\beta}$ , which is equivalent to our expression with  $T_1 = T_1/\beta$ . In the case where the stretched exponential represents a distribution of exponential decays, it has been proven that for  $\beta \leq 1$   $T_1$  corresponds to the mean value of the relaxation times, see ref. [34].
- [34] D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 184430.
- [35] a) H. L. Flanagan, D. J. Singel, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2585; b) J. J. Shane, P. A. A. W. van der Heijden, E. J. Reijerse, E. de Boer, *Appl. Mag. Reson.* **1994**, *6*, 427.
- [36] For this, a density of 0.495 [Cu(TCPP)] per nm<sup>3</sup> is estimated for the deposited [Cu(TCPP)Zn<sub>2</sub>] sheets, considering a sheet thickness of 0.7 nm and the in-plane structure derived from GIXS, which results in an equivalent concentration of 0.821 mol L<sup>-1</sup>. We then use the molar attenuation coefficient of the [Cu(H<sub>2</sub>TCPP)] molecule derived from the maximum absorption of the Soret band in Figure S4 (478 793 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>), and assume the porphyrin moieties are flat within the [Cu(TCPP)Zn<sub>2</sub>] deposit, i.e., the angle of all transition moments form a 90° angle with the surface. See ref. [37] for more details.
- [37] T. Hasegawa, Y. Ushiroda, M. Kawaguchi, Y. Kitazawa, M. Nishiyama, A. Hiraoka, J. Nishijo, *Langmuir* **1996**, *12*, 1566.
- [38] M. D. Jenkins, U. Naether, M. Ciria, J. Sesé, A. J. Atkinson, C. Sánchez-Azqueta, E. Del Barco, J. Majer, D. Zueco, F. Luis, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*, 162601.
- [39] R. Makiura, H. Kitagawa, Y. Akita, M. Yoshimoto, *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *413*, 71.
- [40] E. Bellido, P. González-Monje, A. Repollés, M. Jenkins, J. Sesé, D. Drung, T. Schurig, K. Awaga, F. Luis, D. Ruiz-Molina, *Nanoscale* **2013**, *5*, 12565.

- [41] P. Manandhar, K-S. Chen, K. Aledealat, G. Mihajlović, C. S. Yun, M. Field, G. J. Sullivan, G. F. Strouse, P. B. Chase, S. von Molnár, P. Xiong, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 355501.
- [42] C. Carbonell, K. C. Stylianou, J. Hernando, E. Evangelio, S. A. Barnett, S. Nettikadan, I. Imaz, D. Maspoch, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2173.
- [43] J. M. Zdrozny, A. T. Gallagher, T. D. Harris, D. E. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7089.
- [44] SAINT v8.37a and SADABS-2014/5, Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA.
- [45] G. M. Sheldrick, CELL\_NOW and TWINABS, Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA.
- [46] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2015**, *71*, 3.
- [47] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 3.
- [48] G. Ciatto, M. H. Chu, P. Fontaine, N. Aubert, H. Renevier, J. L. Deschanvres, *Thin Solid Films* **2016**, *617*, 48.



Thin Films

# Ultrathin Films of Porous Metal–Organic Polyhedra for Gas Separation

Miguel A. Andrés,<sup>[a, b]</sup> Arnau Carné-Sánchez,<sup>[c]</sup> Javier Sánchez-Lainez,<sup>[b, d]</sup> Olivier Roubeau,<sup>[b]</sup> Joaquín Coronas,<sup>[b, d]</sup> Daniel Maspoch,<sup>\*[c, e]</sup> and Ignacio Gascón<sup>\*[a, b]</sup>

**Abstract:** Ultrathin films of a robust Rh<sup>II</sup>-based porous metal–organic polyhedra (MOP) have been obtained. Homogeneous and compact monolayer films (ca. 2.5 nm thick) were first formed at the air–water interface, deposited onto different substrates and characterized using spectroscopic methods, scanning transmission electron microscopy and atomic force microscopy. As a proof of concept, the gas separation performance of MOP-supported membranes has also been evaluated. Selective MOP ultrathin films (thickness ca. 60 nm) exhibit remarkable CO<sub>2</sub> permeance and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity, demonstrating the great combined potential of MOP and Langmuir-based techniques in separation technologies.

The current technology for capturing CO<sub>2</sub> at the emission points relies on its absorption in alkanolamine aqueous solutions. This solution-based method is highly selective but requires high regeneration temperatures, which reduces its recyclability and increases its cost, making it difficult to implement on a large scale.<sup>[1]</sup> Alternatively, CO<sub>2</sub> separation by membranes has emerged as an environmentally friendly and more cost effective method,<sup>[2]</sup> and can be applied to other processes of interest such as the upgrading of biogas to biomethane.<sup>[3]</sup> However, current membranes lack the capacity to treat huge

amounts of flue gas with the required selectivity for CO<sub>2</sub>.<sup>[4]</sup> Accordingly, membranes able to achieve high gas flux (permeance) while maintaining a high selectivity for CO<sub>2</sub> are intensively sought. One way of increasing gas flux is decreasing the thickness of the membrane because both parameters are inversely proportional. Therefore, ultrathin porous films with thicknesses below 100 nm have the potential to enhance membrane performance by increasing the flux of gas through the membrane without losing CO<sub>2</sub> selectivity.<sup>[5,6]</sup> Langmuir–Blodgett (LB) is a technique especially suitable for this purpose as it enables the self-assembly of a wide range of molecules/nanocrystals into dense monolayers.<sup>[7]</sup> The subsequent transfer of such films to permeable supports opens the possibility to fabricate multilayer membranes with precise control on the thickness of the selective layer.<sup>[8]</sup> However, this potential remains under-exploited because the majority of porous materials lack the solution processability required for the LB method. Accordingly, the use of the LB technique to fabricate ultrathin membranes for CO<sub>2</sub> capture has been restricted to soluble organic molecules<sup>[8]</sup> and polymers of intrinsic porosity (PIMs).<sup>[9]</sup>

Herein, we expand the scope of the LB method to discrete metal–organic polyhedral molecules (MOPs) fabricating MOP-based ultrathin films. MOPs are nanosized molecules of 2–5 nm synthesised from the self-assembly of metal ions and organic linkers, which can be soluble in different polar and non-polar liquids and are permanently porous in the solid state.<sup>[10–14]</sup> In this Communication, we show how robust Rh<sup>II</sup>-based MOPs can be assembled at the air–water interface through the LB technique forming homogenous 2–3 nm thick monolayer films. For this study, we selected a cuboctahedral Rh-MOP functionalized with pendant aliphatic chains with the formula: [Rh<sub>2</sub>(C<sub>12</sub>-bdc)<sub>2</sub>]<sub>12</sub> (hereafter C<sub>12</sub>RhMOP; C<sub>12</sub>-bdc = 5-decyloxybenzene-1,3-dicarboxylate; Figure 1a) due to its hydrolytic stability and good solubility in organic solvents, such as dichloromethane (DCM).<sup>[15,16]</sup> High hydrolytic stability of MOPs is a prerequisite for the LB method because the assembled monolayers are formed on top of the water phase. Thus, MOPs based on labile coordination bonds such as Cu<sup>II</sup>-carboxylate were not considered for this study. Furthermore, the pendant aliphatic chains of C<sub>12</sub>RhMOP are expected to facilitate the formation of a compact monolayer at the air–water interface and to favour the cohesion among deposited multilayers. Moreover, previous studies<sup>[16]</sup> have shown that C<sub>12</sub>RhMOP displays a negligible N<sub>2</sub> adsorption at 77 K (0.17 and 0.82 N<sub>2</sub> moles per MOP mol at P/P<sub>0</sub> ≈ 0.1 and P/P<sub>0</sub> ≈ 0.95, respectively) and a significant CO<sub>2</sub> adsorption at 195 K (9 and 22 mol of CO<sub>2</sub>

[a] M. A. Andrés, Dr. I. Gascón  
Departamento de Química Física and Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza (Spain)  
E-mail: igascon@unizar.es

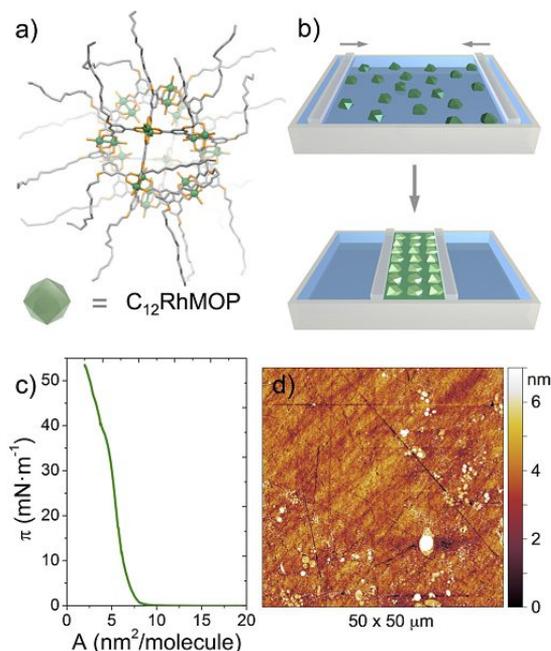
[b] M. A. Andrés, Dr. J. Sánchez-Lainez, Dr. O. Roubeau, Prof. Dr. J. Coronas, Dr. I. Gascón  
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA)  
CSIC and Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza (Spain)

[c] Dr. A. Carné-Sánchez, Prof. Dr. D. Maspoch  
Catalan Institute of Nanoscience and Nanotechnology (ICN2)  
CSIC and The Barcelona Institute of Science and Technology  
Campus UAB, Bellaterra, 08193, Barcelona (Spain)  
E-mail: daniel.maspoch@icn2.cat

[d] Dr. J. Sánchez-Lainez, Prof. Dr. J. Coronas  
Chemical and Environmental Engineering Department and Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Universidad de Zaragoza  
50018 Zaragoza (Spain)

[e] Prof. Dr. D. Maspoch  
ICREA, Pg. Lluís Companys 23, 08010 Barcelona (Spain)

Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under:  
<https://doi.org/10.1002/chem.201904141>.



**Figure 1.** (a) View of the  $C_{12}RhMOP$  molecule based on the crystal structure of the related  $C_{12}CuMOP^{17}$  and its schematic representation as a cuboctahedron. Colour code: Rh (green), C (grey), O (orange). (b) Scheme of the formation of a continuous Langmuir film upon compression of  $C_{12}RhMOP$  molecules expanded at the air–water interface. (c)  $\pi$ – $A$  isotherm obtained from the compression of  $C_{12}RhMOP$ . (d) AFM image of a single monolayer of  $C_{12}RhMOP$  deposited on a quartz substrate. Note here that the observed scratches correspond to defects on the surface of the quartz plates used since phase images confirmed that the samples were homogeneous.

per MOP mol at  $P/P_0 \approx 0.1$  and  $P/P_0 \approx 0.95$ , respectively), making it an interesting candidate for  $CO_2/N_2$  separation. Multiple  $C_{12}RhMOP$  monolayer films were thus deposited on the permeable polymer poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] (PTMSP) to fabricate a multilayer membrane with the desired MOP film thickness. The  $CO_2/N_2$  selectivity of the PTMSP membrane at 1 bar and  $35^\circ C$  was significantly increased from 4.1 to 10.1 after 30 deposition cycles of  $C_{12}RhMOP$  monolayers while keeping high the  $CO_2$  permeance (195 GPU), thereby demonstrating the potential of molecularly thin MOP films for the  $CO_2/N_2$  separation.

We initially prepared a diluted  $C_{12}RhMOP$  solution in DCM ( $2.8 \times 10^{-6} M$ ) to study Langmuir film formation. Then, 1000–1200  $\mu L$  of the  $C_{12}RhMOP$  solution (i.e. the total mass of  $C_{12}RhMOP$  employed was 0.04 mg) were spread on the water subphase. After solvent evaporation (ca. 10 min), the floating molecules were compressed to induce their assembly into a monolayer film (Figure 1b). The surface pressure–area isotherm ( $\pi$ – $A$ ) reveals that the self-assembly process starts when  $C_{12}RhMOP$  is compressed to an area of  $8 \text{ nm}^2/\text{molecule}$  (Figure 1c). Further compression causes a steep increase of the surface pressure indicating the formation of the film. The maximum slope at ca.  $5 \text{ nm}^2/\text{molecule}$  is in good agreement with

the estimated lateral size of a single molecule with extended alkyl substituents at ca. 5.3 nm (see Figure S1 in the Supporting Information), which would indicate that the film formation involves a partial interdigitation of the alkyl arms. Brewster angle microscopy images obtained during  $C_{12}RhMOP$  compression reveal that the water surface is completely covered by a  $C_{12}RhMOP$  monolayer film at a surface pressure of  $25 \text{ mN m}^{-1}$  (see Figure S2 in the Supporting Information). Increasing the surface pressure above  $37.5 \text{ mN m}^{-1}$  causes the collapse of the  $C_{12}RhMOP$  film, which agrees with the change in the slope of the surface pressure in the  $\pi$ – $A$  isotherm and the value determined from the surface potential measurements (see Figure S3 in the Supporting Information).

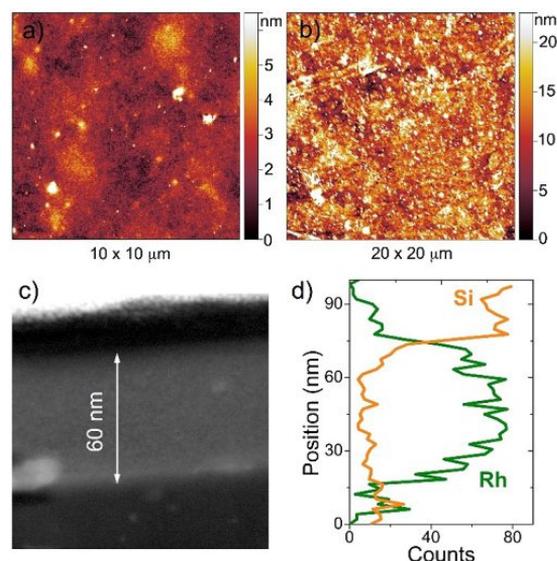
Next, monolayer films compressed at surface pressures between 15 and  $35 \text{ mN m}^{-1}$  were transferred onto mica and quartz substrates. Two different deposition methods were tested: vertical transfer (Langmuir–Blodgett films) and horizontal transfer (Langmuir–Schaefer, LS, films). Irrespective of the deposition method employed, the UV/Vis spectra of the  $C_{12}RhMOP$  deposited on quartz reveal the presence of two bands at 265 and 315 nm, which are in perfect agreement with the UV/Vis spectra of  $C_{12}RhMOP$  in solution. This confirms the stability of  $C_{12}RhMOP$  throughout the whole assembly process (see Figure S4 in the Supporting Information).

However, the absorbance values obtained for the monolayer films transferred horizontally are systematically higher than for those transferred vertically, at all pressures tested, thereby suggesting a better quality and homogeneity for the LS films (see Figure S5 in the Supporting Information). UV/Vis measurements also indicate that the film absorbance values are lower when surface pressures above  $25 \text{ mN m}^{-1}$  are employed. These low absorbance values reflect a poorer film coverage, probably because the film becomes too rigid above this surface pressure, making the transfer less effective. These observations are in line with atomic force microscopy (AFM) measurements, as complete substrate coverage is achieved when monolayer films are transferred at a surface pressure of  $25 \text{ mN m}^{-1}$  (Figure 1d and Figures S6 and S7 in the Supporting Information). On the contrary, a lower film coverage is observed when transfers were performed at  $35 \text{ mN m}^{-1}$ , due to the presence of domains with different thicknesses. Altogether, these results confirm that horizontal transfer at a surface pressure of  $25 \text{ mN m}^{-1}$  allows the formation of homogeneous LS  $C_{12}RhMOP$  monolayer films on surfaces with an average height of ca. 2.5 nm (see Figure 1d and Figure S7 in the Supporting Information). Interestingly, no significant differences in terms of homogeneity are observed when using different types of flat substrates, that is, the hydrophilic inorganic mica or quartz or the hydrophobic PTMSP organic polymer (see below).

With the pressure and the deposition method of  $C_{12}RhMOP$  monolayers optimized, a quartz crystal microbalance (QCM) was then used to study the multilayer deposition. A linear correlation between the deposited mass of  $C_{12}RhMOP$  and the number of cycles is found (see Figure S8 in the Supporting Information), with an almost constant deposition of  $0.31 \mu g \text{ cm}^{-2}$  for each MOP monolayer. This corresponds to  $5.8 \text{ nm}^2/\text{molecule}$  thus very similar to the area observed at the air–water in-

terface. This accounts for the film quality, as defects in one deposition would cause poorer deposition of the subsequent monolayers.

The fabrication of MOP multilayer films with a controlled thickness offers several possibilities for the implementation of MOPs in membrane technology for gas separation. However, to our knowledge, MOPs have been only used in this field as fillers for mixed matrix membranes with micrometric thicknesses.<sup>[18–21]</sup> As a proof of concept, to demonstrate how the LS deposition can be used for the fabrication of MOP membranes with thicknesses in the nanometre range and supported on a porous substrate, we studied the multilayer deposition of C<sub>12</sub>RhMOP monolayers onto PTMSP supports. PTMSP is an ultrapermeable polymer showing very high gas permeability and low CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity. Moreover, it can be easily processed into very flat membranes by drop-casting (Figure 2a) and, therefore, it is a suitable support for the deposition of LB/LS films of different substances.<sup>[8,9]</sup>



**Figure 2.** (a,b) AFM images of a bare PTMSP substrate (a) and a PTMSP substrate covered with 20 C<sub>12</sub>RhMOP monolayers (b). (c) STEM-HAADF image from a lamella extracted from a PTMSP substrate covered with 30 C<sub>12</sub>RhMOP monolayers. (d) Typical EDS signal of the Rh<sub>Lα1</sub> and Si<sub>Kα</sub> peaks along the lamella profile.

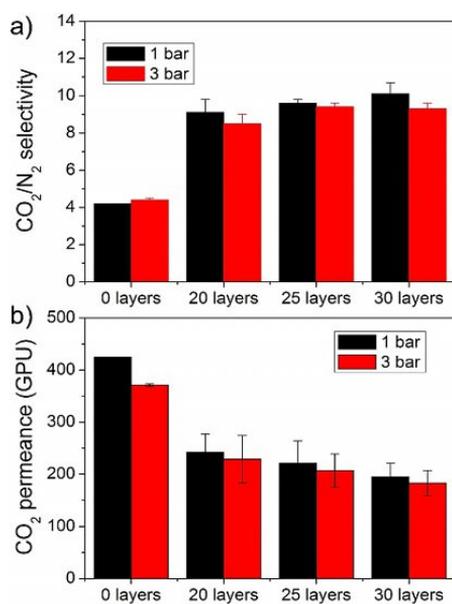
To this end, different multilayer films were fabricated by depositing 3, 5, 10 and 20 C<sub>12</sub>RhMOP monolayers onto PTMSP supports using the optimised conditions (LS deposition; surface pressure = 25 mN m<sup>-1</sup>). The resulting multilayer C<sub>12</sub>RhMOP films were then characterized by AFM and XPS (see Figure 2b, Figures S9, S11, and S12 and Table S1 in the Supporting Information). Although some small pinholes and C<sub>12</sub>RhMOP agglomerations are also present, an overall good coverage of the PTMSP support is observed, even after the deposition of only three C<sub>12</sub>RhMOP monolayers. The thickness of a single mono-

layer is estimated to be ca. 2.5 nm measuring the height in different film defects and borders (see Figure S7 in the Supporting Information). The size and number of film defects diminishes gradually with the number of C<sub>12</sub>RhMOP monolayers transferred. An almost defect-free MOP multilayer is obtained after the deposition of ca. 20 LS C<sub>12</sub>RhMOP monolayers.

To obtain a more detailed characterization of C<sub>12</sub>RhMOP multilayer films deposited onto PTMSP, a lamella of a sample obtained after depositing 30 C<sub>12</sub>RhMOP monolayers was extracted for analysis by STEM. The sequence of images of the lamella thinning can be found in the Supporting Information (Figure S10). Figure 2c shows a STEM-HAADF image of the lamella in which it is possible to distinguish the MOP multilayer with a different contrast to that of the PTMSP support at the bottom and the C/Pt coatings on top. According to the images obtained, the thickness of the MOP film is close to 60–65 nm. These values are in good agreement with the thickness derived from AFM measurements (each monolayer is ca. 2.5 nm thick). Moreover, the composition of the lamella was analysed by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Figure 2d shows the Rh<sub>Lα1</sub> (2.697 eV) and Si<sub>Kα</sub> (1.740 eV) peaks counts along the lamella profile, confirming the presence of Rh in the MOP multilayer film and Si in the PTMSP support. Moreover, the deduced thickness of the MOP layer derived from the EDS profiles is also consistent with the STEM-HAADF image, at ca. 60 nm.

The separation performance of C<sub>12</sub>RhMOP supported membranes, consisting of 20 to 30 MOP monolayers deposited onto PTMSP supports was tested in CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation for post-combustion carbon capture (temperature 35 °C, feed pressures 1 to 3 bar, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixture composition 10/90 in volume). CO<sub>2</sub> permeance and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity values for the different membranes analysed are shown in Figure 3. Pure PTMSP membranes present a high CO<sub>2</sub> permeance (415 GPU at 1 bar) but low CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity (4.2) in agreement with previous works.<sup>[9,22]</sup> The deposition of 20 to 30 C<sub>12</sub>RhMOP monolayers increases the CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity at 1 bar up to values of 9.1 and 10.1 (Figure 3a), respectively, while maintaining the CO<sub>2</sub> permeance above 195 GPU (Figure 3b). When the feed pressure increases from 1 to 3 bar, CO<sub>2</sub> permeance values diminish by ca. 6% for MOP supported films. However, this reduction is ca. 13% for pure PTMSP supports. This difference is indicative of the formation of dense C<sub>12</sub>RhMOP multilayers, as shown in STEM images.

Comparing these data to previous studies,<sup>[9]</sup> where different polymers of intrinsic microporosity (PIMs) were deposited onto PTMSP substrates, it can be highlighted that the CO<sub>2</sub> permeance values obtained with 30 C<sub>12</sub>RhMOP monolayers deposited onto PTMSP (195 GPU at 1 bar) are significantly higher than those obtained when stacking the same number of PIM monolayers (134 GPU for PIM-TMN-Trip films and 118 GPU for PIM-EA-TB(H<sub>2</sub>)). However, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity values are slightly lower for MOP supported films (10.1) than for PIM-TMN-Trip (12.1)<sup>[9b]</sup> and PIM-EA-TB(H<sub>2</sub>) (13.8)<sup>[9a]</sup> supported films. This tendency is somehow expected as the higher is the permeability for a membrane, the lower is generally the selectivity.



**Figure 3.** (a,b) CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity (a) and CO<sub>2</sub> permeance (b) of bare PTMSP (0 layers) and MOP-supported membranes formed, respectively, by 20, 25 and 30 C<sub>12</sub>RhMOP monolayers deposited onto PTMSP. Error bars were determined from at least two independent measurements.

In conclusion, we have demonstrated that the LB method can be employed to induce the self-assembly of C<sub>12</sub>RhMOP into dense and ultrathin porous films, and that these films can be used as selective materials in multilayer membranes for efficient CO<sub>2</sub> separation. These results pave the way for the implementation of MOPs in separation technologies as the LB technique enables to fabricate large area membranes using minute amounts of active material. We believe that the versatility and ease of functionalization of MOPs will provide a wide catalogue of MOP-based membranes with potential in gas separation and other applications.

## Experimental Section

### Thin film formation at the air–water interface

Film formation at the air–water interface (Langmuir films) was first optimized using a commercial Langmuir Teflon trough (NIMA, Model 702) with a symmetrical double-barrier configuration and dimensions of 720 × 100 mm. This device was used to register surface pressure vs. area ( $\pi$ -A) isotherms and Brewster angle microscopy (BAM) images. These images were obtained using a KSV NIMA Micro BAM, equipped with a red laser light source (50 mW, 659 nm) with a fixed incidence angle of 53.1°. Another apparatus (KSV-NIMA, model KN 2003) with dimensions of 580 × 145 mm, also equipped with a symmetrical double-barrier system, was used for the fabrication of LB and LS films onto different substrates: quartz, mica, QCM discs and PTMSP dense membranes. Both troughs were kept inside closed cabinets in a dedicated laboratory with special care to limit the presence of dust and at constant temperature

(20 ± 1 °C). Films were compressed at constant speed (8 cm<sup>2</sup> min<sup>-1</sup>). Ultra-pure Milli-Q water ( $\rho = 18.2$  M $\Omega$  cm) was used as subphase in all the experiments. Surface pressure was continuously registered in both devices using Wilhelmy balances with a filter paper plate.

### Thin film deposition onto substrates

LB films were transferred onto solid substrates by vertical dipping at a constant speed of 1 mm min<sup>-1</sup>. For LS film fabrication, substrates were held horizontally and parallel to the water surface using a vacuum pump based horizontal dipping clamp. When the desired surface pressure was reached, the substrate was approached to the surface at a vertical speed of 1 mm min<sup>-1</sup>. Once the substrate touched the water surface, it was withdrawn at a vertical speed of 10 mm min<sup>-1</sup>. After each transfer, LS films were dried with N<sub>2</sub> at ambient temperature, and the procedure was repeated as many times as necessary to obtain films with the desired number of MOP monolayers.

## Acknowledgements

This work was supported by the Spanish MINECO (projects RTI2018-095622-B-I00, MAT2016-78257-R, MAT2016-77290-R and MAT2017-86826-R), the Catalan AGAUR (project 2017 SGR 328), the ERC under the EU-FP7 (ERC-Co 615954), the CERCA Program/Generalitat de Catalunya and the Aragon Government (T43\_17R and E31\_17R research groups). ICN2 is supported by the Severo Ochoa program from Spanish MINECO (SEV-2017-0706). A.C.-S. thanks the Spanish MINECO for Juan de la Cierva fellowship (IJCI-2016-29802), J. S.-L. and M.A.A thank the Spanish Education Ministry Program FPU2014 for their Ph.D. grants. The microscopy work was carried out in the Laboratorio de Microscopias Avanzadas at the Instituto de Nanociencia de Aragon (LMA-INA, Universidad de Zaragoza).

## Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

**Keywords:** atomic force microscopy · CO<sub>2</sub> separation · Langmuir–Blodgett technique · metal–organic polyhedra · thin films · scanning electron microscopy

- [1] B. Dutcher, M. Fan, A. G. Russell, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 2137–2148.
- [2] N. Du, H. B. Park, M. M. Dal-Cin, M. D. Guiver, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7306–7322.
- [3] V. Vrbová, K. Ciahotný, *Energy Fuels* **2017**, *31*, 9393–9401.
- [4] M. Wang, J. Zhao, X. Wang, A. Liu, K. K. Gleason, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 8860–8886.
- [5] R. Selyanchyn, S. Fujikawa, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2017**, *18*, 816–827.
- [6] K. Xie, Q. Fu, G. G. Qiao, P. A. Webley, *J. Membr. Sci.* **2019**, *572*, 38–60.
- [7] a) S. Motoyama, R. Makiura, O. Sakata, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5640–5643; b) M. Tsotsalas, A. Umemura, F. Kim, Y. Sakata, J. Reboul, S. Kitagawa, S. Furukawa, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10159–10165; c) R. Dong, M. Pfeiffermann, H. Liang, Z. Zheng, X. Zhu, J. Zhang, X. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12058–12063; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12226–12231; d) S. Sakaida, K. Otsubo, O. Sakata, C. Song, A. Fujiwara, M. Takata, H. Kitagawa, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 377–383; e) J. Benito, S. Sorribas, I. Lucas, J. Coronas, I. Gascon, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 16486–16492; f) V. Rubio-Giménez, M. Galbiati, J. Cas-

- tells-Gil, N. Almora-Barrios, J. Navarro-Sánchez, G. Escorcía-Ariza, M. Matera, T. Arnold, J. Rawle, S. Tatay, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1704291; g) V. Müller, A. Hinaut, M. Moradi, M. Baljozovic, T. A. Jung, P. Shahgaldian, H. Möhwald, G. Hofer, M. Kröger, B. T. King, E. Meyer, T. Glatzel, A. D. Schlüter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10584–10588; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 10744–10748.
- [8] M. Wang, V. Janout, S. L. Regen, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2743–2754.
- [9] a) J. Benito, J. Sánchez-Lainez, B. Zornoza, S. Martín, M. Carta, R. Malpass-Evans, C. Téllez, N. B. McKeown, J. Coronas, I. Gascón, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 4014–4017; b) J. Benito, J. Vidal, J. Sánchez-Lainez, B. Zornoza, C. Téllez, S. Martín, K. J. Msayib, B. Comesaña-Gándara, N. B. McKeown, J. Coronas, I. Gascón, *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *536*, 474–482.
- [10] J.-R. Li, H.-C. Zhou, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 893.
- [11] C. A. Rowland, G. R. Lorzing, E. J. Gosselin, B. A. Trump, G. P. A. Yap, C. M. Brown, E. D. Bloch, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 11153–11157.
- [12] W.-H. Xing, H.-Y. Li, X.-Y. Dong, S.-Q. Zang, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 7724–7730.
- [13] M. Eddaoudi, J. Kim, J. B. Wachter, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4368–4369.
- [14] S. Furukawa, N. Horike, M. Kondo, Y. Hijikata, A. Carné-Sánchez, P. Larpent, N. Louvain, S. Diring, H. Sato, R. Matsuda, R. Kawano, S. Kitagawa, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 10843–10846.
- [15] R. Kawano, N. Horike, Y. Hijikata, M. Kondo, A. Carné-Sánchez, P. Larpent, S. Ikemura, T. Osaki, K. Kamiya, S. Kitagawa, S. Takeuchi, S. Furukawa, *Chem* **2017**, *2*, 393–403.
- [16] A. Carné-Sánchez, G. A. Craig, P. Larpent, T. Hirose, M. Higuchi, S. Kitagawa, K. Matsuda, K. Urayama, S. Furukawa, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2506.
- [17] H. Furukawa, J. Kim, K. E. Plass, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8398–8399.
- [18] E. V. Perez, K. J. Balkus, J. P. Ferraris, I. H. Musselman, *J. Membr. Sci.* **2014**, *463*, 82–93.
- [19] M. Kitchin, J. Teo, K. Konostas, C. H. Lau, C. J. Sumbly, A. W. Thornton, C. J. Doonan, M. R. Hill, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 15241–15247.
- [20] C. R. P. Fulong, J. Liu, V. J. Pastore, H. Lin, T. R. Cook, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 7905–7915.
- [21] X. Liu, X. Wang, A. V. Bavykina, L. Chu, M. Shan, A. Sabetghadam, H. Miro, F. Kapteijn, J. Gascon, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 21381–21389.
- [22] S. D. Bazhenov, I. L. Borisov, D. S. Bakhtin, A. N. Rybakova, V. S. Khotimskiy, S. P. Molchanov, V. V. Volkov, *Green Energy Environ.* **2016**, *1*, 235–245.

Manuscript received: September 9, 2019

Accepted manuscript online: November 6, 2019

Version of record online: December 6, 2019





Cite this: DOI: 10.1039/c9mh01594a

Received 7th October 2019,  
Accepted 28th November 2019

DOI: 10.1039/c9mh01594a

rsc.li/materials-horizons

## Vanadyl spin qubit 2D arrays and their integration on superconducting resonators†

 Ainhoa Urtizberea,<sup>ib \*ab</sup> Eva Natividad,<sup>ib a</sup> Pablo J. Alonso,<sup>ib a</sup>  
 Laura Pérez-Martínez,<sup>ac</sup> Miguel A. Andrés,<sup>ib ac</sup> Ignacio Gascón,<sup>ib ac</sup>  
 Ignacio Gimeno,<sup>a</sup> Fernando Luis<sup>ib a</sup> and Olivier Roubeau<sup>ib \*a</sup>

Vanadyl systems have been shown to possess superior quantum coherence among molecular spin qubits. Meanwhile two-dimensional (2D) networks of spin qubit nodes could provide a means to achieve the control of qubit localization and orientation required for implementation of molecular spin qubits in hybrid solid-state devices. Here, the 2D metal–organic framework  $[\{VO(TCPP)\}Zn_2(H_2O)_2]_{\infty}$  is reported and its vanadyl porphyrin node is shown to exhibit superior spin dynamics and to enable coherent spin manipulations, making it a valid spin qubit candidate. Nanodomains of the MOF 2D coordination planes are efficiently formed at the air–water interface, first under Langmuir–Schaefer conditions, allowing mono- and multiple layer deposits to be transferred to a variety of substrates. Similar nanodomains are then successfully formed *in situ* on the surface of Nb superconducting coplanar resonators. Transmission measurements with a resonator with a 14  $\mu\text{m}$ -wide constriction allow to estimate that the single spin–photon coupling  $G_1$  of the vanadyl spins in the nanodomains is close to being optimal, at ca. 0.5 Hz. Altogether, these results provide the basis for developing a viable hybrid quantum computing architecture.

### New concepts

We report a method to integrate molecular spin qubits with controlled orientation and maintained quantum coherence onto superconducting resonators. The resulting solid-state device provides a viable hybrid architecture to engineer a quantum computer. The electronic spin of paramagnetic molecules has arisen as an alternative embodiment of qubits, with advantages in terms of scalability and tuneability. Improved coherence times have recently been reported, in particular using molecules with a vanadyl spin carrier. These however still need to be wired up individually to an electronic device while maintaining their quantum coherence. To reach this goal, the strategy used in this work relies on vanadyl porphyrin nodes able to build a bidimensional metal–organic framework (MOF). In the solid-state, the vanadyl qubit nodes exhibit superior coherence up to ambient temperature and their quantum manipulation is demonstrated. Nanosheets of the 2D MOF can be formed interfacially at the air–water interface, including *in situ* on Nb superconducting lines. The periodicity of the rigid network ensures an homogeneous and controlled orientation and environment for the vanadyl qubit nodes. The coupling of the molecular qubits to a quantum cavity estimated through transmission measurements is close to being optimal, showing that the used strategy allows optimization of the crucial qubit–cavity interface, and thus opens a viable route towards a hybrid quantum computation architecture.

## 1. Introduction

Using the quantum mechanical properties of certain materials to enable quantum information processing promises fundamental and applied advances in theoretical chemistry, biology, physics or cryptography.<sup>1</sup> While small-scale quantum processors with few to tens of quantum bits (qubits) are being

developed thanks to recent staggering efforts, more powerful machines will be necessary that involve much larger numbers, and this scalability remains a daunting challenge for the currently used technologies.<sup>2</sup> The electron spin carried by paramagnetic molecules has been proposed as an alternative embodiment of qubits,<sup>3</sup> with the advantages that it can be manipulated through pulsed microwaves and that a huge amount of identical qubits are obtained in one sole reaction. Another advantage is the ability of molecules to embody various qubits and therefore perform quantum gate operations or even algorithms such as error correction codes, either through multiple quantum levels<sup>4</sup> or through various forms of multiple spin carriers.<sup>5</sup> The lifetime of the superpositions of quantum states providing the qubit definition, or coherence time  $T_2$ , of the first studied molecular spin qubits was relatively low,<sup>6</sup> but synthetic chemistry has offered the means to adjust factors at

<sup>a</sup> Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), CSIC and Universidad de Zaragoza, Plaza San Francisco s/n, 50009 Zaragoza, Spain. E-mail: roubeau@unizar.es

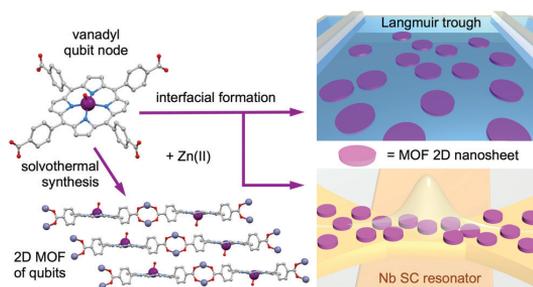
<sup>b</sup> Centro Universitario de la Defensa, 50090 Zaragoza, Spain. E-mail: ainhoa@unizar.es

<sup>c</sup> Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Universidad de Zaragoza, 50018 Zaragoza, Spain

† Electronic supplementary information (ESI) available: IR and UV-vis spectra, PXRD data, additional magnetic, EPR and XPS data, additional TEM and AFM images, and additional details of transmission measurements. See DOI: 10.1039/c9mh01594a

the origin of decoherence.<sup>7</sup> This has indeed allowed significant improvement of molecular qubits  $T_2$  or phase-memory times ( $T_M$ , with  $T_2 \geq T_M$ ), with record values now being 68  $\mu$ s for diluted solids<sup>8</sup> and even 700  $\mu$ s for frozen solutions.<sup>9</sup> While these results remain exceptional, there is now hope that the coherence of molecular qubits will be sufficient to implement quantum manipulations.

Another key aspect is the scalable manipulation of qubits, for which there is so far no solution. Contrary to what has been recently argued with 3D metal organic Frameworks (MOFs) of qubits,<sup>10</sup> scaling is not just disposing of an infinite number of qubits. One has to be able to read and/or manipulate them, *independently*.<sup>11</sup> Inspired by related developments in coupling superconducting qubits to circuit quantum electrodynamics, one proposed technology to do this is to couple each molecular qubit to an electronic device.<sup>12</sup> The design and feasibility of a hybrid magnetic quantum processor consisting of individual molecular spins coupled to superconducting coplanar resonators have recently been examined.<sup>13</sup> For their realization, it is key that molecular spin qubits be implemented at specific positions of devices, more specifically that one qubit be strongly coupled to nanoscale constriction(s) of superconducting lines. It also appears relevant to control the orientation of the molecular qubit with respect to the superconductor surface, so that the different qubit energy gaps would not be significantly different, nor depart from their expected values.<sup>13</sup> These requirements are not likely to be easily satisfied by traditional grafting of isolated molecules. Indeed, most wet chemistry grafting methods applied to isolated magnetic molecules typically make use of functionalization of either the surface or the molecule with a chemical function at the end of a flexible arm. This normally results in variable and uncontrolled orientation and inhomogeneous surface density.<sup>14</sup> UHV techniques do lead to highly ordered surface nanostructures, but the resulting strong interaction with the substrate may lead to modifications of the qubit electronic levels, as observed for vanadyl phthalocyanine molecules sublimed on superconducting Pb.<sup>15</sup> We have recently shown that a valid alternative to these approaches is to form nanodomains of flat 2D networks of qubit nodes.<sup>16</sup> Adjusting dilution with diamagnetic nodes would then allow the necessary ratio of one qubit per constriction to be reached. This was done using a Cu(II) porphyrin building block bearing four carboxylic groups, {Cu(TCPP)} ( $H_6$ TCPP = 5,10,15,20-tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin).<sup>16</sup> The 2D MOF  $[\{Cu(TCPP)\}Zn_2(H_2O)_2]_{\infty}$ ,  $1^{Cu}$ , built by coordination with diamagnetic Zn<sup>II</sup> ions could be formed as nanosheets at the air–water interface. Considering the superior coherence properties observed for vanadyl systems,<sup>17</sup> a 2D analogue to  $1^{Cu}$  with this spin carrier appears particularly appealing. However, while  $H_6$ TCPP has been used to form a wealth of 3D frameworks in which a pillaring ligand connects 2D planes formed through the 4-connecting node TCPP,<sup>18</sup> only one involves a vanadyl center, PPF-5(VO).<sup>19</sup> It has actually been recently re-examined to evaluate its quantum coherence.<sup>10</sup> On the other hand, the number of reported structures with similar 2D planes without pillars is extremely scarce. The 2D MOF  $1^{Cu}$  in fact only adds to three other related structurally



Scheme 1 Bulk and interfacial formation of the 2D MOF  $[(VO(TCPP))Zn_2(H_2O)_2]_{\infty}$ .

characterized systems.<sup>20–22</sup> We report here on its vanadyl analogue  $[(VO(TCPP))Zn_2(H_2O)_2]_{\infty}$ ,  $1^{VO}$ , demonstrating that its  $V^{IV}$  spins have superior spin dynamics with respect to those in PPF-5(VO) or  $1^{Cu}$ , while being amenable to coherent manipulations. Besides showing that the  $1^{VO}$  MOF can also be formed as 2D nanosheets, and transferred to a variety of substrates, we also go a step further towards the implementation of these qubit nanodomains by succeeding in their *in situ* formation on the surface of the same superconducting transmission lines used to develop the mentioned resonators, allowing for the first nanoscale estimation of the associated coupling (Scheme 1).

## 2. Experimental

### 2.1 Material synthesis

Commercial 5,10,15,20-tetrakis(4-carboxyphenyl)porphine ( $H_6$ TCPP, >97%) was purchased from TCI.  $VO(SO_4) \cdot H_2O$  (>99.0%),  $ZnCl_2$  (>98%),  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (98%), glacial acetic acid and reagents/HPCL grade solvents *N,N'*-dimethylformamide (DMF), chloroform, dichloromethane, ethanol and methanol were purchased from Aldrich and used without further purification.

**Synthesis of  $[VO(H_4TCPP)]$  precursor.** First the ethyl-ester  $[VO(H_4TCPPet)]$  was synthesized adapting the conditions used previously for the Cu analogue.<sup>23,24</sup> For this,  $H_6$ TCPP (81 mg, 0.10 mmol),  $VO(SO_4) \cdot H_2O$  (17 mg, 0.094 mmol) and 10 mL ethanol were gently mixed in a 23 mL Teflon-lined Parr acid digestion bomb, and the operation was repeated 5 times. Five bombs were placed in an oven at 60 °C, warmed to 180 °C and kept at this temperature for 24 h. After cooling to RT, large shiny violet crystals were recovered by filtration, washed with a little ethanol and dried in air. The total yield of crystals of  $[VO(H_4TCPPet)]$  was 422 mg (77% based on vanadyl, 0.436 mmol). The identity and homogeneity of the crystals was confirmed by single-crystal and powder X-ray diffraction and mass spectroscopy (MALDI-TOF-MS matrix: CHCA,  $m/z = 967.6$ ). Then, 320 mg  $[VO(H_4TCPPet)]$  (0.33 mmol) was dissolved in dichloromethane/methanol (120/13.5 mL), and 15 mL of 1 M methanolic NaOH solution was added to the red-violet solution. After stirring at RT for 18 h, the purple solids suspended and deposited on the sides of the flask were recovered by filtration, washed with a

little chloroform and dissolved in 400 mL deionized water. 11 mL glacial acetic acid was then added to the dark purple aqueous solution, resulting in the formation of an immediate purple precipitate. After 2 h stirring, the purple solid was recovered by filtration over a 0.45 mm PVDF membrane, washed with a little water and dried in air. The total yield of [VO(H<sub>4</sub>TCPP)] powder was 181 mg (64% based on [VO(TCPPe)], 0.21 mmol). Anal. calcd for VC<sub>48</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub> (found): C, 67.29 (67.5); H, 3.41 (3.5); N, 6.54 (6.6) weight %. *m/z* (MALDI-TOF-MS in MeOH/CHCl<sub>3</sub>, matrix: DTCB): 855.3.

**Synthesis of [(VO(TCPP))Zn<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]-DMF (1<sup>VO</sup>).** [VO(H<sub>4</sub>TCPP)] (18.1 mg, 0.021 mmol), Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (24.3, 0.082 mmol) and 10 mL DMF were put into a 23 mL Teflon-lined Parr acid digestion bomb. The bomb was warmed in an oven to 124 °C, kept at this temperature for 50 h and cooled down slowly to room temperature. A polycrystalline purple powder was recovered by filtration, washed with a little DMF and a little acetone and dried in air. The total yield of 1<sup>VO</sup> was 20.5 mg (90% based on [VO(H<sub>4</sub>TCPP)], 0.019 mmol). Anal. calcd for VZn<sub>2</sub>C<sub>51</sub>H<sub>35</sub>N<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (found): C, 56.06 (56.3); H, 3.32 (3.5); N, 6.41 (6.5) weight %. The synthesis was repeated several times with similar yield. The relative V:Zn metal content was determined by ICP-AES and repeatedly found to be 0.47, slightly below the expected value of 0.50. This may indicate that a very partial demetallation of the [VO(H<sub>4</sub>TCPP)] precursor has occurred, which would agree with the magnetic properties (see main text).

The same synthetic conditions were used to form a 100-fold magnetically diluted analogue 1<sup>VO</sup><sub>1%</sub>, albeit using [VO(H<sub>4</sub>TCPP)] (0.3 mg, 0.00035 mmol), H<sub>6</sub>TCPP (14.4 mg, 0.018 mmol) and Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (26.9 mg, 0.091 mmol). Under these conditions, the excess zinc nitrate allows full metallation of all TCPP.<sup>22</sup> The V:Zn metal content determined by ICP-AES agrees with the formula [(VO(TCPP))<sub>0.01</sub>{Zn(H<sub>2</sub>O)(TCPP)}<sub>0.99</sub>Zn<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>∞</sub>.

**Langmuir and Langmuir-Schaefer film fabrication.** Surface pressure-area ( $\pi$ -A) isotherms were obtained using a Teflon Langmuir trough NIMA model 702 (dimensions 720 mm × 100 mm). Langmuir-Schaefer films were made with a KSV-NIMA trough model KN 2003, with dimensions of 580 mm × 145 mm. In both cases, compression was performed by a symmetric double-barrier system at a constant speed of 7.5 cm<sup>2</sup> min<sup>-1</sup>. These troughs are housed in a clean room inside closed cabinets and the room temperature is maintained at 293 K ( $\pm$ 1 K). Ultra-pure Milli-Q water ( $\rho$  = 18.2 M $\Omega$  cm) was employed to prepare the ZnCl<sub>2</sub> solution used as a subphase. A ZnCl<sub>2</sub> subphase with 0.1 M concentration was used, as surface pressure-area ( $\pi$ -A) isotherms then provided a molecular area in agreement with those reported for the H<sub>6</sub>TCPP/CuCl<sub>2</sub> system.<sup>16</sup> Solutions of [VO(H<sub>4</sub>TCPP)] (0.1 mM) and H<sub>6</sub>TCPP (0.11 mM) were prepared by dissolving, respectively, 2.07 mg and 2.05 mg in 25 mL of a chloroform/methanol mixture (3:1, v/v). In a Langmuir-Schaefer experiment procedure, the trough was carefully cleaned with acetone and chloroform, and ultimately filled with ultra-pure Milli-Q water, removed by vacuuming, before filling it with 0.1 M ZnCl<sub>2</sub> solution. The subphase was then carefully cleaned by closing the barriers down to 40 mm distance and mild surface-touch-vacuuming

the intra-barriers area. After opening the barriers to the maximum area, the system was allowed to equilibrate for 5 minutes. The porphyrin solution was carefully spread drop-by-drop onto the subphase using a Hamilton microsyringe held very close to the subphase surface, and left to evaporate for 20 minutes before starting the compression. Substrates (quartz and Mylar) were cleaned by 15 min ultrasonication, successively in chloroform, acetone and ethanol. Transfers were carried out by horizontal-dipping at a surface pressure of 5 mN m<sup>-1</sup>, the substrate being approached to the surface at 0.2 mm min<sup>-1</sup> and raised at 10 mm min<sup>-1</sup>. Between successive transfers, the substrates were cleaned by gently flushing with Milli-Q water, submerging in Milli-Q water for 3 min, and drying under a N<sub>2</sub> flush, to remove unreacted or physisorbed components.

## 2.2 Transmission measurements with on-chip resonators

Superconducting on-chip coplanar resonators were fabricated on 500  $\mu$ m thick C-plane sapphire wafers. They consist of a 150 nm thick niobium layer deposited by radio frequency sputtering and then patterned by photolithography and reactive ion etching.<sup>25</sup> The geometry of the resonators used in the present experiments gives an empty resonator frequency  $\omega_r/2\pi \approx 1.34$  GHz and a zero-field quality factor  $Q \approx 10^4$ , which is mainly limited by intrinsic losses.<sup>26</sup> The microwave transmission measurements were done using a programmable network analyser at 4.2 K by mounting the devices on a home-made probe and submerging them in liquid helium inside the bore of a 9 T × 1 T × 1 T superconducting vector magnet. The magnetic field was applied parallel to the plane of the device, in order to minimize the formation of superconducting vortices in the Nb film, which damp the resonances and introduce additional noise associated with flux quanta fluctuations.<sup>27</sup> Fits of the resonances measured at each magnetic field allow extracting  $Q$  and  $\omega_r$  as a function of magnetic field, both of which are expected to be affected by the coupling to spins when a spin transition becomes closer in energy to  $\hbar\omega_r$ .

The coupling of the vanadyl spins with the superconducting resonator  $G_N$  was determined using the field dependence of the photon decoherence rate and the expression for cases where the coupling  $G_N$  is much smaller than the decay rate  $\Gamma$ :<sup>28</sup>

$$\kappa = \kappa_0 + \frac{G_N^2 \Gamma}{(\omega_r - \omega_d) + \Gamma^2} \quad (1)$$

where  $\omega_d$  is the driving frequency (corresponding to the applied microwave field). Fits of the experimental maxima observed in  $\kappa = f(\mu_0 H)$  to a Lorentzian line shape directly give an estimate of  $G_N$  and  $\Gamma$ .

## 2.3 Physical characterization

IR spectra were acquired on neat samples using a PerkinElmer Spectrum 100 apparatus equipped with an ATR device.

UV-vis spectra were acquired using a Varian Cary 50 spectrophotometer. For deposits, the substrates were placed so that the film plane was normal to the incident light beam, and the spectra were acquired at 3 positions of the substrate.

Powder X-ray diffraction data were obtained at ambient temperature using a Rigaku D-Max diffractometer equipped

with a rotating anode and a graphite monochromator to select the Cu-K $\alpha$  wavelength, through the Servicio General de Apoyo a la Investigación-SAI, Universidad de Zaragoza.

Transmission electron microscopy (TEM) was used to study the interatomic distances of the 2D network of  $[\{VO(TCPP)\}Zn_2]$  deposits. For this purpose, the nanosheets formed at the air-water interface were transferred at 5 mN m<sup>-1</sup> directly onto a TEM carbon-coated Cu grid, in particular, Carbon Type-B 400 mesh from Ted Pella, Inc. The grid was previously placed almost entirely floating over a glass slide, only attached to it by two tiny double-sided bonding tape pieces of the width of the grid border. Observations were done at the Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA) with a Tecnai F30 instrument working at an acceleration voltage of 200 kV. Fast Fourier transforms (FFTs) of the acquired images were analyzed to find the interatomic distances.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were performed on a Kratos Axis Supra spectrometer, using a monochromatized Al K $\alpha$  source (1486.6 eV) at the Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA). Wide scans were acquired at analyser pass energy of 160 eV, whereas high-resolution narrow scans were performed at constant pass energy of 20 eV. The spectra were obtained at room temperature. The binding energy (BE) scale was internally referenced to the C 1s peak (BE for CC = 284.9 eV).

Atomic force microscopy observations were done with a NTEGRA Aura microscope from NT-MDT under ambient conditions, operating in semicontact mode, using NS15/AlBS silicon cantilevers (MikroMasch) with 325 kHz nominal resonance frequency.

Magnetic measurements were performed using a commercial magnetometer equipped with a SQUID sensor hosted by the Physical Measurements Unit of the Servicio General de Apoyo a la Investigación-SAI, Universidad de Zaragoza. The diamagnetic contributions to the susceptibility were corrected using Pascal's constant tables. Direct current (dc) data were collected between 2 and 300 K with an applied field of 100 Oe and at low temperature up to 5 T. Alternating current (ac) data were collected with an applied field of 4 Oe oscillating at different frequencies in the range  $0.1 \leq \nu \leq 1000$  Hz. The mass magnetization of the Mylar substrate was determined experimentally to subtract the corresponding contribution in measurements on the LS40 deposit of  $[VO(TCPP)Zn_2]$ .

Electron paramagnetic resonance (EPR) experiments, both continuous wave (CW) and pulsed time domain (TD), were performed using a Bruker Biospin ELEXSYS E 580 spectrometer operating in the X-band, using a gas-flow helium cryostat for low-temperature experiments. 2p and inversion recovery ESE detection as well as nutation experiments were performed. In these experiments the length of the  $\pi/2$  pulse was, typically, 16 ns, whereas the length of the  $\pi$  pulse was 32 ns. The simulated spectra were obtained using the EasySpin program.<sup>29</sup>

### 3. Results and discussion

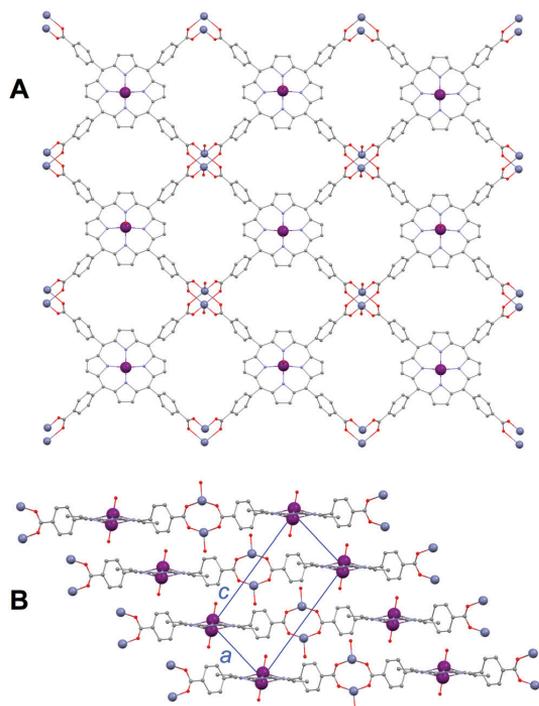
#### 3.1 Synthesis and characterization of the 2D MOF $[\{VO(TCPP)\}Zn_2(H_2O)_2]_{\infty}$

To obtain the sought 2D vanadyl material, similar conditions as those resulting in the Cu(II) analogue were used. The precursor

$[VO(H_4TCPP)]$  molecule is obtained by hydrolysis of its ethyl ester analogue  $[VO(TCPPEt)]$ , formed by reaction of vanadyl sulphate and the free-base  $H_6TCPP$  in ethanol under solvothermal conditions.<sup>23,24</sup>  $[VO(H_4TCPP)]$  is then reacted with a slight excess of  $Zn(NO_3)_2$  in DMF under autogeneous pressure, producing in high yield a polycrystalline powder made of tiny plates, identified as  $1^{VO}$  on the basis of IR spectra, elemental analysis, PXRD and by comparison with the Cu(II) analogue  $1^{Cu}$ . Modifications of the IR spectrum in the C=O and C-OH stretchings with respect to  $H_6TCPP$  confirm that the carboxylic groups are deprotonated and participate in coordination bonds in  $1^{VO}$  (Fig. S1, ESI<sup>†</sup>). The appearance of a band typical of aliphatic  $\nu_{C-H}$  at 2926 cm<sup>-1</sup> also points at the incorporation of DMF, as previously observed for  $1^{Cu}$ .<sup>16</sup> In fact, the IR spectra of the two materials are virtually identical (Fig. S2, ESI<sup>†</sup>). A slight defect of V with respect to Zn in metal content analysis, with a 0.47 V/Zn ratio instead of the expected 0.50, indicates that very partial demetallation of the  $[VO(H_4TCPP)]$  molecule may have taken place, and that the resulting  $H_6TCPP$  has coordinated Zn(II) ions, as in the synthesis of the  $[\{Zn(H_2O)TCPP\}Zn_2(H_2O)]$  analogue.<sup>22</sup> This is confirmed by the absence of the  $\nu_{N-H}$  and  $\delta_{N-H}$  bands, respectively at 3309 and 963 cm<sup>-1</sup> in the free-base  $H_6TCPP$ .

Dilution in a diamagnetic host was achieved with  $\{Zn(TCPP)\}$  nodes formed through metallation during the same reaction,<sup>22</sup> by using a mixture of  $[VO(H_4TCPP)]$  and free-base  $H_6TCPP$  in adequate ratio for a 1–2% dilution and an excess Zn salt. The IR spectrum and PXRD patterns of the resulting polycrystalline powder are virtually identical to those of  $1^{VO}$  (Fig. S2 and S3, ESI<sup>†</sup>). One slight difference found in the IR spectrum is a shift of the band corresponding to the metal–porphyrin core at ca. 985 cm<sup>-1</sup>, confirming that the porphyrin rings are metallated, albeit with a different metal ion, Zn(II). The absence of the  $\delta_{N-H}$  band in the spectrum confirms the assumption that all porphyrins are metallated and the V:Zn ratio of 0.003 agrees with the formulation  $[\{VOTCPP\}_{0.01}\{Zn(H_2O)TCPP\}_{0.99}Zn_2(H_2O)_2\}]_{\infty}$ ,  $1^{VO}_{1\%}$ .

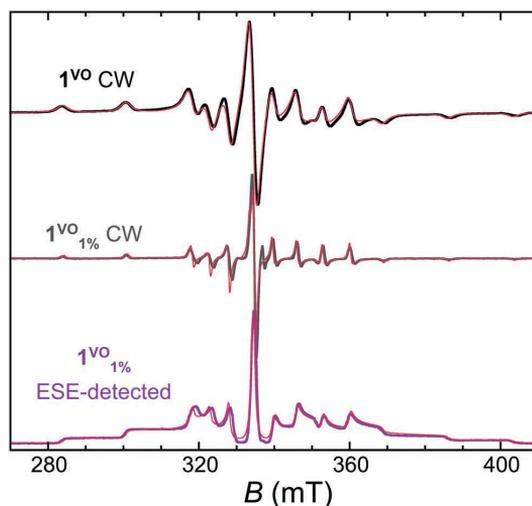
The available tiny crystals of  $1^{VO}$  were systematically found to be twinned or stacked. It should be noted that twinning was also present in the only two other 2D structures reported thus far with TCPP, both obtained only thanks to synchrotron radiation.<sup>16,22</sup> Unfortunately, here we were unable to resolve the twinning/polycrystal nature, and no acceptable structure could be obtained from repeated single-crystal diffraction synchrotron experiments. Nevertheless, the PXRD patterns of  $1^{VO}$  are extremely similar to those of the Cu(II) analogue for which the crystal structure was determined, pointing at isostructural materials. Contrary to the Cu analogue, the diluted material  $1^{VO}_{1\%}$  maintains the same structural phase. In fact, the calculated patterns of a model in which the Cu(II) ion lying at the center of the porphyrin ring is simply replaced by a vanadyl moiety, with the V site slightly off the porphyrin plane, match reasonably well the experimental data for both  $1^{VO}$  and  $1^{VO}_{1\%}$ . Although detailed structural aspects cannot be discussed, the same 2D plane structure and similar packing can be assumed with confidence. The monoclinic structure is made of neutral square grid planes parallel to the *b* axis and built by connection of the  $\{VO(TCPP)\}$  nodes through  $Zn_2(COO)_4$



**Fig. 1** Two views of the structural model for  $\mathbf{1}^{\text{VO}}$  based on the Cu(II) analogue structure and powder diffraction. A, top: the 2D planes formed by VOTCPP nodes connected through  $\text{Zn}_2$  tetracarboxylate paddlewheels. B, bottom: packing of the 2D planes. Note that the two possible orientations of the vanadyl group are shown to highlight this source of structural disorder. Color code: V, violet; Zn, blue-grey; O, red; N, light blue; C, grey. Hydrogens are omitted for clarity.

paddle-wheels (Fig. 1 top). The planes are stacked-shifted along the  $a$  axis, with an interplane separation of only *ca.* 5 Å (Fig. 1 bottom), the shortest  $\text{VO} \cdots \text{VO}$  separations being between neighboring planes at *ca.* 6.6 Å, while the shortest in-plane separation of *ca.* 16.6 Å corresponds to the square diagonal. The vanadyl group is necessarily disordered by symmetry over the two opposite directions in-between planes, which may be relevant for the poor diffraction, and the presence of a distribution of relaxation times (see below).

The continuous wave (CW) X-band EPR spectra of polycrystalline  $\mathbf{1}^{\text{VO}}$  and  $\mathbf{1}^{\text{VO}}_{1\%}$  samples measured at RT are shown in Fig. 2 (top traces). No significant variation of the spectra is observed when the temperature changes in the 6–300 K range. They are associated to a vanadyl entity and both can be described with an axial spin-Hamiltonian (SH) including the electronic Zeeman interaction ( $g_{\parallel} = 1.969$ , and  $g_{\perp} = 1.99$ ) and the hyperfine interaction with the  $I = 7/2$   $^{51}\text{V}$  nucleus ( $A_{\parallel} = 475$  MHz, and  $A_{\perp} = 172$  MHz). A comparison between the experimental spectra and the calculated ones using the former SH parameters is given in both Fig. 2 and Fig. S9 (ESI $^{\dagger}$ ). It is in agreement with the local symmetry at the porphyrin site and the SH parameters are similar to those found in other vanadyl porphyrins, and in particular to those derived for PPF-5(VO).<sup>10</sup>



**Fig. 2** Top: X-band CW-EPR spectra of  $\mathbf{1}^{\text{VO}}$  and  $\mathbf{1}^{\text{VO}}_{1\%}$  recorded at RT. Bottom: 2p-ESE-detected EPR spectrum ( $\tau = 200$  ns) of polycrystalline  $\mathbf{1}^{\text{VO}}_{1\%}$  measured at 6 K. The thin red lines are simulations using an axial SH with  $g_{\parallel} = 1.969$ ,  $g_{\perp} = 1.99$ ,  $A_{\parallel} = 475$  MHz and  $A_{\perp} = 172$  MHz (see text).

The equilibrium magnetic susceptibility  $\chi$  of polycrystalline  $\mathbf{1}^{\text{VO}}$  follows the Curie law down to 2 K with  $C = 0.325$   $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$  (Fig. S4, ESI $^{\dagger}$ ). The relatively low Curie constant  $C$  compared with the expected value of  $0.375$   $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$  for  $g = 2$  likely results from a small fraction of porphyrins coordinated by diamagnetic  $\text{Zn}^{\text{II}}$  ions, due to the potential demetallation of vanadyl porphyrins in a coordinating solvent and the fact that  $\text{H}_6\text{TCPP}$  would coordinate  $\text{Zn}^{\text{II}}$  ions under the used demetallated synthetic conditions,<sup>22</sup> and that these are present in excess in the synthesis. The magnetization vs. field data is reasonably well described by the Brillouin function for  $g = 1.97$  (Fig. S5, ESI $^{\dagger}$ ). Considering the experimentally determined  $g_{\text{eff}}$  of 1.981, this would correspond to only *ca.* 1–2% of  $\{\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})\text{TCPP}\}$  diamagnetic nodes, a somewhat lower fraction than one would derive from the values of  $\chi T$ , but most likely more accurate given the much stronger signal detected at low temperatures. Also, this is in line with metal content analysis (see above). On the other hand, the absence of any decrease in the  $\chi T$  product at low temperatures indicates that no significant magnetic interactions are at work. Therefore, the spins are more isolated in  $\mathbf{1}^{\text{VO}}$  than in  $\mathbf{1}^{\text{Cu}}$ , for which a weak antiferromagnetic interaction could be estimated.<sup>16</sup> Although it is unlikely that any exchange interaction may propagate through the  $\{\text{Zn}_2(\text{carboxyphenyl})_2\}$  path, it is relevant that the magnetic orbital in the case of the vanadyl spin is  $d_{xy}$ , *i.e.* not pointing towards the pyrrole N-donors, so that no significant spin density is to be expected on the porphyrin ring, contrary to the case of the Cu analogue. This would mean that the weak antiferromagnetic interaction in the latter is likely propagated through interplane  $\text{pi} \cdots \text{pi}$  interactions.

### 3.2 Spin dynamics and quantum coherence

Magnetization dynamics were first evaluated through ac magnetic susceptibility measurements on the undiluted material  $\mathbf{1}^{\text{VO}}$

(Fig. S6–S8, ESI<sup>†</sup>). No out-of-phase component of the susceptibility  $\chi''$  is detected at 1.8 K in the whole ac field frequency range studied (0.1–1000 Hz), in agreement with the weak magnetic anisotropy of the vanadyl  $S = 1/2$  spin in  $1^{\text{VO}}$ , insufficient to produce any significant intrinsic energy barrier to spin reversal. Application of a dc field though results in the onset of slow relaxation of magnetization, with the observation of an out-of-phase component, coinciding with a decreased in-phase susceptibility  $\chi'$ . For spin  $1/2$  systems, the associated relaxation time can be taken as a measure of the spin–lattice relaxation time  $T_1$ . Thus  $T_1^{\text{ac}}$  was determined by fitting the frequency dependence of  $\chi'$  and  $\chi''$  to their corresponding generalized Debye model expression (see ESI<sup>†</sup>). The presence of a distribution of relaxation times is clearly indicated by rather broad maxima, the distribution width parameter in the generalized Debye model,  $\beta$ , being in the range 0.5–0.85. The field dependence of  $T_1^{\text{ac}}$  at 1.8 K was first explored and is depicted in Fig. 3.  $T_1^{\text{ac}}$  first increases at low dc fields to reach a maximum of almost 20 ms at 0.5 T, and then decreases markedly at fields above 1 T. Above 3 T,  $T_1^{\text{ac}}$  cannot be determined with confidence as the maximum of  $\chi''$  is out of the studied frequency window. The low-field increase results from the suppression by the growing dc field of spin–spin and spin–nucleus interactions, at the origin of the spin relaxation by breaking the degeneracy of the Kramers doublet. The fast decrease of  $T_1^{\text{ac}}$  at higher fields is characteristic of the direct relaxation, which has a strong field dependence, expected to be  $\approx aB^{-4}T$  for a Kramers system. A rough estimation of it is obtained using the data in the 1–3 T range, at  $aT = 0.061(2) \text{ s}^{-1}\text{T}^{-n}$  and  $n = 1.67(10)$ . This departure from the expected  $B^{-4}$  behavior indicates the likely presence of a phonon bottleneck, that is known to slow down the direct relaxation process.<sup>30</sup>

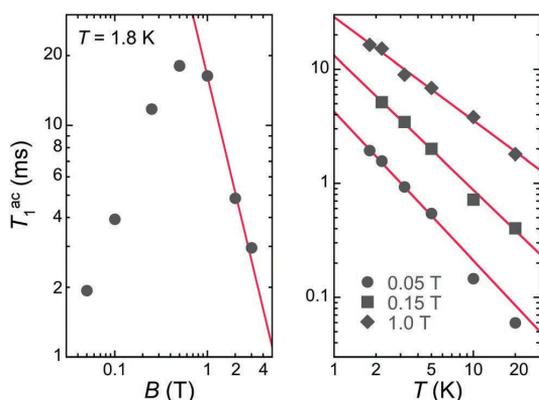


Fig. 3 Left: Spin–lattice relaxation time  $T_1^{\text{ac}}$  as a function of the dc magnetic field at 1.8 K for  $1^{\text{VO}}$ . The solid line is a fit of the 1–3 T data to  $T_1^{\text{ac}} = aB^{-n}T$  with  $aT = 0.061(2) \text{ s}^{-1}\text{T}^{-n}$  and  $n = 1.67(10)$ . Right: Temperature dependence of  $T_1^{\text{ac}}$  at 0.05, 0.15 and 1 T applied dc fields, as indicated. Solid lines are fits to  $1/T_1^{\text{ac}} = aB^2T + cT^m$  with  $m = 1.30(7)/1.18(6)/0.91(9)$  and  $c = 4.2(3)/13.2(8)/29(3) \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-m}$ , respectively, for 0.05/0.15/1 T.  $a$  is fixed at  $0.033 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-2} \text{ K}^{-1}$ .

The temperature dependence of  $T_1^{\text{ac}}$  was determined up to 20 K at two low fields, 0.05 and 0.15 T, and on the intermediate field plateau, at 1 T (Fig. 3 right). The fairly weak temperature dependence could be reasonably reproduced considering the direct and Raman relaxation processes using the expression  $1/T_1^{\text{ac}} = aB^2T + cT^m$ , and the value of  $a$  determined at 1.8 K. The exponents  $m$  are in all cases very far from the value of 9 expected for a Kramers ion, respectively 1.3, 1.2 and 0.9 at 0.05, 0.15 and 1 T. This again is a likely consequence of phonon bottleneck effects, which are stronger in concentrated magnetic systems and are known to result in a  $\approx T^2$  dependence.<sup>31</sup> Overall, the field and temperature dependences of  $T_1^{\text{ac}}$  are in line with those previously observed in other vanadyl molecular qubits<sup>17</sup> or in  $1^{\text{Cu}}$ .<sup>16</sup> It is interesting to note however that  $T_1^{\text{ac}}$  remains more than one order of magnitude longer in  $1^{\text{VO}}$  than in the related 3D network of  $\{\text{VO}(\text{T CPP})\}$ , PPF-5(VO),<sup>10</sup> over the whole range of magnetic fields. This occurs even though the volumetric spin concentration is higher in  $1^{\text{VO}}$ , at  $0.74 \text{ spin-nm}^{-3}$  vs.  $0.26 \text{ spin-nm}^{-3}$  for PPF-5(VO). In any case, the fairly long  $T_1^{\text{ac}}$  makes possible reasonably long coherence times.

To evaluate the quantum coherence of the  $\{\text{VO}(\text{T CPP})\}$  node in the 2D MOF  $1^{\text{VO}}$ , further studies of the spin dynamics were done with time-domain EPR at the X-band on polycrystalline  $1^{\text{VO}}_{1\%}$ . Using a two-pulse (2p) Hahn sequence, consisting of a  $\pi/2$  pulse and a  $\pi$  pulse separated by a varying interval  $\tau$ , an intense electron spin echo (ESE) is detected at any magnetic field in the CW-EPR spectrum, indicative of a measurable quantum coherence. Interestingly, the ESE remains reasonably strong at RT, which was not the case in the  $1^{\text{Cu}}_{1\%}$  analogue.<sup>16</sup> The echo-induced EPR spectrum is shown in the bottom trace of Fig. 2 and indeed is in excellent agreement with the CW-EPR spectrum, being reproduced with the same Hamiltonian parameters given above (Fig. S9, ESI<sup>†</sup>). Inversion recovery experiments, in which the ESE signal induced through a Hahn echo sequence is measured as a function of the delay time,  $t_d$ , after an initial inversion pulse, were performed in the 6–300 K temperature range at the most intense so-called powder line (343.3 mT). As in the case of the copper analogue, the  $t_d$  dependence of the ESE signal cannot be described by a single exponential. However, a stretched exponential dependence is able to reproduce the observed  $t_d$  dependence (see Fig. S10 for data at selected temperatures and Table S1 for all relevant parameters estimated, ESI<sup>†</sup>). Note that the stretched exponential has been written as  $\exp\{-(t_d/\beta T_1')^\beta\}$ ,<sup>32</sup> where  $T_1'$  is read as a mean value of the spin–lattice relaxation time  $T_1$ . The derived temperature dependence of the mean spin–lattice relaxation time  $T_1'$  is sketched in Fig. 4. The maximum value of 10.7 ms at 6 K is in line with the values derived from ac susceptibility (11.8 ms at 250 mT and 1.8 K, 6.9 ms at 1 T and 5 K). Upon increasing the temperature,  $T_1'$  decreases continuously and is still about  $1.4 \mu\text{s}$  at 300 K. The temperature dependence of  $T_1'$  can be reproduced using the expression  $1/T_1' = aT + cT^m$ , with  $a = 0.0015(2) \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ,  $c = 2.1(2) \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-m}$  and  $m = 3.5(2)$ . Interestingly, the exponent of the Raman relaxation term now takes a reasonable value for a Kramers ion, as expected for a magnetically-dilute solid. The direct relaxation

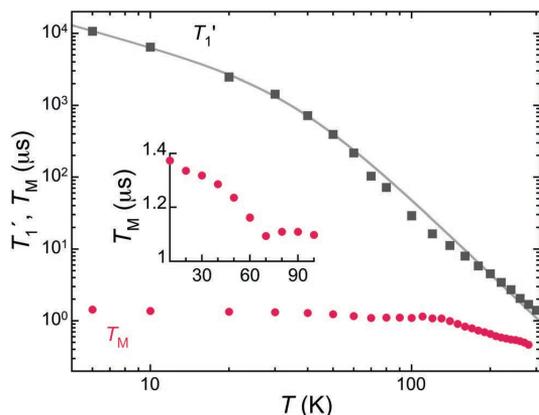


Fig. 4 Temperature dependence of the mean longitudinal relaxation time  $T_1'$  and of the phase memory time  $T_M$  for  $1^{\text{VO}}_{1\%}$  at 343.3 mT. The grey line is a fit of the data to  $1/T_1' = aT + cT^m$ , with  $a = 0.0015(2) \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $c = 2.1(2) \times 10^{-6}$  and  $m = 3.5(2)$ . The inset shows in detail the temperature dependence of  $T_M$  in the 10–100 K region.

term only becomes significant below 30 K, Raman processes dominating the relaxation over most of the temperature range. In comparison, the related 3D material PPF-5(VO) showed a marked change of slope due to a much more dominant direct process at lower temperatures.<sup>10</sup> Very likely this is the main reason for the longer  $T_1'$  observed in  $1^{\text{VO}}_{1\%}$ , about one order of magnitude at low temperatures, and still a factor 2 at RT. Another aspect resulting in the longer  $T_1$  may be the lattice itself, and the denser packing of the 2D planes in  $1^{\text{VO}}$  (see Fig. 1). Indeed, while the square-grid planes are very similar in both materials, they are connected through long 4,4'-bis-pyridine pillars in PPF-5(VO). In this respect, it is relevant to note that the  $1^{\text{Cu}}_{1\%}$  analogue has very similar  $T_1$  values and temperature dependence as those of  $1^{\text{VO}}_{1\%}$ ,<sup>16</sup> confirming the dominant role played by the lattice itself on  $T_1$ .

2p-ESE decay experiments were then performed to determine the temperature dependence of the phase memory time  $T_M$  in  $1^{\text{VO}}_{1\%}$ . For this, the  $\tau$ -dependence of the ESE after a 2p Hahn sequence was fitted to a single exponential with good agreement (see Fig. S11 for data at selected temperatures and Table S1 for all the derived values of  $T_M$ , ESI<sup>†</sup>). The decay shows significant modulation, that could however not be reasonably modeled. This is because it appears to involve various components, contrary to the  $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{TCPP})]$  molecule in frozen solution for which the modulation was associated with one main frequency, corresponding with interaction with the neighboring  $^{14}\text{N}$  nuclei.<sup>16</sup> In  $1^{\text{VO}}_{1\%}$ ,  $T_M$  is 1.4  $\mu\text{s}$  at 6 K and has only a very weak temperature dependence, decreasing smoothly to 0.5  $\mu\text{s}$  still at 280 K (Fig. 4). A broad anomaly with slightly shorter  $T_M$  is observed consistently around 70 K (see inset in Fig. 4). It could be associated with rotation of the phenyl rings of TCPP.<sup>33,34</sup> The values of  $T_M$  are only slightly below those observed at low temperature for a similar isolated vanadyl porphyrin molecule,<sup>35</sup> indicating that the inclusion as a node in the 2D MOF does not significantly

reduce the quantum coherence. Interestingly,  $T_M$  values in  $1^{\text{VO}}_{1\%}$  are about twice those previously determined for  $1^{\text{Cu}}_{1\%}$ .<sup>16</sup> This confirms the superior quantum coherence of the vanadyl  $S = 1/2$  spin with respect to  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , for similar environments. Even more remarkable,  $T_M$  is about four times higher in  $1^{\text{VO}}_{1\%}$  than in the 3D analogue material PPF-5(VO), for a similar spin concentration (5% dilution, but a 3 times lower volumetric porphyrin concentration, see above).<sup>10</sup> Most likely, this is due to the stiffer lattice resulting from the denser packing in  $1^{\text{VO}}$ , which results in  $T_M$  not being affected by  $T_1$ , even at RT.

To evaluate the possibility to place the vanadyl  $S = 1/2$  spin in  $1^{\text{VO}}_{1\%}$  in any arbitrary superposition of states, nutation experiments were performed, both at the central, more intense so called powder line, at which all orientations of the vanadyl spins are excited, and at the low-field crystal-like line where only a narrow set of orientations are excited (those for which the magnetic field is close to the normal to the porphyrin plane). Clear Rabi oscillations were observed, remarkably similar at both fields, except for the signal intensity (Fig. 5 and Fig. S12, left, ESI<sup>†</sup>). The Fourier transform of the nutation signals (Fig. 5 and Fig. S12, top right, ESI<sup>†</sup>) has a broad component, whose frequency shows a linear variation on the microwave magnetic field intensity,  $B_1$ , (Fig. 5 and Fig. S12, bottom right, ESI<sup>†</sup>) and corresponds to the Rabi oscillations. In addition, a  $B_1$ -independent narrower contribution is observed, whose frequency is proportional to the applied static magnetic field and coincides with the Larmor frequency of the  $^1\text{H}$  (14.6 MHz at 343.3 mT and 12.4 MHz at 291.5 mT). It can thus be ascribed to Hartmann-Hahn cross-polarization with protons.<sup>36</sup>

Overall, the  $\{\text{VO}(\text{TCPP})\}$  node in the diluted 2D MOF  $1^{\text{VO}}_{1\%}$  has a demonstrated ability to allow coherent spin manipulations and superior spin dynamics compared to its 3D counterpart

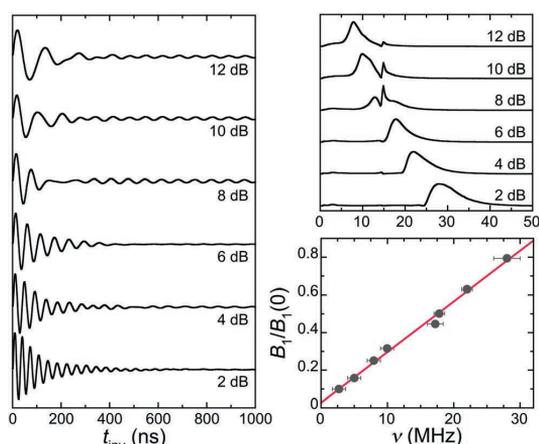


Fig. 5 Left: Rabi oscillations recorded at 80 K for  $1^{\text{VO}}_{1\%}$  in the central powder line at 343.3 mT and for different microwave power attenuations. Right: Fourier transform (power spectrum) of these nutation signals (top) and dependence of the Rabi frequency with the relative microwave magnetic field amplitude,  $B_1/B_1(0)$  (bottom). Similar results were obtained in the crystal-like line at 291.5 mT (see Fig. S12, ESI<sup>†</sup>).

PPF-5(VO) or its Cu<sup>II</sup> analogue, thus making it a viable and better spin qubit candidate. In this respect, it should be stressed that, while still modest compared with the tens of  $\mu$ s observed in an optimized nuclear-spin free Cu<sup>II</sup> complex<sup>8</sup> or the hundreds of  $\mu$ s derived for a CS<sub>2</sub> frozen solution of a nuclear-spin free V<sup>IV</sup>O complex,<sup>9</sup> the phase memory times of **1**<sup>VO</sup><sub>1%</sub> are in line with values in the range 0.5–10  $\mu$ s reported so far for most solid-state molecular spin qubits.

### 3.3 Interfacial formation of 2D nanodomains of MOF **1**<sup>VO</sup>

Nanodomains of isolated 2D monolayers similar to those in the structure of **1**<sup>VO</sup> were fabricated at the air–water interface of a Langmuir trough. The 2D planes are formed by coordination of Zn(II) ions in the aqueous subphase by the carboxylic acid groups of [VO(H<sub>4</sub>TCPP)] molecules expanded on the subphase surface. The method was originally reported using Cu(II) ions in the subphase,<sup>37</sup> and has so far proven efficient with MTCPP molecules with M lying in the porphyrin plane (Co, Cu, and Pd).<sup>38</sup> The vanadyl pointing out of the plane could *a priori* either be hindering or on the contrary helping the formation of a good quality Langmuir film and the subsequent nanosheet formation at the interface. Langmuir isotherms of the [VO(H<sub>4</sub>TCPP)] precursor expanded over water and aqueous Zn chloride solutions are in fact very similar to those previously observed for the [Cu(H<sub>4</sub>TCPP)] analogue (Fig. 6A). In particular, the shift towards much higher areas induced by the presence of Zn(II) ions in the subphase corresponds to the formation of 2D nanodomains at the air–water interface. The fact that the areas reached are similar likely indicates the formation of nanodomains of similar size. This is however difficult to evaluate on the sole basis of the isotherms, because multiple layer

domains or aggregates may form. Interestingly, the hump present in the higher areas range in the case of Cu, which could be related with aggregates and/or multiple layers of nanodomains, is not present in the isotherm of [VO(H<sub>4</sub>TCPP)]. Another difference is that the isotherm over pure water reaches a higher pressure than that of the Cu analogue. Altogether, this could indicate that the vanadyl group has a positive effect on the quality of the Langmuir film formed on water, which in turn could result in the MOF nanosheet films formed over the Zn(II) aqueous subphase having less aggregates and/or less multiple layers of nanodomains.

These nanodomains of 2D planes can be transferred as mono- or multiple layers using Langmuir–Schaefer (LS) conditions. Characteristic TEM images after one sole transfer cycle show a continuous coverage of the grid carbon layer, with very weak superimposed fringes, likely corresponding to a continuous MOF film (Fig. 6B, top, Fig. S13, ESI<sup>†</sup>). Weak reciprocal points are discernible in FFTs of small areas of most TEM images (Fig. 6B, middle, Fig. S14, ESI<sup>†</sup>), likely corresponding to lattice spacings of the metal ions in the transferred nanodomains. A statistical analysis of the corresponding distances (Fig. 6B bottom, Fig. S15, ESI<sup>†</sup>) indeed shows that they do correspond, within experimental error and probable lattice deformation of nanodomains, to the main interplanar distances in the structure of **1**<sup>VO</sup>, in particular the 020 plane, containing the Zn<sub>2</sub> units, the 011 plane, containing the V atoms and in-between the Zn atoms of the Zn<sub>2</sub> units, and the 001 plane, also containing the V atoms (see Fig. S16, ESI<sup>†</sup>). This supports the assumption that the 2D square-grid structure of the 2D planes in **1**<sup>VO</sup> is maintained in the nanodomains formed interfacially.

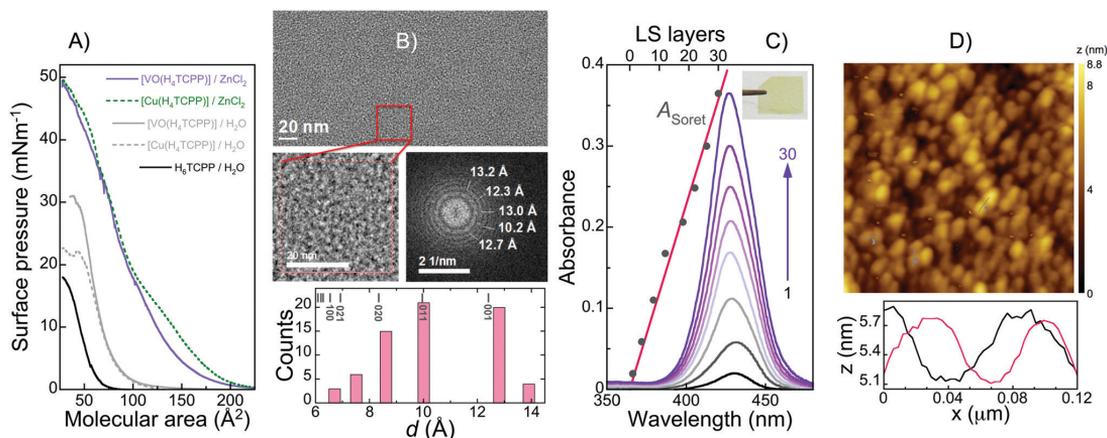


Fig. 6 (A) Surface pressure–area vs. molecular area ( $\pi$ -A) Langmuir isotherm for [VO(H<sub>4</sub>TCPP)] spread over water and ZnCl<sub>2</sub> aqueous subphases, as indicated. The corresponding isotherms for [Cu(H<sub>4</sub>TCPP)] over the same subphases and for the free-base H<sub>6</sub>TCPP over water are recalled for comparison. (B) Characteristic TEM image of 1 layer of [VO(TCPP)]Zn<sub>2</sub> nanodomains (top), FFT (middle right) of the framed small area of the TEM image (middle left) giving rise to reciprocal points that can be ascribed to main *hkl* interplanar distances in the structure of **1**<sup>VO</sup> (bottom, see also Fig. S15, ESI<sup>†</sup>). (C) Progressive increase of the Soret band in the absorption spectra of successive LS deposits of 1 to 30 layers of [VO(TCPP)]Zn<sub>2</sub> nanodomains on Mylar, including the maximum absorbance of the Soret band as a function of the number of deposition cycles. A picture of a 30 layer LS deposit is given as an inset. (D) AFM topography image (1.5 × 1.5  $\mu$ m<sup>2</sup>) of a 34 layer LS deposit on Mylar. Section profiles (bottom) show that the film is made of domains ca. 1 nm in height and in the range of 30–100 nm lateral size.

Besides this structural characterization, XPS analysis of a thin film obtained by 34 cycles of LS transfers allows the chemical identity of the deposited material to be confirmed. The survey spectrum and high-resolution V, Zn and N spectra are virtually identical to those of bulk  $1^{\text{VO}}$  (Fig. S17 and S18, ESI†). The relative atomic ratio V/Zn is found to be 0.35, in reasonable agreement but below the expected value of 0.5. While this could be indicating a small amount of unmetallated TCPP in the ultra-thin films, possibly due to demetallation in solution,<sup>39</sup> the semi-quantitative nature of the technique can result in large errors for elements that are not the most abundant, such as V here.<sup>40</sup>

In fact, the UV-vis spectrum of a 20 layer LS deposit confirms the absence of any significant amount of unmetallated porphyrin. The Q-bands region is typical of a metallated symmetric porphyrin with one main Q-band at 555 nm and a weaker second band at ca. 600 nm (Fig. S20 and S21, ESI†). Eventually, the ability to form MOF nanodomains with mixed porphyrin nodes has been verified through XPS after using a mixture of  $[\text{VO}(\text{H}_4\text{TCPP})]$  and  $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{TCPP})]$  (Fig. S17 and S18, ESI†). This warrants that 2D MOF planes diluted with a diamagnetic node such as those in  $1^{\text{VO}}_{1\%}$  can also be formed interfacially.

The efficiency and repeatability of the nanodomain transfer can be followed through the absorbance at the Soret band at 426 nm (Fig. 6C). The observed linear dependence up to at least 30 transfer cycles clearly points at similar amounts of material being transferred at each cycle. This good repeatability differs from the relative loss of efficiency previously observed in the case of Cu above 12 cycles.<sup>16</sup> It is also interesting to note that the absorbance after 1 cycle is lower here than with Cu. Both effects could be associated with a better quality of the nanodomain films at the air–water interface, resulting in less multi-layer nanodomains being transferred. AFM images (Fig. 6D and Fig. S22, S23, ESI†) actually support this hypothesis. First of all, rounded domains of ca. 30–100 nm lateral size are observed, thus similar to those previously formed with Cu, and in agreement with the similar Langmuir isotherm (see above). Nevertheless, the nanodomain thickness is smaller here, at ca. 1 nm vs. up to 4 nm, thus closer to the expected height of single-planes (the plane thickness in the structure of  $1^{\text{VO}}$  is ca. 0.7 nm). Eventually, the magnetic properties of a 40-layer deposit on Mylar are also supportive of this. Indeed, the spin surface density determined by magnetization vs. field measurements (Fig. S5, ESI†) indicates that each transfer cycle results in the deposition of an average of ca. 1.9 molecular planes, thus much closer to 1 than the value of 3.3 found in the Cu case.<sup>16</sup>

Overall,  $[\{\text{VO}(\text{TCPP})\}\text{Zn}_2]$  molecular planes similar to those in the bulk solid  $1^{\text{VO}}$  can be formed *in situ* at the air–water interface. The 2D MOF nanodomains transferred to solid substrates are relatively closer to single-planes with respect to the Cu analogue system.

### 3.4 *In situ* formation of nanodomains on real device surfaces

The proposed hybrid quantum computing architecture mentioned in the introduction relies on coupling molecular qubits to individual photons confined in on-chip superconducting resonators.<sup>13</sup>

Thanks to the large wavelength in the microwave, a single-photon could then interact at the same time with 2 or more qubits, enabling multiple qubit operations. Experimentally however, only experiments on large ensembles, *i.e.* crystals, have been performed.<sup>41</sup> Moving to single molecules is very challenging because the collective spin-photon coupling  $G_N$  scales as  $N^{1/2}$ , with  $N$  being the number of spins in the sample. Remarkable advances have been achieved in the past few years in devising novel resonator designs and/or amplification methods that enhance the sensitivity of spin resonance methods.<sup>25,26,42,43</sup> Reaching the single spin limit seems to be feasible,<sup>13</sup> but it still requires methods able to accurately control the positioning and orientation of qubits on the resonator surface.<sup>13</sup> The photon magnetic field decreases strongly vertically from the surface, so that the molecular spin should be very close to it. However, a too intimate proximity may result in modifications of the qubit electronic levels, as observed for vanadyl phthalocyanine molecules sublimed on superconducting Pb.<sup>15</sup> Clearly, the qubit-resonator interface is crucial, and using flat nanodomains of a 2D qubit lattice may allow it to be adequately optimized. Toward this goal, we have adapted the protocol previously used to form  $[\{\text{Cu}(\text{TCPP})\}\text{Zn}_2]$  domains on the surface of mica<sup>16</sup> to  $[\{\text{VO}(\text{TCPP})\}\text{Zn}_2]$  and the Nb superconducting conduction lines of a coplanar resonator. For this, a 1  $\mu\text{L}$  micro-droplet of aqueous  $\text{ZnCl}_2$  was first dropped on the center of a resonator with a central 14  $\mu\text{m}$ -wide line, and fabricated as described previously.<sup>12a</sup> A micro-droplet of the same  $\text{CHCl}_3$ :MeOH solution of  $[\text{VO}(\text{H}_4\text{TCPP})]$  used previously for LS transfers was then expanded atop the water local subphase, thus reproducing *in situ* the Langmuir interface. After complete evaporation, the MOF domains formed at this interface are in principle left on the substrate surface. AFM images (Fig. 7 and Fig. S24, ESI†)

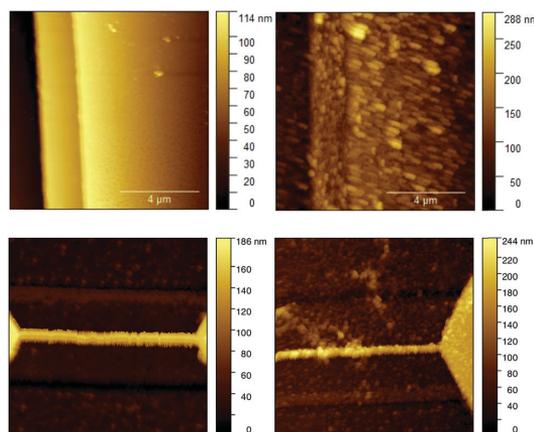


Fig. 7 AFM topography images before (left) and after (right) the *in situ* formation of nanodomains of the MOF  $[\{\text{VO}(\text{TCPP})\}\text{Zn}_2]$  on, respectively, a superconducting resonator with a central 10  $\mu\text{m}$  line (top) and one with a 100 nm wide constriction in the central line (bottom). The top images are  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  while the bottom images are  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ . Larger images are given in Fig. S24 (ESI†).

show that small rounded domains of similar sizes as those transferred in LS conditions have indeed formed. Although the surface of the Nb lines is densely covered, the domains appear to be mostly isolated, with heights supportive of the formation of  $[\text{VO}(\text{TCPP})\text{Zn}_2]$  domains with one to few stacked molecular planes.

The chemical composition of the domains was confirmed through XPS. It shows a survey spectrum virtually identical to that of bulk  $1^{\text{VO}}$  or a 34-layer LS deposit on Mylar (Fig. S19A, ESI<sup>†</sup>), and the absence of any detectable Cl. The Nb 3d bands are very weak (Fig. S19B, ESI<sup>†</sup>), confirming a rather dense coverage by nanodomains of the MOF. The relative V/Zn and V/N atomic ratios of 0.43 and 0.16 found for the deposit on the Nb resonator are in reasonable agreement with the values of 0.55 and 0.16 respectively, found in the case of bulk  $1^{\text{VO}}$ . A critical aspect when grafting magnetic molecules on functional surfaces is whether they maintain their properties.<sup>43</sup> Here, the high resolution V 2p spectrum is extremely similar to that of bulk  $1^{\text{VO}}$  (Fig. 8), which supports the hypothesis that the vanadyl moiety likely maintains its electronic properties, also indicating that the vanadyl groups have one sole orientation.<sup>44</sup> The only significant modification is seen in the N 1s area, in which one main band is observed at *ca.* 396.9 eV, similar to bulk  $1^{\text{VO}}$ , while a second additional band is found broader and closer to the main band in the nanodomains formed. The observation of two bands in the N 1s spectrum of a metalloporphyrin is an indication of the presence of supramolecular interaction(s) with the environment able to break the local symmetry.<sup>45</sup> Here, this can reasonably be ascribed to slight variations in the interaction of the porphyrin aromatic core with the Nb surface. The fact that the additional band is closer to the main band for the domains formed *in situ* points at only small differences and, therefore to a rather homogeneous positioning of the porphyrin cores relative to the surface. In any case, the combination of the Nb surface roughness and the intrinsic thickness of the 2D MOF nanodomains should prevent the porphyrin from interacting strongly with the surface. This in turn likely protects the vanadyl moiety from modifications of its electronic properties, an effect often observed for isolated

metalloporphyrins on metal substrates and induced by interaction with the substrate electronic states.<sup>15,46</sup> Eventually, the same procedure was applied to a resonator with a *ca.* 100 nm wide and 4  $\mu\text{m}$  long constriction.<sup>25</sup> AFM images exhibit similar rounded domains along the constriction (Fig. 7), demonstrating that the  $[\text{VO}(\text{TCPP})\text{Zn}_2]$  MOF nanodomains are still successfully formed on its reduced rounded surface.

### 3.5 Microwave transmission measurements

Microwave transmission measurements were done for a 1.34 GHz resonator having its 14  $\mu\text{m}$  wide central transmission line covered with MOF nanodomains in a similar manner as shown in Fig. 7. For comparison, the same measurements were done for a long parallelepiped single-crystal of  $[\text{VO}(\text{TCPPEt})]$  with its elongated axis placed parallel to the transmission line (Fig. S26, ESI<sup>†</sup>). As our main goal is to study the molecule-to-circuit interface and how it determines the spin-photon coupling, in both cases we used concentrated (*i.e.* non-magnetically diluted) samples in order to maximize the absorption of microwave radiation from the circuit. The field dependence of the maximum transmission at the resonance peak, corrected for the empty resonator field dependence that arises from the influence that the magnetic field exerts on the superconducting properties of the Nb film (see Fig. S27, ESI<sup>†</sup>), is shown in Fig. 9.

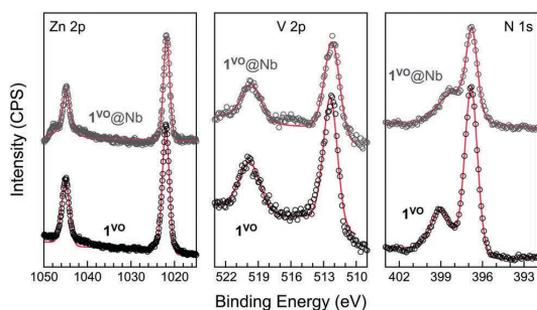


Fig. 8 X-ray photoelectron high resolution spectra of the Zn 2p (left), V 2p (middle) and N 1s (right) areas of the Nb resonator surface after *in situ* formation of  $[\text{VO}(\text{TCPP})\text{Zn}_2]$  nanodomains compared to those of bulk  $1^{\text{VO}}$ , as indicated. The spectra are shifted for clarity. Full scales are, respectively 23 000, 2100 and 4500 CPS. Red lines are simulations of the spectra giving relative V/Zn and V/N atomic ratios of 0.43 and 0.16 for the deposit on the resonator, and 0.55 and 0.16 for bulk  $1^{\text{VO}}$ .

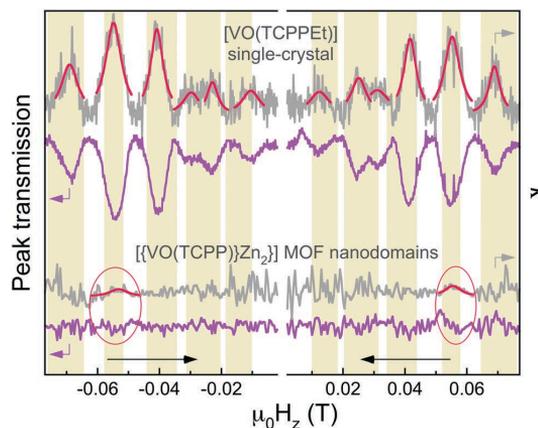


Fig. 9 Normalized resonant peak transmission  $S_{21}$  (purple lines) and width  $\kappa$  (grey lines) of a 1.34 GHz coplanar resonator coupled to, respectively, a single-crystal of  $[\text{VO}(\text{TCPPEt})]$  (top) and  $[\text{VO}(\text{TCPP})\text{Zn}_2]$  MOF nanodomains formed *in situ* (bottom). The data have been corrected for the empty resonator signals before normalization, and are plotted at the same scale, albeit vertically shifted for clarity (full scale is 0.7). Horizontal arrows indicate the direction of field sweep. Pairs of transmission local minima are observed in the case of the single-crystal in the field ranges for which the different spin transitions corresponding to the SH to reproduce the EPR spectra of  $1^{\text{VO}}$  (each for a different nuclear spin state) are expected to become resonant with the cavity photons, shown as coloured vertical background. Red circles highlight the only such pair detected unequivocally in the case of the nanodomains. Full red lines are Lorentzian fits (as expected from input-output theory for weak spin-photon coupling) of the corresponding maxima in  $\kappa$ , allowing the coupling strength  $G_N$  to be estimated (see Experimental section for details).

In the single-crystal case, clear features are observed, that are also detected in the resonator frequency  $\omega_r/2\pi$  and width  $\kappa$  (or quality factor  $Q = \omega_r/2\pi\kappa$ ), and can be associated to the coupling of photons with the vanadyl spins (Fig. S28, ESI†). When a spin transition becomes close to the photon energy  $\hbar\omega_r$ , this coupling leads to a resonant absorption of microwave photons, and thus to a lower transmission accompanied by a decrease in  $Q$ , as observed. Pairs of transmission minima are unequivocally detected in the field ranges where such resonant transitions are expected for hyperfine levels corresponding to the SH parameters derived from the EPR characterization of  $1^{\text{VO}}$  (see above and Fig. 9). For the remaining lines, the energy splitting remains larger than  $\hbar\omega_r$  at any field, and thus these transitions cannot come into resonance with the cavity photons. Weak features are also observed in the same field ranges in the case of the MOF nanodomains, although in most cases barely above the noise level. Interestingly though, two of these features are relatively well defined and occur at the same field ranges as the most intense transmission minima detected for the [VO(TCPPET)] single-crystal, symmetrically in both negative and positive fields, and these features are also detected as maxima in  $\kappa$  (Fig. 9). This pair of transmission minima can thus be unequivocally ascribed to resonant absorption associated with one of the hyperfine levels of the vanadyl spins in the MOF nanodomains. The collective spin-photon coupling  $G_N$  can be derived by fitting the maxima in  $\kappa$  (red lines in Fig. 9) using eqn (1), and is found to be of the order of 0.7(1) MHz for the film and 2.3(1) MHz for the single-crystal, at the same resonance line.

These results represent the first proof of the coupling between nanometer thick layers of vanadyl qubits and single photons trapped in coplanar on-chip cavities. At this stage it is interesting to compare the couplings found for the film and the crystal when they are normalized per vanadyl spin. For this, we use that  $G_N = N^{1/2}G_1$ , where  $N$  is the number of spins and  $G_1$  is the (average) coupling of each spin to a single photon. Using the known values for  $N$  ( $\approx 10^{12}$  for the film, and  $10^{18}$  for the crystal) we estimate  $G_1 = 0.5$  Hz and 0.01 Hz for the film and the crystal, respectively. The strong enhancement in the film is understandable, because the coupling decreases strongly when increasing the distance of the spins to the transmission line.<sup>12,13</sup> Along this line, it is also interesting to compare the experimental values with the optimal theoretical coupling.  $G_1$  depends mainly on the transition matrix element, the thermal population of the levels involved and the strength of the photon magnetic field, which is spatially inhomogeneous. Numerical estimates for these quantities lead to  $G_1 \approx 0.1$ –0.7 Hz, depending on the position with respect to the central transmission line (see ESI†),<sup>12a,13</sup> so that the value of  $G_1 = 0.5$  Hz estimated for the MOF nanodomain deposits is actually close to being optimal. It is also relevant that the peak width is similar for both the single-crystal and the MOF nanodomains deposit, at ca. 90 MHz. This means that  $T_2 > 10$  ns, and more importantly that the homogeneity of the vanadyl  $xy$  plane orientation is not significantly worse in the deposit than in the single-crystal. Altogether, these results show that the strategy used here allows optimizing the interface between the molecular spins and the

circuit very close to the maximum allowed by the circuit design and the experimental conditions.

These first experiments also provide some hints for future improvements. The simplest one is to enhance the population of the spin ground state by reducing the temperature to below  $\hbar\omega_r/k_B = 0.07$  K, which then increases the thermal population of the lowest energy level involved in each transition by up to a factor 100, and consequently  $G_1$  by up to a factor 10. In addition, the noise level in these experiments (that imposes a limit to the detection of  $G_N$  of the order of 0.1–0.2 MHz) can be also improved by pre-amplifying the output signal at low  $T$ . Finally, the single-spin coupling  $G_1$  can be enhanced (up to two or three orders of magnitude) by reducing the width of the central line down to 30–100 nm<sup>12a,13,17</sup> or, even further, by using low-inductance lump-element resonators, which help to locally enhance the micro-wave magnetic field.<sup>26</sup> Altogether, optimizing the interface between the sample and the device that has been achieved here should enable detecting the coupling to ensembles of less than 100 molecules in the near future. The MOF nanodomains will then need to be made *in situ* but at the nanoscale, following nanolithographic strategies.<sup>13</sup> As a first attempt, nano-droplet(s) of the VOTCPP node could be patterned at the constrictions using the tip of an AFM (*i.e.* using DIP-PEN conditions), after covering the whole surface with Zn(II) ions. We are currently exploring these aspects.

## 4. Conclusions

The work reported herein provides evidence that the 2D MOF  $1^{\text{VO}}$  based on vanadyl porphyrin nodes can be made as nanodomains of one to few molecular planes after formation at an air–water interface, either through Langmuir–Schaefer transfer to a variety of substrates or *in situ* on the solid surface of Nb. The MOF vanadyl electronic spins present very long spin–lattice relaxation, with  $T_1$  above 10 ms at 6 K, and most importantly superior coherence properties, that persist until room temperature where the phase-memory time is still of the order of 0.5  $\mu$ s. The reported synthetic approach thus purveys qubit candidates of interest for the implementation of a hybrid quantum architecture. Indeed, the average coupling of the single vanadyl qubits with Nb superconducting resonators has been estimated to be 0.5 Hz, very close to the optimal value for the used experimental conditions. This represents the first nanoscale measurement of the coupling of molecular qubits to a quantum cavity device, and shows that our 2D MOF nanodomains strategy allows optimizing the crucial qubit-cavity interface. Designing better qubit nodes, optimizing the nanoscale formation of 2D nanodomains and improving the resonator sensitivity are current avenues of research that will hopefully enable a viable hybrid quantum computing architecture.

## Conflicts of interest

There are no conflicts of interest to declare.

## Acknowledgements

The authors acknowledge funding from the Spanish MINECO through projects MAT2017-86826-R (O. R., E. N., A. U.), MAT2016-78257-R (I. G., M. A. A.), CTQ2015-64486-R (P. J. A.), PCI2018-093116 (F. L., I. G., O. R.) and RTI2018-096075-B-C21 (F. L., I. G.), as well as from the Aragón government (DGA, consolidated groups PLATON E31\_17R and QMAD E09\_17R) and the EU quantERA through project SUMO. M. A. A. acknowledges the support of Spanish Ministerio de Educación for FPU grant FPU14/05367. The authors are grateful to Dr G. Antorrena (LMA) for his help with XPS experiments.

## References

- (a) S. Lloyd, *Science*, 1996, **273**, 1073; (b) M. A. Nielsen and I. L. Chuang, *Quantum Information and Quantum Computation*, Cambridge University Press, Cambridge, 2011; (c) R. J. Hughes, D. M. Alde, P. Dyer, G. G. Luther, G. L. Morgan and M. Schauer, *Contemp. Phys.*, 1995, **36**, 149.
- T. D. Ladd, J. F. Jelezko, R. Laflamme, Y. Nakamura, C. Monroe and J. L. O'Brien, *Nature*, 2010, **464**, 45.
- M. N. Leuenberger and D. Loss, *Nature*, 2001, **410**, 789.
- (a) M. D. Jenkins, Y. Duan, B. Diosdado, J. J. García-Ripoll, A. Gaita-Ariño, C. Giménez-Sainz, P. J. Alonso, E. Coronado and F. Luis, *Phys. Rev. B*, 2017, **95**, 064423; (b) R. Hussain, G. Allodi, A. Chiesa, E. Garlatti, D. Mitcov, A. Konstantatos, K. S. Pedersen, R. De Renzi, S. Piligkos and S. Carretta, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 9814.
- (a) F. Luis, A. Repollés, M. J. Martínez-Pérez, D. Aguilà, O. Roubeau, D. Zueco, P. J. Alonso, M. Evangelisti, A. Camón, J. Sesé, L. A. Barrios and G. Aromí, *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **107**, 117203; (b) G. Aromí, D. Aguilà, P. Gamez, F. Luis and O. Roubeau, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 537; (c) D. Aguilà, L. A. Barrios, V. Velasco, O. Roubeau, A. Repollés, P. J. Alonso, J. Sesé, S. J. Teat, F. Luis and G. Aromí, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 14215; (d) A. Ardavan, A. M. Bowen, A. Fernandez, A. J. Fielding, D. Kaminski, F. Moro, C. A. Muryn, M. D. Wise, A. Ruggi, E. J. L. McInnes, K. Severin, G. A. Timco, C. R. Timmel, F. Tuna, G. F. S. Whitehead and R. E. P. Winpenny, *npj Quantum Inf.*, 2015, **1**, 15012; (e) J. Ferrando-Soria, E. M. Pineda, A. Chiesa, A. Fernandez, S. A. Magee, S. Carretta, P. Santini, I. J. Vitorica-Yrezabal, F. Tuna, G. A. Timco, E. J. L. McInnes and R. E. P. Winpenny, *Nat. Commun.*, 2016, **7**, 11377; (f) J. Salinas Uber, M. Estrader, J. Garcia, P. Lloyd-Williams, A. Sadurni, D. Dengler, J. van Slageren, N. F. Chilton, O. Roubeau, S. J. Teat, J. Ribas-Ariño and G. Aromí, *Chem. – Eur. J.*, 2017, **23**, 13648; (g) J. Ferrando-Soria, S. A. Magee, A. Chiesa, S. Carretta, P. Santini, I. J. Vitorica-Yrezabal, F. Tuna, G. F. S. Whitehead, S. Sproules, K. M. Lancaster, A.-L. Barra, G. A. Timco, E. J. L. McInnes and R. E. P. Winpenny, *Chem*, 2016, **1**, 727; (h) W. Wernsdorfer and M. Ruben, *Adv. Mater.*, 2019, **31**, 1806687.
- (a) A. Ardavan, O. Rival, J. Morton, S. Blundell, A. Tyryshkin, G. A. Timco and R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **98**, 057201; (b) S. Takahashi, I. S. Tupitsyn, J. van Tol, C. C. Beedle, D. N. Hendrickson and P. C. E. Stamp, *Nature*, 2011, **476**, 76.
- (a) Avoid protons through deuteration, and rotating methyl groups, see C. J. Wedge, G. A. Timco, E. T. Spielberg, R. E. George, F. Tuna, S. Rigby, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, S. J. Blundell and A. Ardavan, *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **108**, 107204; (b) avoid nuclear spins, see ref. 8 and 9 and e.g. K. Bader, S. H. Schlindwein, D. Gudat and J. van Slageren, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 2525; (c) M. Shiddiq, D. Komijani, Y. Duan, A. Gaita-Ariño, E. Coronado and S. Hill, *Nature*, 2016, **531**, 348; (d) J. M. Zadrozny, A. T. Gallagher, T. D. Harris and D. E. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 7089.
- K. Bader, D. Dengler and J. van Slageren, *Nat. Commun.*, 2015, **5**, 5304.
- J. M. Zadrozny, J. Niklas, O. G. Poluektov and D. E. Freedman, *ACS Cent. Sci.*, 2015, **1**, 488.
- T. Yamabayashi, M. Atzori, L. Tesi, G. Cosquer, F. Santini, M.-E. Boulon, E. Morra, S. Benci, R. Torre, M. Chiesa, L. Sorace, R. Sessoli and M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 12090.
- D. P. DiVicenzo, *Fortschr. Phys.*, 2000, **48**, 771.
- (a) M. Jenkins, T. Hümmel, M. J. Martínez-Pérez, J. J. García-Ripoll, D. Zueco and F. Luis, *New J. Phys.*, 2013, **15**, 095007; (b) A. Ghirri, C. Bonizzoni, F. Troiani, N. Buccheri, L. Beverina, A. Cassinese and M. Affronte, *Phys. Rev. A*, 2016, **93**, 063855.
- M. D. Jenkins, D. Zueco, O. Roubeau, G. Aromí, J. Majer and F. Luis, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 16682.
- See numerous examples in: (a) D. Gatteschi, A. Cornia, M. Mannini and R. Sessoli, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 3408; (b) A. Cornia, M. Mannini, P. Saintavitt and R. Sessoli, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3076; (c) N. Domingo, E. Bellido and D. Ruiz-Molina, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 258.
- L. Malavolti, M. Briganti, M. Hänzle, G. Serrano, I. Cimatti, G. McMurtrie, E. Otero, P. Ohresser, F. Totti, M. Mannini, R. Sessoli and S. Loth, *Nano Lett.*, 2018, **18**, 7955.
- A. Urtizberea, E. Natividad, P. J. Alonso, M. A. Andrés, I. Gascón, M. Goldmann and O. Roubeau, *Adv. Funct. Mater.*, 2018, **28**, 1801695.
- (a) C.-J. Yu, M. J. Graham, J. M. Zadrozny, J. Niklas, M. D. Krzyniak, M. R. Wasielewski, O. G. Poluektov and D. E. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 14678; (b) K. Bader, M. Winkler and J. van Slageren, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 3623; (c) M. Atzori, L. Tesi, E. Morra, M. Chiesa, L. Sorace and R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 2154; (d) L. Tezi, E. Lucaccini, I. Cimatti, M. Perffeti, M. Mannini, M. Atzori, E. Morra, M. Chiesa, A. Caneschi, L. Sorace and R. Sessoli, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 2074; (e) M. Atzori, S. Benci, E. Morra, L. Tesi, M. Chiesa, R. Torre, L. Sorace and R. Sessoli, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 731.
- For reviews see: (a) B. J. Burnett, P. M. Barron and W. Choe, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 3839; (b) S. Huh, S.-J. Kim and Y. Kim, *CrystEngComm*, 2016, **18**, 345.
- P. M. Barron, H.-T. Son, C. Hu and W. Choe, *Cryst. Growth Des.*, 2009, **9**, 1960.

- 20 T. Sato, W. Mori, C. N. Kato, T. Ohmura, T. Sato, K. Yokoyama, S. Takamizawa and S. Naito, *Chem. Lett.*, 2003, **32**, 854.
- 21 Material coined PPF-1, see E.-Y. Choi, C. A. Wray, C. Hu and W. Choe, *CrystEngComm*, 2009, **11**, 553.
- 22 Material coined BNAS11, see R. Makiura, R. Usui, E. Phol and K. Prassides, *Chem. Lett.*, 2014, **43**, 1161.
- 23 Using the same conditions as in ref. 24, large crystals of [VOTCPPEt] are obtained in high yield; A. Urtizberea, O. Roubeau, P. J. Alonso, F. Luis and I. Gimeno, unpublished results.
- 24 W. Chen and S. Fukuzumi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 5494.
- 25 M. D. Jenkins, U. Naether, M. Ciria, J. Sesé, J. Atkinson, C. Sánchez-Azqueta, E. del Barco, J. Majer, D. Zueco and F. Luis, *Appl. Phys. Lett.*, 2014, **105**, 162601.
- 26 C. Eichler, A. J. Sigillito, S. A. Lyon and J. R. Petta, *Phys. Rev. Lett.*, 2017, **118**, 037701.
- 27 D. Bothner, T. Gaber, M. Kemmler, D. Koelle, R. Kleiner, S. Wüsch and M. Siegel, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2012, **86**, 014517.
- 28 P. Bushev, A. K. Feofanov, H. Rotzinger, I. Protopopov, J. H. Cole, C. M. Wilson, G. Fischer, A. Lukashenko and A. V. Ustinov, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2011, **84**, 060501.
- 29 S. Stoll and A. Schweiger, *J. Magn. Reson.*, 2006, **178**, 42.
- 30 J. Soeteman, A. J. van Duyneveldt, C. L. M. Pouw and W. Breur, *Physica*, 1973, **66**, 63.
- 31 J. C. Gill, *Rep. Prog. Phys.*, 1975, **38**, 91.
- 32 See eqn (2) of ref. 16, which is equivalent to the conventional expression for a stretched exponential considering  $T_1 = T_1'/\beta$ . In the case where the stretched exponential represents a distribution of exponential decays, it has been proven that for  $\beta \leq 1$ ,  $T_1$  corresponds to the mean value of the relaxation times, see D. C. Johnston, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2006, **74**, 184430.
- 33 Such effect of molecular motion on phase memory times has been reported, see J.-L. Du, G. R. Eaton and S. S. Eaton, *Appl. Magn. Res.*, 1994, **6**, 373.
- 34 Although not directly applicable here, the dynamics of the rotation of meso-aryl groups in porphyrins has been studied in solution through NMR spin-lattice relaxation times, see: (a) S. S. Eaton and G. R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 3660; (b) L. Noss, P. A. Liddell, A. L. Moore, T. A. Moore and D. Gust, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 458; (c) C. J. Medforth, R. E. Haddad, C. M. Muzzi, N. R. Dooley, L. Jaquinod, D. C. Shyr, D. J. Nurco, M. M. Olmstead, K. M. Smith, J.-G. Ma and J. A. Shelnhut, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 2227.
- 35 The [VO(H<sub>4</sub>TPP-COOH)] molecule has been studied both in glassy diluted solutions and doped into [ZnTPP] solid (H<sub>4</sub>TPP-COOH = 5,15-bis(4-carboxyphenyl)-10,20-bis(phenyl)porphyrin; H<sub>2</sub>TPP = 5,10,15,20-tetra(phenyl)porphyrin), see J.-L. Du, G. R. Eaton and S. S. Eaton, *J. Magn. Reson., Ser. A*, 1996, **119**, 240.
- 36 S. R. Hartmann and E. L. Hahn, *Phys. Rev.*, 1962, **128**, 2042.
- 37 (a) R. Makiura, S. Motoyama, Y. Umemura, H. Yamana, O. Sakata and H. Kitagawa, *Nat. Mater.*, 2010, **9**, 565; (b) S. Motoyama, R. Makiura, O. Sakata and H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 5640.
- 38 (a) R. Makiura and O. Kononov, *Sci. Rep.*, 2013, **3**, 2506; (b) R. Makiura, K. Tsuchiyama and O. Sakata, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 5538; (c) R. Makiura, R. Usui, Y. Sakai, A. Nomoto, A. Ogawa, O. Sakata and A. Fujiwara, *ChemPlusChem*, 2014, **79**, 1352; (d) R. Makiura, H. Kitagawa, Y. Akita and M. Yoshimoto, *J. Colloid Interface Sci.*, 2014, **413**, 71.
- 39 The UV-vis spectrum of the solution (Fig. S20, ESI<sup>†</sup>) is typical of vanadyl porphyrins in coordinating solvents, *i.e.* indicative of a mixture of metallated and de-metallated porphyrins.
- 40 In fact, both V and Zn are found to be in defective amounts with respect to N, with V/N and Zn/N ratios at 0.125 and 0.35, to be compared with the expected values 0.25 and 0.5, respectively.
- 41 (a) M. Mergenthaler, J. Liu, J. L. Le Roy, N. Ares, A. L. Thompson, L. Bogani, F. Luis, S. J. Blundell, T. Lancaster, A. Ardavan, G. A. D. Briggs, P. J. Leek and E. A. Laird, *Phys. Rev. Lett.*, 2017, **119**, 147701; (b) C. Bonizzoni, A. Ghirri, M. Atzori, L. Sorace, R. Sessoli and M. Affronte, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 13096; (c) C. Bonizzoni, A. Ghirri and M. Affronte, *Adv. Phys.: X*, 2018, **3**, 1435305.
- 42 A. Bienfait, J. J. Pla, Y. Kubo, M. Stern, X. Zhou, C. C. Lo, C. D. Weiss, T. Schinkel, M. L. W. Thewalt, D. Vion, D. Esteve, B. Julsgaard, K. Molmer, J. J. L. Morton and P. Bertet, *Nat. Nanotechnol.*, 2016, **11**, 253.
- 43 A good example of how rich and complex related studies can be is found in the case of the TbPc<sub>2</sub> SMM, see E. Moreno Pineda, T. Komeda, K. Katoh, M. Yamashita and M. Ruben, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 18417.
- 44 In the case of VOPc molecules evaporated on Pb, two sets of V 2p bands were observed and ascribed to the coexistence of oxygen-up and oxygen-down orientations, thus interacting differently with the surface. See ref. 15.
- 45 See D. M. Sarno, L. J. Matienzo and W. E. Jones Jr., *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 6308. In the case of 1<sup>VO</sup>, interplanar interactions and/or interactions with the lattice DMF solvent molecule are likely responsible.
- 46 W. Auwärter, D. Écija, F. Klappenberger and J. V. Barth, *Nat. Chem.*, 2015, **7**, 105 and references therein.



# Methanol and Humidity Capacitive Sensors Based on Thin Films of MOF Nanoparticles

Miguel A. Andrés, Mani Teja Vijjapu, Sandeep G. Surya, Osama Shekhah, Khaled Nabil Salama, Christian Serre, Mohamed Eddaoudi, Olivier Roubeau, and Ignacio Gascón\*

Cite This: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 4155–4162

Read Online

ACCESS |

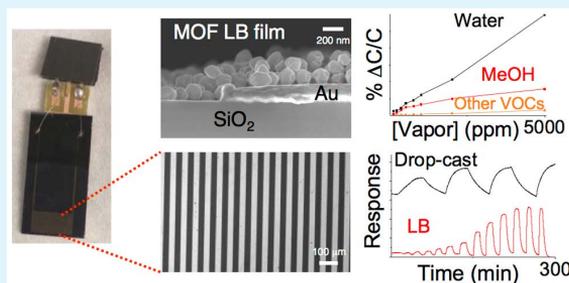
Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

**ABSTRACT:** The successful development of modern gas sensing technologies requires high sensitivity and selectivity coupled to cost effectiveness, which implies the necessity to miniaturize devices while reducing the amount of sensing material. The appealing alternative of integrating nanoparticles of a porous metal–organic framework (MOF) onto capacitive sensors based on interdigitated electrode (IDE) chips is presented. We report the deposition of MIL-96(Al) MOF thin films via the Langmuir–Blodgett (LB) method on the IDE chips, which allowed the study of their gas/vapor sensing properties. First, sorption studies of several organic vapors like methanol, toluene, chloroform, etc. were conducted on bulk MOF. The sorption data revealed that MIL-96(Al) presents high affinity toward water and methanol. Later on, ordered LB monolayer films of MIL-96(Al) particles of ~200 nm were successfully deposited onto IDE chips with homogeneous coverage of the surface in comparison to conventional thin film fabrication techniques such as drop-casting. The sensing tests showed that MOF LB films were selective for water and methanol, and short response/recovery times were achieved. Finally, chemical vapor deposition (CVD) of a porous thin film of Parylene C (thickness ~250–300 nm) was performed on top of the MOF LB films to fabricate a thin selective layer. The sensing results showed an increase in the water selectivity and sensitivity, while those of methanol showed a huge decrease. These results prove the feasibility of the LB technique for the fabrication of ordered MOF thin films onto IDE chips using very small MOF quantities.

**KEYWORDS:** metal–organic framework (MOF), MIL-96(Al), nanoparticles (NPs), Langmuir–Blodgett (LB) films, interdigitated electrodes (IDE), capacitive sensor



## 1. INTRODUCTION

Gas/vapor sensors are transducers that generate electrical/optical signals upon adsorbing certain analytes. These sensors are highly demanding, especially for air quality monitoring,<sup>1</sup> food processing industries,<sup>2</sup> and noninvasive biomedical applications.<sup>3</sup> The key requirements for these applications are sensitivity, selectivity, robustness, low cost, compactness, high response and short recovery time, low power consumption, and long lifetime.<sup>1,4</sup> Recent trends in gas sensing technologies are to address these requirements.<sup>4</sup> With this aim, different transduction mechanisms have been reported using different sensing platforms, such as through the electrical conductivity,<sup>4,5</sup> the optical<sup>6</sup> or acoustic<sup>7</sup> responses, chromatography,<sup>8</sup> and calorimetry.<sup>9</sup> Among these gas sensing technologies, conductometric-based sensors fulfill many of the required criteria for various applications,<sup>5</sup> but selectivity and sensitivity are, generally, low. Moreover, these sensors operate at high temperatures, resulting in high power consumption.<sup>4</sup> On the other hand, capacitive-based sensors are another attractive class of sensors, where capacitance changes due to the change in the dielectric permittivity upon adsorbing the gas/vapor

molecule.<sup>10</sup> Capacitive-based sensors are static devices<sup>11</sup> that do not consume high power for sensing, are stable and compact, and can be easily integrated with the complementary metal oxide semiconductor (CMOS)-based sensing circuits such as capacitance to digital converters (CDCs).<sup>12</sup> These sensors, however, require additional receptor layers for sensing. Metal–organic framework (MOF) materials are known for selective sorption and high sensitivity for various toxic gases and volatile organic compounds (VOCs);<sup>13</sup> hence, the capacitive-based MOF sensors<sup>14–19</sup> stand out as better candidates with unique features such as high selectivity, high sensitivity, compactness, long-term stability, and low power consumption to employ in the gas sensing systems. Another crucial figure of merit of the gas sensors is that both response and recovery times have to be very short to use them in real-

Received: November 14, 2019

Accepted: December 24, 2019

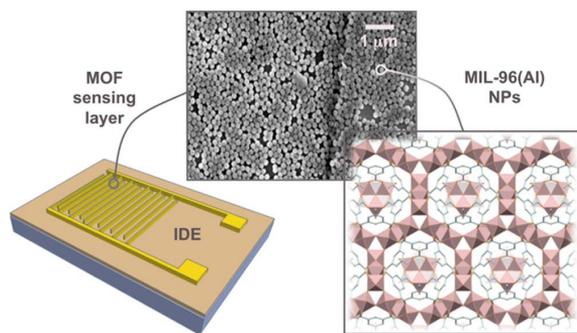
Published: January 7, 2020

time applications,<sup>4</sup> which, in turn, depends on the structure and properties of the receptor layer.<sup>19</sup>

Recently, a few reports have shown the interest of gas/vapor sensors based on MOF nanoparticle thin films: Dalstein et al.<sup>20</sup> have developed photonic vapor sensors by dip-coating deposition of MIL-101(Cr) colloidal films (nanoparticle size 25 nm) and used a film with a thickness of 3.9  $\mu\text{m}$  to study isopropyl alcohol detection at different partial pressures. Zhang et al.<sup>21</sup> have obtained optical sensors with a similar response to methanol, ethanol, acetone, n-hexane, and cyclohexane. These sensors were based on UiO-66(Zr) crystals (crystal sizes were in the range of 380–1057 nm) modified with poly(vinylpyrrolidone) and assembled into a dense monolayer at the air/water interface by a modified Langmuir–Blodgett (LB) technique.<sup>22</sup> Multilayer structures were obtained in this study via the layer-by-layer transfer of monolayers and compared with films fabricated by the solvothermal growth method. Chocarro-Ruiz et al.<sup>23</sup> have reported a CO<sub>2</sub> optical sensor based on ZIF-8(Zn) nanoparticles (optimal size 32  $\pm$  5 nm) spin-coated onto bimodal optical waveguides, and the optimal film thickness was found to be 1.15  $\pm$  0.05  $\mu\text{m}$ . Yuan et al.<sup>24</sup> presented a capacitive sensor based on a Mg-MOF-74 grown in situ for the selective detection of benzene vapor and carbon dioxide. Its selectivity was further modified toward benzene via postsynthetic functionalization with ethylenediamine.

In this work, we report for the first time the use of MIL-96(Al) MOF LB films as the sensing layer in capacitive-based sensors for humidity and methanol sensing (Scheme 1). In a

**Scheme 1. Illustration of the Structure of the Used IDEs Showing the MOF LB film Characterization by SEM. A Schematic Representation of the MIL-96(Al) Structure is also Included.**



recent contribution,<sup>25</sup> we have shown that the LB technique can be used to fabricate thin films of nanoparticles (200  $\pm$  50 nm) of the MOF MIL-96(Al). Additionally, we have proved that a single MOF LB monolayer deposited onto quartz crystal microbalance (QCM) discs can be used upon several CO<sub>2</sub> adsorption/desorption cycles without losing its gas adsorption capacity. Furthermore, the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of these films can be easily increased just via immersing them into water.

In this context, the LB technique provides some relevant advantages for the development of MOF nanoparticle thin films. The MOF amount used in film preparation is very small, the total film thickness can be controlled since a single monolayer is deposited in each transfer, and several kinds of substrates can be used for film deposition. Moreover, in the case of MIL-96(Al), it was not necessary to add any surfactant

to obtain dense monolayers at the air–water.<sup>25</sup> Additionally, MIL-96(Al) is very interesting for the development of MOF-based sensors because it possesses narrow pores and contains three different types of cavities, which can provide selectivity to different analytes. Besides, it is a water stable MOF that presents also remarkable hydrothermal and thermal stability.

In this study, we have deposited MIL-96(Al) LB films onto Si/SiO<sub>2</sub> substrates incorporating gold interdigitated electrodes (IDEs) and explored their use as a gas/vapor sensing layer for capacitive-based sensors for water or methanol sensing. LB films showed better coverage, shorter response and recovery times, and faster response than drop-cast thin films, which demonstrate the advantages of the use of MOF LB films for the development of gas/vapor sensing devices. We were also able to improve the sensitivity and selectivity of MIL-96(Al) LB films for water via the chemical vapor deposition (CVD) of a porous thin film of Parylene C on top of the LB MOF thin films.

## 2. MATERIALS AND METHODS

Sorption isotherms on bulk MOF were obtained using the volumetric method with a VStar (Quantachrome) sorption analyzer operated at 25 °C. A sample amount of  $\sim$ 20 mg was used for each measurement. MIL-96(Al) was activated at 100 °C under vacuum (10<sup>-3</sup> mbar) for 16 h prior to each sorption experiment.

Suspension and film optimization have been already reported by some of us.<sup>25</sup> Briefly, suspensions of MIL-96(Al) particles were prepared using chloroform (Macron, >99.8%) and an ultrasonication probe-type device (Hielscher UP400S ultrasonic processor, H3 type tip) operated continuously at 50% amplitude during 30 min. Langmuir–Blodgett films were fabricated onto IDEs at a surface pressure of 30 mN/m by vertical dipping at 1 mm/min. Langmuir–Schaefer samples were fabricated by holding the substrates parallel to the surface using a horizontal dipping clamp with a suction cup of 7 mm in diameter (KSV KN-006). IDEs were lowered at a vertical speed of 1 mm/min until the substrate touched the water surface. Then, they were raised at a rate of 10 mm/min of vertical speed.

Si wafers [100] of 100  $\Omega/\text{cm}$  resistivity with 2  $\mu\text{m}$  thermally grown SiO<sub>2</sub> were purchased from Si-Mat (Germany). The fabrication of interdigitated structures for electrodes (IDEs) was done at the KAUST Nanofab, and the fabrication flow is as follows: first, Si/SiO<sub>2</sub> wafers were cleaned ultrasonically in acetone, isopropyl alcohol, and DI water for 10 min each and dried on top of a hot plate at 120 °C for 15 min to get rid of the moisture. Subsequently, we adopted the lithography process as reported by some of us<sup>19</sup> to form the IDE patterns, and the lift-off technique is used after physical vapor deposition of metals using DC magnetron sputtering to generate the IDEs with a gap of 30  $\mu\text{m}$  between the fingers. DC sputtering was performed at 400 W in the presence of Ar plasma to obtain thicknesses of 10 nm of titanium (Ti) and 200 nm of gold (Au), which serve as interdigitated electrodes. A scheme of the fabricated device is shown in Figure S1. After the successful deposition of MOF using the Langmuir–Blodgett technique, vapor and gas sensing tests were performed on a custom gas setup.<sup>19</sup> Capacitance time measurements were carried out using a Keysight E4980A LCR meter at 100 kHz. A Labview-based interface was used to acquire data from an LCR meter and to control mass flow controllers (MFCs). Two gas currents were used: one was flown into the bubbler containing the liquid (wet current), and the other one was used as dilution (dry current). The VOC source was immersed in a F12-MA Julabo thermostatic bath for precise control of the vapor pressure. All the gas/vapor testing of LB capacitive sensors were done at a fixed flow rate of 200 sccm (standard cubic centimeters per minute) using nitrogen as the carrier gas. The total gas flow was monitored with a mass flow meter (MFM) before entering the measurement cell, and it is based on the following equation:  $F_{\text{total}} = (1 + \alpha)F_{\text{wet}} + F_{\text{dry}}$ , where  $F_{\text{wet}}$  and  $F_{\text{dry}}$  are the carrier flow rates in the wet and dry currents,

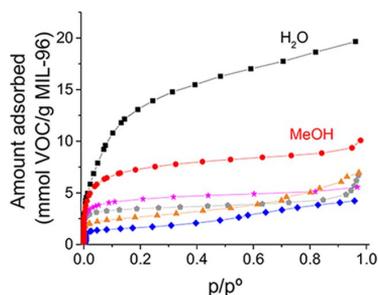
respectively, and  $\alpha$  is the ratio of the saturated vapor pressure at chiller temperature to the pressure of carrier gas entering the bubbler. Vapor concentration was calculated as parts per million (ppm) in volume according to the following equation:  $C_{\text{ppm}} = 10^6(\alpha F_{\text{wet}}/F_{\text{total}})$ .

For the deposition of Parylene C on top of LB films, a protocol similar to one previously described by some of us was used.<sup>26</sup> Briefly, Parylene C dimer crystals (500 mg) were heated at 175 °C in a precursor chamber under vacuum to generate dimeric vapors. These vapors were passed through another chamber at 650 °C to cleave them to monomer gas molecules. Then, the monomer gas was let into a third chamber, where the IDE devices were kept under vacuum ( $10^{-6}$  mbar) at room temperature, and Parylene C gets deposited and self-assembled to form the polymer thin film on top of the Si/SiO<sub>2</sub>/MOF LB substrate.

SEM images were obtained using a Zeiss Merlin field emission scanning electron microscope equipped with a Gemini II column and operated at 5 kV with a beam current of 120 pA. All samples were coated with a layer of 5 nm Iridium. Optical microscopy images were taken using a Zeiss AX10 optical microscope. Grazing incidence X-ray diffraction (GLXRD) characterization of LB films deposited onto IDEs was done on an Empyrean diffractometer (PANalytical) equipped with a Pixcell 1D medpix3 detector. Measurements were conducted using a 45 kV generator voltage and a 40 mA tube current. Scans were obtained in the open detector mode using a grazing incidence angle of 0.16°.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

**3.1. Sorption Isotherms of MIL-96(Al) NPs.** MIL-96(Al) is known to show high affinity to water as previously reported by Serre et al.<sup>27</sup> To explore the use of MIL-96(Al) for vapor sensing applications, we focused on the use of 200 nm nanoparticles (NPs) of the same MOF, which are appropriate for Langmuir–Blodgett thin film fabrication,<sup>25</sup> and we studied the adsorption properties of these MOF NPs for water and other different organic vapors (Figure 1). High affinity for



**Figure 1.** Sorption isotherms for MIL-96(Al) NPs of 200 nm of water (black solid box), methanol (red solid circle), ethanol (pink solid star), acetone (gray solid pentagon), chloroform (orange solid triangle), and toluene (blue solid diamond) vapors. Only sorption branches are shown for clarity purposes.

water was maintained in the nanoparticles together with a good affinity for methanol. The water sorption isotherm is slightly different from the one previously reported,<sup>27</sup> probably because of the smaller size of the particles and different shapes. Acetone and ethanol showed moderate affinities, although lower uptakes were reached in comparison to water and methanol, probably because of the difference in kinetic diameters (4.5 and 4.6 Å for ethanol and acetone and 3.6 and 2.6 Å for methanol and water). Finally, for chloroform and toluene, the low initial uptake and the continuous rise with increasing relative pressure are representatives of low affinity. Also, kinetics for each equilibrium point in these two solvents were

much longer in comparison to water and methanol. These results showed that this material could be a good candidate for selective sensing of water and methanol vapors.

**3.2. Langmuir–Blodgett Film Deposition on IDEs and Characterization.** Inspired by our previous work,<sup>25</sup> LB films of MIL-96(Al) NPs of 200 nm were successfully deposited onto Si/SiO<sub>2</sub> substrates incorporating IDEs (see Figure S1 for a schematic representation). LB films of one and two layers were prepared and characterized using scanning electron microscopy (SEM) (Figure 2). SEM images showed good quality films deposited both on top of gold electrodes and in between the fingers, despite the nonhomogeneity of the surface of the substrate. This fact proves that the layer is rigid enough not to break and, at the same time, sufficiently flexible to allow a homogeneous coverage of patterned surfaces. A second cycle of LB deposition results in only a partial second layer deposition of MOF NPs, which more likely is a consequence of interparticle spacing. These results, though, clearly demonstrate the ability of the LB technique to provide an efficient homogeneous coating of MOF with homogeneous particle size and minimal material amounts. Since this is essential for the correct functioning of IDEs, LB appears as a powerful method to fabricate MOFs as thin films and their application as sensors.

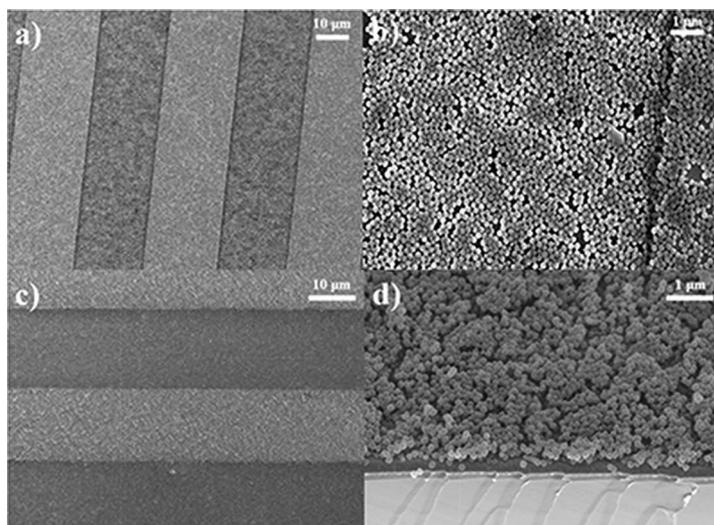
The use of horizontal deposition (Langmuir–Schaefer) was also explored, but as shown in Figure S1, some cracks are observed in the LS sample and the films obtained are less homogeneous than LB films, probably because of the nonregular surface of the substrates and the relative rigidity of the Langmuir film. Hence, vertical deposition is the optimal method for the fabrication of the sensing layer in these patterned substrates.

Drop-cast samples using suspensions in chloroform were also prepared for the sake of comparison. However, the sensor coverage was poor using this method, with the formation of agglomerates that resulted in the spaces between the fingers being not fully covered (Figure S2).

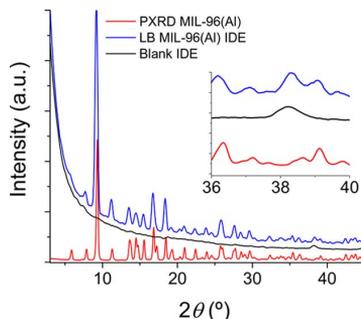
To check that the crystallinity of the MOF is preserved upon film deposition, GLXRD was performed on LB-coated IDE substrates. As shown in Figure 3, the crystalline structure of the MOF remains unaltered. The characteristic peak of gold at 38.2° can also be seen, although the signal is low due to the low detection angle used.

**3.3. Vapor and Gas Sensing Properties.** MOF activation is critical for sensing application since the final purpose is obtaining a thin MOF film free of guest molecules. The sensors fabricated required a previous activation step overnight at 100 °C in a vacuum oven, especially to remove water molecules due to the high affinity of MIL-96(Al) to water. To investigate the sensing properties of the films, response to water and different volatile organic compounds vapors was measured at different concentrations from 0 to 5000 ppm. Figure 4 shows the normalized response of the MIL-96(Al) LB-based IDEs, where  $C$  is the baseline capacitance of the device (stable reading while flowing pure N<sub>2</sub>) and  $\Delta C$  is the change in the capacitance between the value at a given concentration and the baseline (i.e.,  $\Delta C = C_2 - C_1$ , where  $C_2$  is the capacitance at the desired concentration and  $C_1$  is the baseline capacitance with pure N<sub>2</sub>).

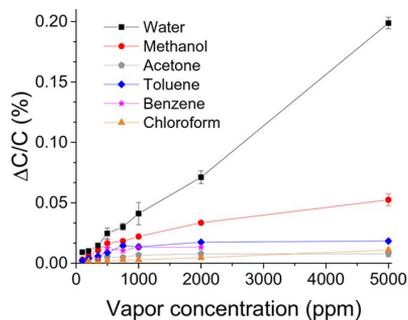
The IDEs showed high affinity for water and methanol vapors, whereas the sensitivity for acetone, toluene, chloroform, and benzene vapors was much lower. In addition, different relevant gases were also tested (namely, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>,



**Figure 2.** SEM images of MIL-96(Al) LB films deposited onto IDE chips: (a, b) one layer and (c, d) two layers. (a–c) images correspond to the top view; (d) image of the two-layered sample was obtained at a 45° tilt angle. Scale bars correspond to (a, c) 10 and (b, d) 1  $\mu\text{m}$ .



**Figure 3.** GIXRD diffractogram of IDE + LB MIL-96(Al) (blue line). Inset: detail on 36–40° to show the Au peak. For comparison purposes, PXRD of the MOF (red line) and GIXRD of a blank IDE (black line) are also included.



**Figure 4.** Selectivity study of LB-based MIL-96(Al) IDEs for different vapors: water (black solid box), methanol (red solid circle), acetone (gray solid pentagon), toluene (blue solid diamond), benzene (pink solid star), and chloroform (orange triangle). Sensitivity values are expressed as  $\Delta C/C$  (%). Error bars correspond to the standard deviation from the measurement of at least two different samples. Error bars in some points are not visible because of the size of the symbols.

$\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , and  $\text{NH}_3$ ), where all of them are showing responses comparable to those of toluene, benzene, and chloroform (Figure S3). Then, it can be deduced that these sensors were selective to water and methanol.

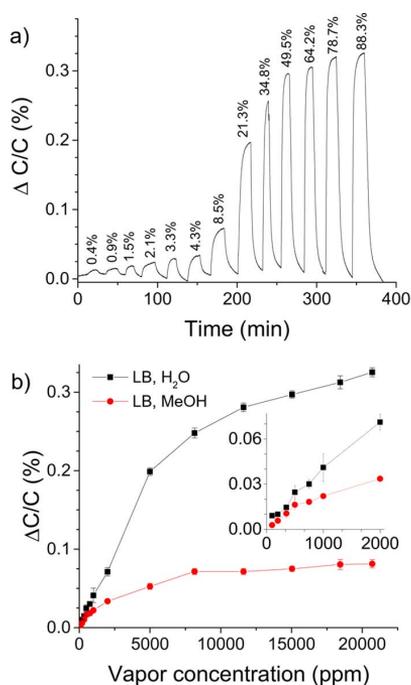
Response and recovery time for water and methanol were within 10–15 min for each step both for LB one- and two-layered samples. Moreover, the response of LB two-layered samples is on average 1.5 times higher than the response of one-layered samples (Figure S4), in accordance to the SEM images, which showed an average of 1.5 deposited layers.

**3.4. Water and Methanol Sensing Properties.** One of the key aspects of gas sensors is their selectivity, and as it has been previously shown, response to water is similar to that of methanol until 500 ppm, increasing at higher concentration values. To further characterize water/methanol selectivity of the sensors, higher concentration values were studied for these two vapors (Figure 5b). It can be seen that, from 5000 ppm, the response for water is around 4 times that of methanol. More interestingly, chips can be regenerated along all the concentration ranges studied as it can be seen in the capacitive curve response for water (Figure 5a).

Linearity of the response to water was also analyzed (Figure S5), where the IDEs show linear response until 20% relative humidity (RH), with a sensitivity of 0.0088 ( $100 \cdot \Delta C/C$ ) per percent of RH and a limit of detection of 0.21% RH.

One interesting feature of sensors is their recyclability for several sensing experiments. IDEs proved to be reliable for recycling experiments at 50 and 90% RH (Figure 6). Stability was not studied in-depth, but IDE response for three different experiments in a week was compared and devices were proved to be stable (Figure S6).

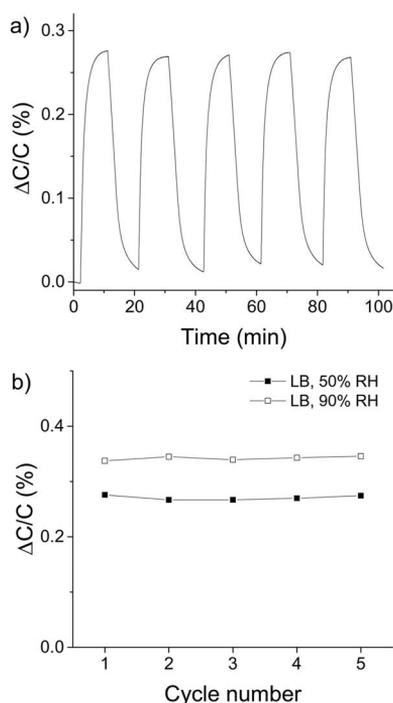
The response of the LB-based devices has been compared with commercially available sensors for water and methanol in Table S1. As it can be observed, the performance of the MOF-based capacitive sensor could be competitive, especially for methanol sensing, while the water response could be still improved. Finally, methanol response of IDEs fabricated with conventional drop-casting of the MOF particles has also been compared with the LB-based sensors. Drop-cast devices



**Figure 5.** (a) Capacitive response curve for water vapor for MIL-96(Al) LB IDEs. Values above the peaks represent the corresponding relative humidity measured at 20 °C. (b) Normalized capacitive response of IDEs to water (black solid box) and methanol (red solid circle). Inset: response of IDEs in the low ppm range. Error bars correspond to the standard deviation from the measurement of at least two different samples. Error bars in some points are not visible because of the size of the symbols.

showed higher normalized responses but with a much higher response and recovery times than those of LB devices, being increased from 10–15 min for LB devices to 50 min for drop-cast samples (Figure S7). LB films led to better coverage and more homogeneous films in comparison to drop-cast films, as evidenced by SEM (see Figure 2 for LB and Figure S2 for drop-cast SEM images), hence accounting for the better response and recovery observed on the sensors.

**3.5. Improvement of Water/Methanol Selectivity.** To further improve the selectivity to either water or methanol, an additional selective layer was deposited on top of the LB film. The idea of this selective layer is to act as a barrier to either prevent/decrease water or methanol diffusion without changing the response to the other analyte significantly. Parylene C has been widely used in the past decades as a protective and insulating layer on medical and electronic devices.<sup>28,29</sup> However, some studies have shown that thin films (below 1 μm) of polymer Parylene C deposited onto nonconventional surfaces (e.g., on top of liquids) show porosity. As reported by Binh-Khiem and coworkers,<sup>30</sup> this porosity comes from the interaction of the Parylene monomers with the liquid surface, which modifies the polymerization process. They showed cross-sectional SEM images revealing that the surface exposed to the air is similar to conventional Parylene C (dense and smooth) in contrast to the lower surface, which is in contact with the liquid, which appeared as a porous network of polymer islands.

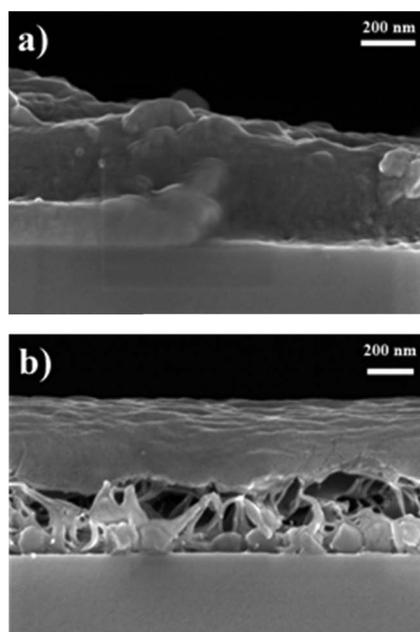


**Figure 6.** (a) Capacitive response curve for recycling experiments performed on MIL-96(Al) LB IDEs at 50% RH. (b) Normalized capacitive response for water vapor recycling experiments on MIL-96(Al) LB IDEs at 50 (solid box) and 90% RH (open box). Relative humidity was measured at 20 °C.

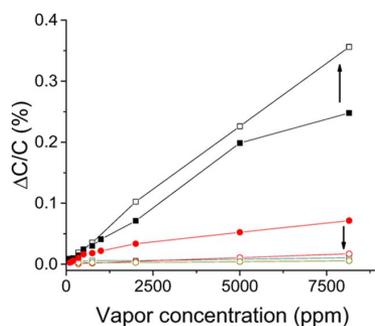
In our study, a thin Parylene C film was deposited on top of the MIL-96(Al) LB layer by CVD. The resulting polymer film has a thickness of ~250–300 nm as revealed by cross-sectional SEM images (Figure 7). MOF particles are sandwiched between the IDE surface and the Parylene C film. Interestingly, the same effect described by Binn-Khiem et al.<sup>30</sup> is observed in our case, and the Parylene C film appears to show a porous texture on the side exposed to the MOF NPs.

To study the effect of the polymer film on the sensitivity, we studied the response of these MOF LB + Parylene C devices for water and methanol vapors. Four different concentrations were measured in the range from 0 to 8500 ppm. Interestingly, the effect observed was a huge increase in water selectivity and response, with a drastic decrease in methanol sensitivity (Figure 8). Moreover, response and recovery times only increased by ~5 min (Figure S8). Similar studies were performed on IDEs bearing only the polymer film deposited by CVD; however, the response was negligible. Our hypothesis is that, on the one hand, the polymer is acting as a porous network with a sieving effect based on the size of water and methanol molecules (kinetic diameters are ~2.6 and ~3.6 Å, respectively). On the other hand, the polymer probably also helps water to preconcentrate on/near the MOF particles acting as a kind of barrier, hence the almost 1.5 times higher response was observed in comparison to the untreated LB samples. This approach opens up a promising way to increase selectivity on LB-based sensors.

**3.6. Methanol and Humidity Sensing.** The improvement of selectivity to water by Parylene C deposition on top of LB films provides an opportunity to sense both methanol and

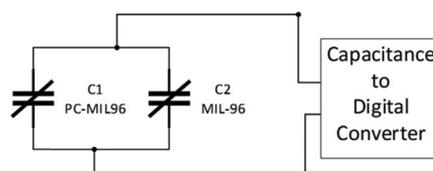


**Figure 7.** SEM cross-sectional images (90°) of the (a) pure Parylene C film and (b) LB MIL-96(Al) + Parylene C film deposited onto IDEs. Scale bars correspond to 200 nm.



**Figure 8.** Normalized responses,  $\Delta C/C$  (%), of IDE devices to water and methanol: MOF LB + Parylene C film (black open box, water; red open circle, methanol), Parylene C film (blue open box, water; green open circle, methanol), and untreated MOF LB (black solid box, water; red solid circle, methanol). Arrows indicate the effect of the Parylene C film additional layer on LB samples.

humidity by implementing two LB capacitive sensors in a single system sensor array. The proposed schematic logic system is shown in Figure 9, where we assume that MIL-96(Al) LB + Parylene C layer IDE (referred to as  $C_1$ ) and MIL-96(Al) LB IDE (referred to as  $C_2$ ) are connected together to a capacitance to digital converter (CDC), which is feeding the resultant of these capacitances ( $C_{\text{eff}}$ ). As discussed in the previous section, the response of  $C_1$  is high only for humidity, while  $C_2$  has a high response for humidity and moderate response for methanol. Therefore, this configuration will result in a very high capacitive response ( $C_{\text{eff}} = C_1 + C_2$ ) for humidity and moderate response for methanol ( $C_{\text{eff}} = C_2$ ) (see the table in Figure 9). By defining the thresholds in the system, it would be feasible to detect both humidity and methanol.



Ambient Condition	Variation in $\Delta C_1$ (MIL-96(Al) LB + Parylene C layer IDE)	Variation in $\Delta C_2$ (MIL-96(Al) LB IDE)	$C_{\text{eff}}$ Input to the CDC
Water	High	High	$\Delta C_1 + \Delta C_2$ (Very High)
Methanol	Low (Almost Zero)	Moderate	$\Delta C_2$ (Moderate)

**Figure 9.** Diagram and truth table of the logic system proposed for methanol and humidity sensing using our LB-based sensors.

#### 4. CONCLUSIONS

In this work, we have demonstrated that it is possible to deposit thin films of MIL-96(Al) NPs onto Si/SiO<sub>2</sub> substrates incorporating IDEs without any substrate functionalization thanks to the Langmuir–Blodgett technique. Interestingly, the thickness of the receptor layer corresponds to just one monolayer of particles (~200 nm), which maintain crystallinity upon film transference. The sensors obtained are highly and moderately selective to water and methanol, respectively, compared with the response obtained for other volatile compounds and relevant gases. Response and recovery times are faster using a single MOF monolayer (about 10–15 min) than drop-cast films (about 50 min). Furthermore, LB-based sensors are regenerable to several sensing cycles and stable with time for at least 1 week. Eventually, a protective thin Parylene C polymeric film on top of the MOF film allows increasing significantly the sensor selectivity to water, while decreasing the response to methanol, probably resulting from a sieving effect. Altogether, our results pave the way to implementing arrays of LB-based IDE sensors for simultaneous detection of water and methanol using a logic-based system.

#### ■ ASSOCIATED CONTENT

##### SI Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.9b20763>.

Figures showing additional details about Langmuir–Blodgett film formation onto IDEs and capacitive responses of these devices on additional experiments (PDF)

#### ■ AUTHOR INFORMATION

##### Corresponding Author

Ignacio Gascón – Universidad de Zaragoza, Zaragoza, Spain, and CSIC and Universidad de Zaragoza, Zaragoza, Spain; [orcid.org/0000-0002-3492-6456](https://orcid.org/0000-0002-3492-6456); Email: [igascos@unizar.es](mailto:igascos@unizar.es)

##### Other Authors

Miguel A. Andrés – Universidad de Zaragoza, Zaragoza, Spain, and CSIC and Universidad de Zaragoza, Zaragoza, Spain; [orcid.org/0000-0003-3691-3437](https://orcid.org/0000-0003-3691-3437)  
Mani Teja Vijjapu – King Abdullah University of Science and Technology (KAUST), Thuwal, Saudi Arabia

Sandeep G. Surya – King Abdullah University of Science and Technology (KAUST), Thuwal, Saudi Arabia;

[orcid.org/0000-0003-3425-1265](https://orcid.org/0000-0003-3425-1265)

Osama Shekhah – King Abdullah University of Science and Technology (KAUST), Thuwal, Saudi Arabia;

[orcid.org/0000-0003-1861-9226](https://orcid.org/0000-0003-1861-9226)

Khaled Nabil Salama – King Abdullah University of Science and Technology (KAUST), Thuwal, Saudi Arabia;

[orcid.org/0000-0001-7742-1282](https://orcid.org/0000-0001-7742-1282)

Christian Serre – PSL University, Paris, France;

[orcid.org/0000-0003-3040-2564](https://orcid.org/0000-0003-3040-2564)

Mohamed Eddaoudi – King Abdullah University of Science and Technology (KAUST), Thuwal, Saudi Arabia;

[orcid.org/0000-0003-1916-9837](https://orcid.org/0000-0003-1916-9837)

Olivier Roubeau – CSIC and Universidad de Zaragoza, Zaragoza, Spain;

[orcid.org/0000-0003-2095-5843](https://orcid.org/0000-0003-2095-5843)

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acsami.9b20763>

### Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

### Funding

Spanish MINECO and FEDER (projects MAT2016-78257-R and MAT2017-86826-R). Aragon Government (DGA) and FEDER (research group E31\_17R). Spanish Government FPU grant (Formación de Profesorado Universitario, FPU14/05367) and a short-term mobility FPU grant (EST18/00291). Visiting Student Program (King Abdullah University of Science and Technology and Advanced Membranes and Porous Materials Center).

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

### ACKNOWLEDGMENTS

The research leading to these results has received funding from Spanish MINECO and FEDER (projects MAT2016-78257-R and MAT2017-86826-R), the Aragon Government (DGA) and FEDER (research group E31\_17R). M.A.A. acknowledges the support of Ministerio de Educación from the Spanish Government under an FPU grant (Formación de Profesorado Universitario, FPU14/05367), a short-term mobility FPU grant (EST18/00291), and of the King Abdullah University of Science and Technology and Advanced Membranes and Porous Materials Center under the Visiting Student Program. The authors acknowledge the use of the Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA) at the Instituto de Nanociencia de Aragón (INA, Universidad de Zaragoza). The authors also thank Dr. Prashant Batt and Dr. Zied Ouled for technical support in gas sorption experiments and Dr. Guillermo Antorrena for technical support in GIXRD experiments.

### ABBREVIATIONS

CDC, capacitance to digital converter

CMOS, complementary metal oxide semiconductor

CVD, chemical vapor deposition

FESEM, field emission scanning electron microscopy

GIXRD, grazing incidence X-ray diffraction

IDE, interdigitated electrodes

LB, Langmuir–Blodgett

LS, Langmuir–Schaefer

MOF, metal–organic framework

NPs, nanoparticles

PXRD, powder X-ray diffraction

RH, relative humidity

VOC, volatile organic compound

### REFERENCES

- (1) Cavaliere, A.; Carotenuto, F.; Di Gennaro, F.; Gioli, B.; Gualtieri, G.; Martelli, F.; Matese, A.; Toscano, P.; Vagnoli, C.; Zaldei, A. Development of Low-Cost Air Quality Stations for Next Generation Monitoring Networks: Calibration and Validation of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> Sensors. *Sensors (Basel)* **2018**, *18*, 2843.
- (2) Gliszczynska-Swiglo, A.; Chmielewski, J. Electronic Nose as a Tool for Monitoring the Authenticity of Food. A Review. *Food Anal. Methods* **2016**, *10*, 1800–1816.
- (3) Jia, Z.; Patra, A.; Kutty, V. K.; Venkatesan, T. Critical Review of Volatile Organic Compound Analysis in Breath and In Vitro Cell Culture for Detection of Lung Cancer. *Metabolites* **2019**, *9*, 52.
- (4) Liu, X.; Cheng, S.; Liu, H.; Hu, S.; Zhang, D.; Ning, H. A Survey on Gas Sensing Technology. *Sensors (Basel)* **2012**, *12*, 9635–9665.
- (5) Wang, C.; Yin, L.; Zhang, L.; Xiang, D.; Gao, R. Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors. *Sensors* **2010**, *10*, 2088–2106.
- (6) Bogue, R. Detecting Gases With Light: a Review of Optical Gas Sensor Technologies. *Sens. Rev.* **2015**, *35*, 133–140.
- (7) Petculescu, A.; Hall, B.; Fraenzle, R.; Phillips, S.; Lueptow, R. M. A Prototype Acoustic Gas Sensor Based on Attenuation. *J. Acoust. Soc. Am.* **2006**, *120*, 1779–1782.
- (8) Kim, K.-H. Performance Characterization of the GC/PFPD for H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>SH, DMS, and DMDS in Air. *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 2235–2242.
- (9) Ng, K. T.; Boussaid, F.; Bermak, A. A CMOS Single-Chip Gas Recognition Circuit for Metal Oxide Gas Sensor Arrays. *IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Regular Papers* **2011**, *58*, 1569–1580.
- (10) Sapsanis, C.; Omran, H.; Chernikova, V.; Shekhah, O.; Belmabkhout, Y.; Buttner, U.; Eddaoudi, M.; Salama, K. Insights on Capacitive Interdigitated Electrodes Coated with MOF Thin Films: Humidity and VOCs Sensing as a Case Study. *Sensors (Basel)* **2015**, *15*, 18153–18166.
- (11) Omran, H.; Salama, K. N. in Design and Fabrication of Capacitive Interdigitated Electrodes for Smart Gas Sensors, 2015 IEEE 3rd International Conference on Smart Instrumentation, Measurement and Applications (ICSIMA). 24–25 Nov. 2015; 2015; pp 1–4, DOI: 10.1109/ICSIMA.2015.7559021.
- (12) Omran, H.; Arsalan, M.; Salama, K. N. 7.9 pJ/Step Energy-Efficient Multi-Slope 13-bit Capacitance-to-Digital Converter. *IEEE Trans. Circuits Syst. II* **2014**, *61*, 589–593.
- (13) Fang, X.; Zong, B.; Mao, S. Metal-Organic Framework-Based Sensors for Environmental Contaminant Sensing. *Nano-micro Lett* **2018**, *10*, 64.
- (14) Chappanda, K. N.; Tchalala, M. R.; Shekhah, O.; Surya, S. G.; Eddaoudi, M.; Salama, K. N. A Comparative Study of Interdigitated Electrode and Quartz Crystal Microbalance Transduction Techniques for Metal(–)Organic Framework-Based Acetone Sensors. *Sensors (Basel)* **2018**, *18*, 3898.
- (15) Tchalala, M. R.; Belmabkhout, Y.; Adil, K.; Chappanda, K. N.; Cadiau, A.; Bhatt, P. M.; Salama, K. N.; Eddaoudi, M. Concurrent Sensing of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O from Air Using Ultramicroporous Fluorinated Metal-Organic Frameworks: Effect of Transduction Mechanism on the Sensing Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 1706–1712.
- (16) Yassine, O.; Shekhah, O.; Assen, A. H.; Belmabkhout, Y.; Salama, K. N.; Eddaoudi, M. H<sub>2</sub>S Sensors: Fumarate-Based fcu-MOF

Thin Film Grown on a Capacitive Interdigitated Electrode. *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **2016**, *55*, 15879–15883.

(17) Chernikova, V.; Yassine, O.; Shekhah, O.; Eddaoudi, M.; Salama, K. N. Highly Sensitive and Selective SO<sub>2</sub> MOF Sensor: the Integration of MFM-300 MOF as a Sensitive Layer on a Capacitive Interdigitated Electrode. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 5550–5554.

(18) Assen, A. H.; Yassine, O.; Shekhah, O.; Eddaoudi, M.; Salama, K. N. MOFs for the Sensitive Detection of Ammonia: Deployment of fcu-MOF Thin Films as Effective Chemical Capacitive Sensors. *ACS Sens.* **2017**, *2*, 1294–1301.

(19) Chappanda, K. N.; Chaix, A.; Surya, S. G.; Moosa, B. A.; Khashab, N. M.; Salama, K. N. Trianglamine Hydrochloride Crystals for a Highly Sensitive and Selective Humidity Sensor. *Sens. Actuators, B.* **2019**, *294*, 40–47.

(20) Dalstein, O.; Gkaniatsou, E.; Sicard, C.; Sel, O.; Perrot, H.; Serre, C.; Boissière, C.; Faustini, M. Evaporation-Directed Crack-Patterning of Metal–Organic Framework Colloidal Films and Their Application as Photonic Sensors. *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **2017**, *56*, 14011–14015.

(21) Zhang, R.; Zhang, D.; Yao, Y.; Zhang, Q.; Xu, Y.; Wu, Y.; Yu, H.; Lu, G. Metal–Organic Framework Crystal-Assembled Optical Sensors for Chemical Vapors: Effects of Crystal Sizes and Missing-Linker Defects on Sensing Performances. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 21010–21017.

(22) Lu, G.; Cui, C.; Zhang, W.; Liu, Y.; Huo, F. Synthesis and Self-Assembly of Monodispersed Metal–Organic Framework Microcrystals. *Chem. – Asian J.* **2013**, *8*, 69–72.

(23) Chocarro-Ruiz, B.; Pérez-Carvajal, J.; Avci, C.; Calvo-Lozano, O.; Alonso, M. I.; Maspocho, D.; Lechuga, L. M. A CO<sub>2</sub> Optical Sensor Based on Self-Assembled Metal–Organic Framework Nanoparticles. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 13171–13177.

(24) Yuan, H.; Tao, J.; Li, N.; Karmakar, A.; Tang, C.; Cai, H.; Pennycook, S. J.; Singh, N.; Zhao, D. On-Chip Tailorability of Capacitive Gas Sensors Integrated with Metal–Organic Framework Films. *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **2019**, *58*, 14089–14094.

(25) Andrés, M. A.; Benzaqui, M.; Serre, C.; Steunou, N.; Gascón, I. Fabrication of Ultrathin MIL-96(Al) Films and Study of CO<sub>2</sub> Adsorption/Desorption Processes Using Quartz Crystal Microbalance. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *519*, 88–96.

(26) Surya, S. G.; Samji, S. K.; Dhamini, P.; Ganne, B. P.; Sonar, P.; Rao, V. R. A Spectroscopy and Microscopy Study of Parylene-C OFETs for Explosive Sensing. *IEEE Sensors J.* **2018**, *18*, 1364–1372.

(27) Benoit, V.; Chanut, N.; Pillai, R. S.; Benzaqui, M.; Beurroies, I.; Devautour-Vinot, S.; Serre, C.; Steunou, N.; Maurin, G.; Llewellyn, P. L. A Promising Metal–Organic Framework (MOF), MIL-96(Al), for CO<sub>2</sub> Separation under Humid Conditions. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 2081–2090.

(28) Marszalek, T.; Gazicki-Lipman, M.; Ulanski, J. Parylene C As a Versatile Dielectric Material for Organic Field-Effect Transistors. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2017**, *8*, 1532–1545.

(29) Tan, C. P.; Craighead, H. G. Surface Engineering and Patterning Using Parylene for Biological Applications. *Materials* **2010**, *3*, 1803–1832.

(30) Binh-Khiem, N.; Matsumoto, K.; Shimoyama, I. Tensile Film Stress of Parylene Deposited on Liquid. *Langmuir* **2010**, *26*, 18771–18775.

# Highly Selective Metal–Organic Framework Textile Humidity Sensor

Sakandar Rauf, Mani Teja Vijjapu, Miguel A. Andrés, Ignacio Gascón, Olivier Roubeau, Mohamed Eddaoudi, and Khaled Nabil Salama\*



Cite This: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 29999–30006



Read Online

ACCESS |



Metrics & More



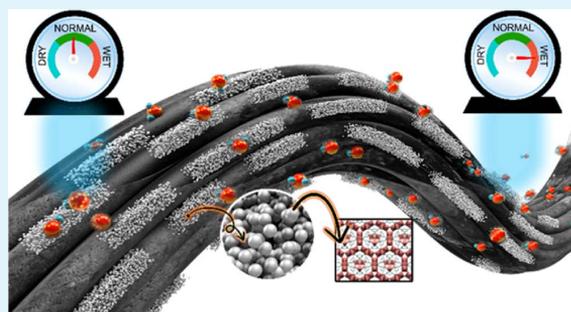
Article Recommendations



Supporting Information

**ABSTRACT:** The increase in demand and popularity of smart textiles brings new and innovative ideas to develop a diverse range of textile-based devices for our daily life applications. Smart textile-based sensors (TEX sensors) become attractive due to the potential to replace current solid-state sensor devices with flexible and wearable devices. We have developed a smart textile sensor for humidity detection using a metal–organic framework (MOF) as an active thin-film layer. We show for the first time the use of the Langmuir–Blodgett (LB) technique for the deposition of a MIL-96(Al) MOF thin film directly onto the fabrics containing interdigitated textile electrodes for the fabrication of a highly selective humidity sensor. The humidity sensors were made from two different types of textiles, namely, linen and cotton, with the linen-based sensor giving the best response due to better coverage of MOF. The TEX sensor showed a reproducible response after multiple cycles of measurements. After 3 weeks of storage, the sensor showed a moderate decrease in response. Moreover, TEX sensors showed a high level of selectivity for the detection of water vapors in the presence of several volatile organic compounds (VOCs). Interestingly, the selectivity is superior to some of the previously reported MOF-coated solid-state interdigitated electrode devices and textile sensors. The method herein described is generic and can be extended to other textiles and coating materials for the detection of toxic gases and vapors.

**KEYWORDS:** metal–organic framework (MOF), MIL-96(Al), thin film, textile sensor, humidity sensor, interdigitated electrodes (IDEs), Langmuir–Blodgett (LB) films



## 1. INTRODUCTION

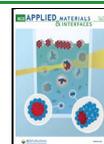
Smart textiles have emerged as a new market due to the growing interest in flexible and wearable electronic devices for various applications such as measurement of human physiological signals of pressure and temperature, energy storage and harvesting, gas sensors, and biosensors.<sup>1–5</sup> The inclusion of Internet of Things (IoT) technology in smart textiles is another crucial factor that has been contributing to the growth in the smart textile market. Smart textiles are expected to create the fourth industrial revolution for the global textile and fashion industry worth U.S. \$130 billion by 2025.<sup>6</sup> Smart textiles extend the functionality and usefulness of the everyday fabric by combining electronics and smart materials that have a diverse spectrum of functionalities.<sup>7</sup> The choice in the inclusion of a wide variety of nanomaterials, such as metal–organic frameworks (MOFs) with various functions, is an excellent opportunity to extend the application landscape of smart textiles with enhanced performance. These materials combine the highly regular and well-defined pore shape of inorganic porous materials (e.g., zeolites) with the high chemical versatility of organic linkers. All of these properties account for the selective adsorption and detection of gases and vapors.<sup>8</sup>

MOFs have been used extensively for the fabrication of chemical sensors, biosensors, and gas sensors in combination with solid-state devices.<sup>9–13</sup> Despite the fact that the combination of MOFs and textiles has been utilized for a wide range of other applications such as UV protection,<sup>14,15</sup> antibacterial coating,<sup>16</sup> protective warfare agent clothing,<sup>17</sup> and catalysis,<sup>18</sup> there are fewer reports on gas sensors made from a combination of textiles and MOFs.<sup>19,20</sup> In most cases, the methods for making MOF–textile functional materials involve *in situ* synthesis of the MOF onto the fabric,<sup>19</sup> spray coating of MOF directly onto the fabric,<sup>17</sup> solvent-free hot-pressing technology,<sup>15</sup> and direct immobilization of MOFs onto the fabric.<sup>21</sup> To date, the Langmuir–Blodgett (LB) film method has not yet been tested for the deposition of MOFs onto textile fabrics and subsequently used for applications such as sensors.

Received: April 23, 2020

Accepted: June 9, 2020

Published: June 9, 2020



The LB technique is a well-established method for the preparation of thin films at the air–water interface.<sup>22,23</sup> Compared to other methods used to deposit MOF thin films, the LB technique does not require previous functionalization of the surface and minute amounts of material are used. Moreover, the film thickness can be precisely controlled as compared to other coating methods,<sup>24</sup> and it can be as thin as one monolayer of nanoparticles. The LB method has been used so far for different types of MOF coatings mainly onto solid-state devices.<sup>24–27</sup>

The measurement of the concentration of water vapors (humidity) is widely used in many sectors related to our daily life, such as building automation, pharmaceuticals, hospitals, chemical industry, and the food industry.<sup>28</sup> Moreover, extreme conditions of humidity have adverse effects on human health and are linked to many diseases.<sup>29</sup> Different types of humidity sensors have been developed based on either solid-state devices,<sup>24,30–40</sup> flexible substrates,<sup>41–47</sup> inkjet printed textile,<sup>48</sup> or textile fiber composite materials.<sup>3,49–55</sup> Most of these studies demonstrated the sensitivity of the sensor; however, only a few of these discussed the selectivity of the sensor, which is equally important. Moreover, in the case of textile-based humidity sensors, to the best of our knowledge, there is no report describing the selectivity of the textile sensors in the presence of interferences such as volatile organic compounds (VOCs). Therefore, not only sensitive but also selective textile humidity sensors are highly desirable that can operate in various environments under different conditions.

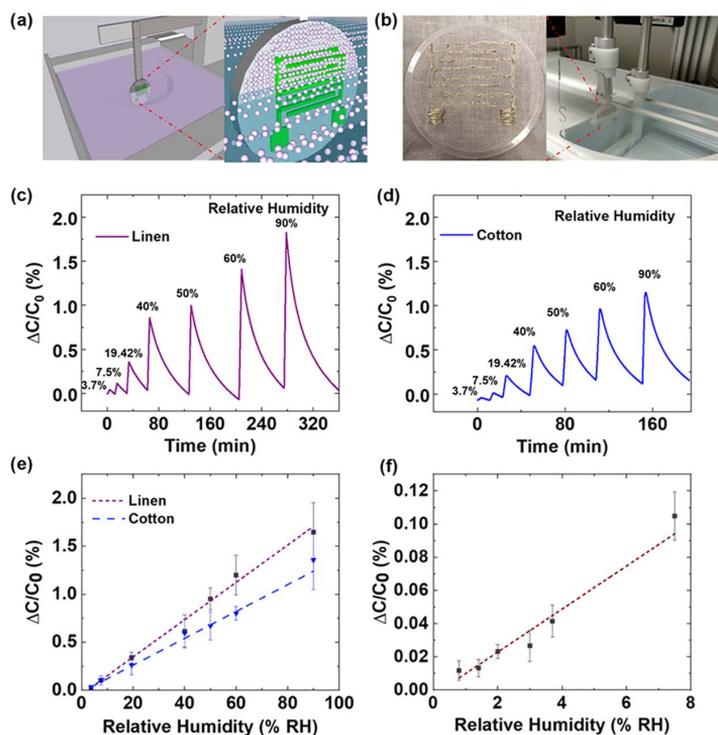
Herein, we show, for the first time, a highly selective MOF-coated textile sensor prepared using the LB technique and demonstrate its application as a chemicapacitive humidity sensor. MIL-96(Al) MOF was chosen for coating a thin film directly on the fabric containing interdigitated conductive thread electrodes as an active layer of humidity sensor due to its thermal stability along with high water adsorption capacity and moisture stability,<sup>24,56</sup> and the fact that we have previously shown that high-quality films can be obtained using nanoparticles (NPs) of this material.<sup>24,26</sup> Our results showed that the MOF-coated fabric sensor (TEX sensor) has higher selectivity toward water in the presence of other volatile organic compounds (VOCs), which is similar or better in many cases as compared to other previously reported solid-state sensors.<sup>24,40</sup> These results show the first demonstration of a highly selective textile humidity sensor and are highly valuable as many of the reported textile humidity sensors may exhibit cross-sensitivity to VOCs. The developed MOF-coated interdigitated textile sensor demonstrates a generic method of the incorporation of MOF thin films using the LB method, which opens up the possibilities to develop several other textile-based sensors by varying the type of MOF used for coating.

## 2. EXPERIMENTAL SECTION

Nanoparticles of MIL-96(Al) (~200 nm in size) were used in these studies. Details of the synthesis and characterization of MIL-96(Al) are included in the Supporting Information (Figure S1). To fabricate the interdigitated textile electrodes, we first selected two of the most common commercially available fabrics, namely, cotton and linen, that are widely used in the textile industry for the production of clothes or garments. A conductive thread (Liberator 40) was used for the fabrication of interdigitated electrodes onto the fabrics. Liberator 40 Vectran silver-coated conductive thread was purchased from Amazon US. The conductive thread was stitched following the hand-stitched embroidery method, which involves tracing the design of the

interdigitated electrodes onto the fabric (Figure S2, Supporting Information). Custom-built holders of transparent poly(methylmethacrylate) (PMMA) sheets were fabricated using a VLS 3.5 Desktop laser platform equipped with a CO<sub>2</sub> laser. Circular holders were used for holding the interdigitated textile electrodes during the Langmuir–Blodgett film deposition process. Langmuir–Blodgett film formation of MIL-96(Al) was carried out using a commercially available KSV-NIMA trough, model 2000-System 3, with dimensions 775 × 120 mm<sup>2</sup> and a symmetrical double-barrier system. Briefly, previous studies using dynamic light scattering (DLS), surface pressure–area ( $\pi$ -A) and surface potential–area ( $\Delta V$ -A) isotherms, and Brewster angle microscopy (BAM) have shown that homogeneous and compact MIL-96(Al) monolayer films can be obtained at the air–water interface using dispersions in chloroform prepared by ultrasonication (MOF concentration 0.2 mg/mL).<sup>26</sup> Moreover, these monolayers can be effectively transferred onto substrates of different natures (glass, quartz, mica, QCM disks, Si(100), and Si/SiO<sub>2</sub> with Au IDEs at a surface pressure of 30 mN/m).<sup>24,26</sup> Before compressing the film, the water surface was carefully cleaned to remove any material released from the clothes/fibers into the water. For that purpose, barriers were closed down to 3 cm distance, and the surface between the barriers was cleaned by mild surface-touch vacuuming. This process was repeated until a surface pressure increase lower than 0.1 mN/m was observed. Typically, 8 mL of MIL-96(Al) suspension was spread drop by drop on the water surface using a Hamilton microsyringe (initial area before compression about 500 cm<sup>2</sup>/mg of MOF) and then, after solvent evaporation, films were compressed at constant speed (6 cm<sup>2</sup>/min) until the desired transfer surface pressure (30 mN/m) was achieved. Langmuir–Blodgett films were deposited onto fabrics fixed into PMMA holders initially immersed in the water subphase, and vertical dipping was performed at 1 mm/min. Langmuir–Schaefer (LS) films were prepared by holding the textile parallel to the surface. The textile holder was approached to the water surface at a vertical speed of 1 mm/min. After touching the surface, the holder was raised using a vertical speed of 10 mm/min. Reverse Langmuir–Schaefer (RLS) films were prepared in a similar manner, but the textile was initially immersed in the subphase. After reaching the desired surface pressure (30 mN/m), the holder was raised at a vertical rate of 1 mm/min. All LB/LS/RLS films were allowed to dry in the air overnight and then stored in a desiccator.

For the characterization of MOF deposition onto interdigitated textile electrodes, a Quanta 3D FEG SEM/FIB microscope was used with an accelerating voltage of 10 kV. A 5 nm conductive layer of iridium was sputtered on all samples before the inspection. To test the sensing performance of the MOF-coated interdigitated textile devices, test probes with alligator cables were designed and placed into the measuring chamber of a custom-built setup (Figure S3, Supporting Information), which contains a thermostatic bath, mass-flow controllers, and a Keysight E4980A LCR meter. All of the capacitance measurements were performed at 100 kHz.<sup>24</sup> Nitrogen was used as a carrier gas and was flown through glass bubblers filled with deionized water and different organic solvents to generate vapors (wet current). The bubbler sources are immersed in an F12-MA Julabo thermostatic bath to have control over temperature. The wet current was mixed with a dry current of nitrogen as dilution and introduced into the measurement chamber. The concentration of water vapor or volatile organic compound vapors (VOCs) introduced into the cell was calculated as described previously by some of us<sup>24</sup> and expressed in parts per million in volume (ppm). A constant flow of 200 sccm of gas was maintained in all experiments. In every experiment, water vapors or VOCs were introduced for 3 min inside the chamber during transient analysis, and the change in capacitance was measured. Before starting every experiment, all MOF-coated textile sensors were heated for 10 h at 100 °C to desorb the water captured by MOF particles. While evaluating the sensor response, the change in capacitance with time at different humidity contents was measured using nitrogen to purge the sensor after each concentration step. All of the measurements were performed at 22 °C unless otherwise stated.



**Figure 1.** (a, b) Scheme and photograph of the setup used for Langmuir–Blodgett (LB) deposition. (c, d) Response curve of the linen and cotton TEX sensors in the presence of humidity from 3.7 to 90%. (e) Comparison of the linen and cotton TEX sensor responsivities. Both types of sensors showed a linear response. (f) Calibration curve of the linen TEX sensor in the low-relative-humidity range (from 0.71 to 7.5%). Error bars correspond to the standard deviation from the measurement of three different samples. Relative humidity was measured at 22 °C.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

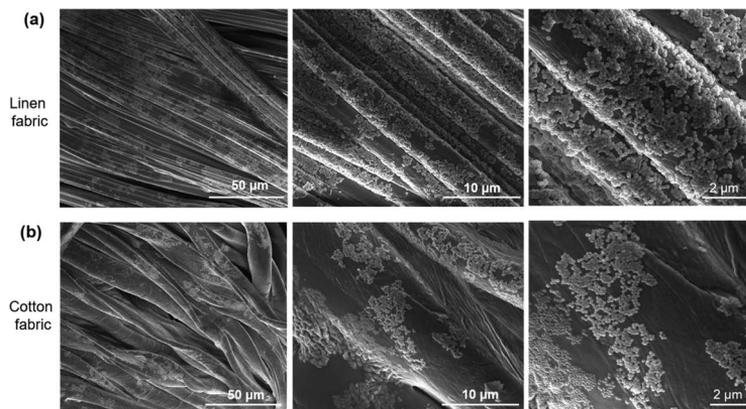
#### 3.1. MOF-Coated Interdigitated Textile Electrodes for Humidity Detection.

To fabricate the interdigitated textile electrodes onto the fabric, the conductive fiber Liberator 40 was stitched as an interdigitated electrode pattern into two different types of fabrics, namely, cotton and linen. Fixed step size and number of fingers of these electrodes were maintained uniformly for all of the fabricated sensors (Figure S2, Supporting Information). Figure 1a,b shows the Langmuir–Blodgett coating setup for the deposition of MIL-96(Al) particles onto the fabric containing interdigitated conductive thread electrodes. The interdigitated textile electrode fabric was first fixed into a custom-built PMMA circular frame so that the fabric remains flat during the deposition of MOF particles (Figures 1a,b and S2). The transfer of one layer was possible using LB and Langmuir–Schaefer/reverse Langmuir–Schaefer (LS/RLS) transfer on both linen and cotton fabrics. We also explored the feasibility of multilayer deposition using the LB method or RLS transfer, but a part of the previously deposited layer was detached from the cloth when the holder was immersed into the subphase for next layer deposition. This could be seen with the naked eye from dust appearing in the water surface, which had the same appearance as the water surface after spreading the MOF suspension. In addition, a large increase in surface pressure was observed for the clean subphase even when barriers were not fully closed. From preliminary sensing experiments, higher responses were obtained using vertical LB deposition. Besides, LB deposition accounts for more straightforward automation for film

preparation in comparison to LS deposition, where the dipping process has to be precisely controlled. Hence, we decided to perform all of the studies using vertical LB deposition of one MOF layer.

The MOF-coated sensors (TEX sensor) exhibited a baseline capacitance ( $\sim 1.97$  pF) due to the dielectric nature of MIL-96(Al) MOF particles (Figure S4, Supporting Information). Water has a very high dielectric constant ( $\sim 80$ ),<sup>57</sup> and the MIL-96(Al) MOF particles have excellent affinity for water.<sup>24</sup> Hence, we tested our devices in the presence of humidity, ranging from values of 3.7 to 90% of relative humidity (RH). To understand the nature of the fabric effect in the sensing performance, we compared the sensors made of two fabrics, linen and cotton. TEX sensors using linen and cotton fabrics revealed a significant change in capacitance in the presence of water, as shown in Figure 1c,d, respectively. The capacitance of sensors increased proportionally with the increase in humidity. This is because the dielectric constant of the active medium in the sensor proportionally increases with the increase in humidity, which results in the increase of the sensor's capacitance.<sup>30</sup> Interestingly, the devices were regenerated in the presence of nitrogen, and no heating or vacuum was required to recover the device after exposure. In the absence of the MOF layer, the charge storage contribution of the pristine textile fabric is negligible, resulting in extremely low baseline capacitance values ( $<1$  fF), which is consistent with the previously reported textile-based wearable capacitors.<sup>58</sup>

The higher responsivity was observed in the case of the linen TEX sensor, as shown in Figure 1c,e. Moreover, linen-based TEX sensors exhibited a linear increase in response with the



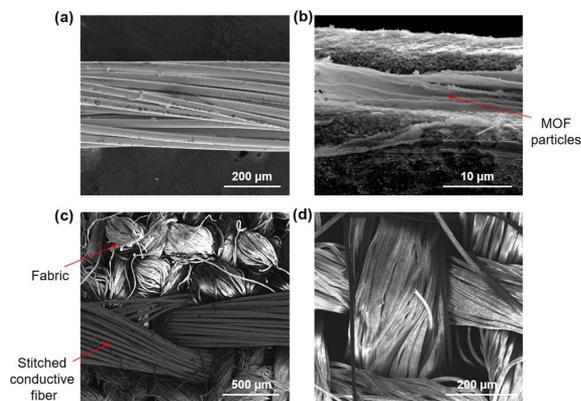
**Figure 2.** Representative scanning electron microscopy (SEM) images of (a) linen- and (b) cotton-based textile sensors coated with a MIL-96(Al) LB film. Higher magnification images from left to right.

increase in the concentration of water vapor, even with concentrations as low as 0.71% of relative humidity (Figures 1f and S5). The limit of detection and sensitivities in the case of the linen TEX sensors were found to be 0.71% RH and 0.02 ( $100 \cdot \Delta C/C$ ) per percent of RH, respectively (Figure 1f). In the case of the cotton TEX sensor, the limit of detection and sensitivities were 3.7% RH and 0.013 ( $100 \cdot \Delta C/C$ ) per percent of RH, respectively (Figure 1e).

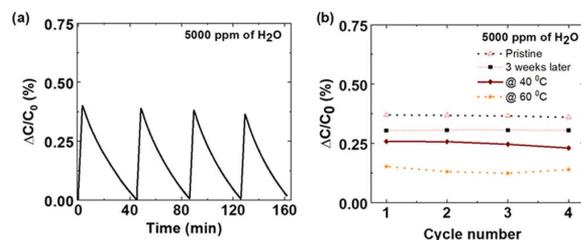
To understand these results, we performed scanning electron microscopy (SEM) studies, as depicted in Figure 2, which revealed that the coverage of the MOF is better in the case of linen fabric, thus accounting for its higher responses. Moreover, the linen threads in the textile are thinner and better arranged than cotton, hence producing less perturbation to the LB film (Figure 2). In addition, SEM images also showed that dense MOF particle deposits tend to build up at the junction points or the space between the turns of different fibers of Liberator 40 along the fiber bundles (Figure 3a,b). It is important to note that in the case of linen and cotton fabrics,

the MOF film is not continuous as compared to the LB films deposited onto flat solid-state devices.<sup>24,26</sup> This can be explained by the fact that the surface of fabrics is not uniform, and the undulating surface is due to the knitting of several single fibers together in a three-dimensional arrangement (Figure 3c,d). The uneven surface of fabrics causes slight discontinuities in the MOF film as compared to the planar solid-state devices. Despite this, the TEX sensors are still highly sensitive toward water vapors. Therefore, we propose that the sensor signal is due to the synergetic combination of the fabric and MOF particles, as the sensor response was also found to be dependent on the nature of the fabric.

**3.2. Reproducibility and Stability Studies of the Textile Sensor.** One of the critical parameters to develop gas sensors is the reproducibility of the sensor and its stability after storage. For further studies, we used linen-based TEX sensors due to their better performance as compared to the cotton TEX sensors. Linen TEX sensor showed a similar response after multiple cycles of operation (Figure 4a) at room temperature, which is essential to deploy these types of devices as real-time sensors. For the reproducibility tests, TEX sensors were exposed to the same concentration of humidity (5000 ppm) for multiple times, and after each exposure, devices were recovered by purging with nitrogen. We have also evaluated



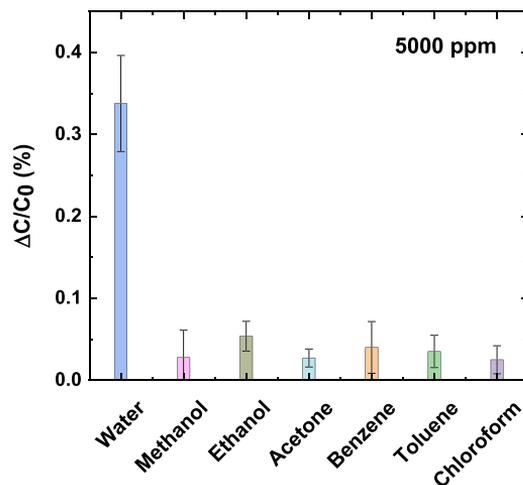
**Figure 3.** Scanning electron microscopy (SEM) studies. (a) Liberator 40 conductive fiber used for LB film deposition studies. (b) After the deposition of MOF. The red arrows indicate the accumulation of MOF particles deposited at the junctions or twist of the fibers inside Liberator 40 fiber bundles. (c) Shows the conductive fiber stitched into the fabric. (d) Shows the coating of MIL-96(Al) LB onto the linen-fabric fibers.



**Figure 4.** (a) Capacitive response curve for recycling experiments performed on linen TEX sensor at 5000 ppm of water vapor at 22 °C (19.42% relative humidity at the same temperature). (b) Normalized capacitive responses for water vapor (5000 ppm) recycling experiments at 40 and 60 °C. For stability studies, the TEX sensor was stored inside a Petri dish under ambient air at room temperature (22 °C) for 3 weeks. The sensor response was compared to that of a pristine sample. For comparison purposes, a plot for a pristine sample is included.

the sensing response at different temperatures. For this purpose, the whole chamber in which devices were tested was placed on a hotplate (Figure S3, Supporting Information), which maintained the required temperatures inside the test chamber (recorded by an LM235 temperature sensor). Responsivity decreased with the increase in temperature (Figures 4b and S6), as expected by the general trend of decrease in sorption capacities of MOF particles at higher temperatures.<sup>11</sup> Moreover, the recovery times were drastically decreased with the increase in temperature. Such eased regeneration of the samples with increased temperature is expected because of the increase in the vapor pressure of water. Finally, long-term stability was evaluated. For this purpose, the response of a TEX sensor stored inside a Petri dish under ambient air at room temperature (22 °C) for 3 weeks was compared to that of a pristine sample. Interestingly, the aged TEX sensor only showed a moderate decrease in the response (16%) as compared to the as-prepared TEX sensor (Figure 4b), indicating the stability of the sensor. In a previous study, we have shown that the surface barrier phenomenon plays an important role in the adsorption properties of MIL-96(Al) NP films.<sup>26</sup> The outer surface of the NPs undergoes changes upon exposure to ambient conditions, which results in the formation of surface barriers.<sup>59</sup> These barriers make access of water molecules more difficult from the air to the MOF pores. Nevertheless, the response of the sensor after 3 weeks, shows a decrease of only 16% in sensitivity even though it was not stored in special conditions. Hence, the textile humidity sensor developed in these studies can be stored and reused, which is an essential feature for gas sensors.

**3.3. Selectivity Studies of the TEX Sensor.** Selectivity is a crucial parameter for the characterization of any type of sensors. In the case of MOF materials, it is challenging to achieve a high level of specificity by the shape and size of the MOF alone.<sup>60</sup> However, installing sophisticated recognition elements might be able to extend the selectivity of the MOF-based sensors for various analytes.<sup>60,61</sup> MIL-96(Al) MOF shows a high affinity toward water and methanol vapors.<sup>56</sup> Due to this high adsorption of water and methanol, some of us have observed that the MIL-96 MOF-coated interdigitated electrode-based solid-state sensor selectivity toward water vapors in the presence of methanol and other VOCs was not sufficient. To address this issue, an additional coating of Parylene C film was applied to detect water vapors in the presence of methanol selectively.<sup>24</sup> Importantly, MIL-96(Al) LB-based TEX sensors have shown remarkable selectivity toward humidity in the presence of other volatile organic compounds (VOCs), including methanol (Figure 5). No additional coating was required to enhance the selectivity of the textile sensor, as in the case of the solid-state sensor.<sup>24</sup> We believe that the improved selectivity of the TEX sensor may be due to the synergistic combination of the fabric and the discontinuities in the MOF layer, resulting in lower combined adsorption of VOCs and sufficient water adsorption, thereby giving a measurable and different enough signal for water vapors to be selectively detected. Interestingly, in the case of textile humidity sensors, to the best of our knowledge, there are no selectivity studies reported, such as those accounting for the effect of VOCs in the response, which is highly crucial for the evaluation of the performance of gas sensors. It is important to note that the concentration values of the VOCs used in our studies (5000 ppm) are much higher than the National Institute of Occupational Safety and Health's



**Figure 5.** Selectivity of linen TEX sensors toward water vapor at 5000 ppm (19.42% relative humidity) and negligible responsivity in the presence of other volatile organic compound (VOC) interferences (5000 ppm for each analyte). Error bars correspond to the standard deviation from the measurement of three different samples.

recommended exposure limit (NIOSH REL)<sup>62</sup> values, which range from 2 to 1000 ppm for these VOCs, therefore indicating that TEX sensor is highly selective even at higher concentrations of VOCs. We rate our sensor as superior in terms of selectivity as compared to other previously reported textile humidity sensors. Table S1 (Supporting Information) shows a comparison of our sensor with other types of humidity sensors reported in the literature. The sensitivity of our humidity sensor matches or is comparable to many of the humidity sensors, both solid-state and textile-based. However, in terms of selectivity, our sensor is highly superior to other textile-based humidity sensors.

## 4. CONCLUSIONS

In this work, we have demonstrated the feasibility of the deposition of a thin layer of MIL-96 (Al) MOF particles onto interdigitated electrode-based fabrics using the Langmuir–Blodgett method. The TEX sensors obtained by directly coating the MOF LB layer onto the interdigitated textile electrodes were highly selective toward the detection of humidity in the presence of several VOCs. The linen TEX sensor exhibited 0.6 fF per %RH sensitivity with around 0.71% RH limit of detection. The type of textile proved to be relevant to obtain optimum performance of the sensor associated with an optimal deposition of the MOF particle film. Moreover, the TEX sensors were stable over several sensing cycles and, when stored for 3 weeks, only showed a moderate change in the response while maintaining the sensor properties. Overall, we showed a generic method for the development of MOF-based textile sensors, which opens up the possibility of developing several other sensors by changing the type of MOF material sensitive to a particular analyte. This is a crucial step to develop smart textiles and safety suits for the personnel working in laboratories, mines, petrochemical industries, and such other vulnerable industries.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

## SI Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.0c07532>.

MOF synthesis and characterization; experimental setup; capacitive response curves for linen textile; recycling experiments performed on linen TEX sensor at 5000 ppm of water vapor at different temperatures; and comparison of different sensors (Table S1) (PDF)

## ■ AUTHOR INFORMATION

## Corresponding Author

**Khaled Nabil Salama** – Sensors Lab, Advanced Membranes & Porous Materials Center (AMPMC), Computer, Electrical and Mathematical Sciences and Engineering (CEMSE) Division, King Abdullah University of Science and Technology (KAUST), Thuwal 23955-6900, Kingdom of Saudi Arabia; [orcid.org/0000-0001-7742-1282](https://orcid.org/0000-0001-7742-1282); Email: [khaled.salama@kaust.edu.sa](mailto:khaled.salama@kaust.edu.sa)

## Authors

**Sakandar Rauf** – Sensors Lab, Advanced Membranes & Porous Materials Center (AMPMC), Computer, Electrical and Mathematical Sciences and Engineering (CEMSE) Division, King Abdullah University of Science and Technology (KAUST), Thuwal 23955-6900, Kingdom of Saudi Arabia; [orcid.org/0000-0001-6978-3312](https://orcid.org/0000-0001-6978-3312)

**Mani Teja Vijjapu** – Sensors Lab, Advanced Membranes & Porous Materials Center (AMPMC), Computer, Electrical and Mathematical Sciences and Engineering (CEMSE) Division, King Abdullah University of Science and Technology (KAUST), Thuwal 23955-6900, Kingdom of Saudi Arabia; [orcid.org/0000-0002-1386-0689](https://orcid.org/0000-0002-1386-0689)

**Miguel A. Andrés** – Departamento de Química Física and Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain; Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), CSIC and Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain; [orcid.org/0000-0003-3691-3437](https://orcid.org/0000-0003-3691-3437)

**Ignacio Gascón** – Departamento de Química Física and Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain; Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), CSIC and Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain; [orcid.org/0000-0002-3492-6456](https://orcid.org/0000-0002-3492-6456)

**Olivier Roubeau** – Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), CSIC and Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain; [orcid.org/0000-0003-2095-5843](https://orcid.org/0000-0003-2095-5843)

**Mohamed Eddaoudi** – Functional Materials Design, Discovery & Development Research Group (FMD3), Advanced Membranes & Porous Materials Center, Division of Physical Sciences and Engineering, King Abdullah University of Science and Technology (KAUST), Thuwal 23955-6900, Kingdom of Saudi Arabia; [orcid.org/0000-0003-1916-9837](https://orcid.org/0000-0003-1916-9837)

Complete contact information is available at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.0c07532>

## Author Contributions

S.R., M.T.V., and M.A.A. contributed equally. The manuscript was written through the contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

## Funding

The authors acknowledge the financial support from King Abdullah University of Science and Technology (KAUST), Saudi Arabia. K.N.S. would like to acknowledge the funding from AMPM Center under the CCF grant. Also, the research leading to these results has received funding from Spanish MINECO and FEDER (projects MAT2016-78257-R and MAT2017-86826-R) and the Aragon Government (DGA) and FEDER (research group E31\_17R).

## Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

M.A.A. acknowledges the support of Ministerio de Educación from the Spanish Government under a FPU grant (Formación de Profesorado Universitario, FPU14/05367) and a short-term mobility FPU grant (EST18/00291) and of King Abdullah University of Science and Technology and Advanced Membranes and Porous Materials Center under the Visiting Student Program. The authors also acknowledge Prof. Dr. Christian Serre for kindly providing MIL-96(AI) NPs used in this contribution.

## ■ REFERENCES

- (1) Jia, T. J.; Wang, Y.; Dou, Y. Y.; Li, Y. W.; de Andrade, M. J.; Wang, R.; Fang, S. L.; Li, J. J.; Yu, Z.; Qiao, R.; Liu, Z. J.; Cheng, Y.; Su, Y. W.; Minary-Jolandan, M.; Baughman, R. H.; Qian, D.; Liu, Z. F. Moisture Sensitive Smart Yarns and Textiles from Self-Balanced Silk Fiber Muscles. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, No. 1808241.
- (2) Wu, J.; Wang, Z.; Liu, W.; Wang, L.; Xu, F. Bioinspired Superelastic Electroconductive Fiber for Wearable Electronics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 44735–44741.
- (3) Ma, L. Y.; Wu, R. H.; Patil, A.; Zhu, S. H.; Meng, Z. H.; Meng, H. Q.; Hou, C.; Zhang, Y. F.; Liu, Q.; Yu, R.; Wang, J.; Lin, N. B.; Liu, X. Y. Full-Textile Wireless Flexible Humidity Sensor for Human Physiological Monitoring. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, No. 1904549.
- (4) Guo, R.; Wang, H. M.; Sun, X. Y.; Yao, S. Y.; Chang, H.; Wang, H. Z.; Liu, J.; Zhang, Y. Y. Semiliquid Metal Enabled Highly Conductive Wearable Electronics for Smart Fabrics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 30019–30027.
- (5) Owyung, R. E.; Panzer, M. J.; Sonkusale, S. R. Colorimetric Gas Sensing Washable Threads for Smart Textiles. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, No. 5607.
- (6) Smart Textiles Are Fashion's Fourth Industrial Revolution. <https://risnews.com/report-smart-textiles-are-fashion's-fourth-industrial-revolution> (accessed June 03, 2020).
- (7) Stoppa, M.; Chiolerio, A. Wearable Electronics and Smart Textiles: A Critical Review. *Sensors* **2014**, *14*, 11957–11992.
- (8) Fang, X.; Zong, B. Y.; Mao, S. Metal-Organic Framework-Based Sensors for Environmental Contaminant Sensing. *Nano-Micro Lett.* **2018**, *10*, 1–19.
- (9) Kumar, P.; Deep, A.; Kim, K. H. Metal organic frameworks for sensing applications. *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2015**, *73*, 39–53.
- (10) Zhang, Z. H.; Duan, F. H.; Tian, J. Y.; He, J. Y.; Yang, L. Y.; Zhao, H.; Zhang, S.; Liu, C. S.; He, L. H.; Chen, M.; Chen, D. M.; Du, M. Aptamer-Embedded Zirconium-Based Metal-Organic Framework Composites Prepared by De Novo Bio-inspired Approach with Enhanced Biosensing for Detecting Trace Analytes. *ACS Sens.* **2017**, *2*, 982–989.
- (11) Assen, A. H.; Yassine, O.; Shekhah, O.; Eddaoudi, M.; Salama, K. N. MOFs for the Sensitive Detection of Ammonia: Deployment of fcuMOF Thin Films as Effective Chemical Capacitive Sensors. *ACS Sens.* **2017**, *2*, 1294–1301.
- (12) Sachdeva, S.; Soccol, D.; Gravesteyn, D. J.; Kapteijn, F.; Sudholter, E. J. R.; Gascon, J.; de Smets, L. C. P. M. Polymer-Metal

Organic Framework Composite Films as Affinity Layer for Capacitive Sensor Devices. *ACS Sens.* **2016**, *1*, 1188–1192.

(13) Kim, K. J.; Lu, P.; Culp, J. T.; Ohodnicki, P. R. Metal-Organic Framework Thin Film Coated Optical Fiber Sensors: A Novel Waveguide-Based Chemical Sensing Platform. *ACS Sens.* **2018**, *3*, 386–394.

(14) Emam, H. E.; Abdelhameed, R. M. Anti-UV Radiation Textiles Designed by Embracing with Nano-MIL (Ti, In)-Metal Organic Framework. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 28034–28045.

(15) Li, G. P.; Cao, F.; Zhang, K.; Hou, L.; Gao, R. C.; Zhang, W. Y.; Wang, Y. Y. Design of Anti-UV Radiation Textiles with Self-Assembled Metal-Organic Framework Coating. *Adv. Mater. Interfaces* **2020**, *7*, No. 1901525.

(16) Rubin, H. N.; Neufeld, B. H.; Reynolds, M. M. Surface-Anchored Metal-Organic Framework-Cotton Material for Tunable Antibacterial Copper Delivery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 15189–15199.

(17) López-Maya, E.; Montoro, C.; Rodriguez-Albelo, L. M.; Cervantes, S. D. A.; Lozano-Perez, A. A.; Cenis, J. L.; Barea, E.; Navarro, J. A. R. Textile/Metal-Organic-Framework Composites as Self-Detoxifying Filters for Chemical-Warfare Agents. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 6790–6794.

(18) Lee, D. T.; Zhao, J. J.; Peterson, G. W.; Parsons, G. N. Catalytic “MOF-Cloth” Formed via Directed Supramolecular Assembly of UiO-66-NH<sub>2</sub> Crystals on Atomic Layer Deposition-Coated Textiles for Rapid Degradation of Chemical Warfare Agent Simulants. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 4894–4903.

(19) Smith, M. K.; Mirica, K. A. Self-Organized Frameworks on Textiles (SOFT): Conductive Fabrics for Simultaneous Sensing, Capture, and Filtration of Gases. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16759–16767.

(20) Tao, C. L.; Ying, Y. M.; Wang, H.; Chen, B.; Zhu, G. P.; Song, Y. J.; Liu, X. G.; Zhao, Z. J.; Shen, L.; Tang, B. Z. Nonwoven Fabric Coated with a Tetraphenylethene-based Luminescent Metal-organic Framework for Selective and Sensitive Sensing of Nitrobenzene and Ammonia. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 12371–12376.

(21) Neufeld, M. J.; Harding, J. L.; Reynolds, M. M. Immobilization of Metal-Organic Framework Copper(II) Benzene1,3,5-tricarboxylate (CuBTC) onto Cotton Fabric as a Nitric Oxide Release Catalyst. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 26742–26750.

(22) Huang, L. Z.; Hu, X. R.; Chi, L. F. Monolayer-Mediated Growth of Organic Semiconductor Films with Improved Device Performance. *Langmuir* **2015**, *31*, 9748–9761.

(23) Ariga, K.; Yamauchi, Y.; Mori, T.; Hill, J. P. 25th Anniversary Article: What Can Be Done with the Langmuir-Blodgett Method? Recent Developments and its Critical Role in Materials Science. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6477–6512.

(24) Andrés, M. A.; Vijjapu, M. T.; Surya, S. G.; Shekhah, O.; Salama, K. N.; Serre, C.; Eddaoudi, M.; Roubeau, O.; Gascon, I. Methanol and Humidity Capacitive Sensors Based on Thin Films of MOF Nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 4155–4162.

(25) Makiura, R.; Motoyama, S.; Umemura, Y.; Yamanaka, H.; Sakata, O.; Kitagawa, H. Surface Nano-architecture of a Metal-Organic Framework. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 565–571.

(26) Andrés, M. A.; Benzaqui, M.; Serre, C.; Steunou, N.; Gascon, I. Fabrication of Ultrathin MIL-96(Al) Films and Study of CO<sub>2</sub> Adsorption/Desorption Processes using Quartz Crystal Microbalance. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *519*, 88–96.

(27) Benito, J.; Sorribas, S.; Lucas, I.; Coronas, J.; Gascon, I. Langmuir-Blodgett Films of the Metal-Organic Framework MIL-101(Cr): Preparation, Characterization, and CO<sub>2</sub> Adsorption Study Using a QCM-Based Setup. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 16486–16492.

(28) Park, S. Y.; Kim, Y. H.; Lee, S. Y.; Sohn, W.; Lee, J. E.; Kim, D. H.; Shim, Y. S.; Kwon, K. C.; Choi, K. S.; Yoo, H. J.; Suh, J. M.; Ko, M.; Lee, J. H.; Lee, M. J.; Kim, S. Y.; Lee, M. H.; Jang, H. W. Highly Selective and Sensitive Chemoresistive Humidity Sensors based on

rGO/MoS<sub>2</sub> Van der Waals Composites. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 5016–5024.

(29) Davis, R. E.; McGregor, G. R.; Enfield, K. B. Humidity: A Review and Primer on Atmospheric Moisture and Human health. *Environ. Res.* **2016**, *144*, 106–116.

(30) Chappanda, K. N.; Chaix, A.; Surya, S. G.; Moosa, B. A.; Khashab, N. M.; Salama, K. N. Trianglamine Hydrochloride Crystals for a Highly Sensitive and Selective Humidity Sensor. *Sens. Actuators, B* **2019**, *294*, 40–47.

(31) Yasaei, P.; Behranginia, A.; Foroozan, T.; Asadi, M.; Kim, K.; Khalili-Araghi, F.; Salehi-Khojin, A. Stable and Selective Humidity Sensing Using Stacked Black Phosphorus Flakes. *ACS Nano* **2015**, *9*, 9898–9905.

(32) Yang, Z.; Liu, A.; Wang, C.; Liu, F.; He, J.; Li, S.; Wang, J.; You, R.; Yan, X.; Sun, P.; Duan, Y.; Lu, G. Improvement of Gas and Humidity Sensing Properties of Organ-like MXene by Alkaline Treatment. *ACS Sens.* **2019**, *4*, 1261–1269.

(33) Kan, H.; Li, M.; Li, H.; Li, C.; Zhou, J.; Fu, C.; Luo, J. T.; Fu, Y. Q. A Novel Quartz-Crystal Microbalance Humidity Sensor based on Solution-Processible Indium Oxide Quantum Dots. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 38531–38537.

(34) Yan, H. L.; Zhang, L.; Yu, P.; Mao, L. Q. Sensitive and Fast Humidity Sensor Based on A Redox Conducting Supramolecular Ionic Material for Respiration Monitoring. *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 996–1001.

(35) Kano, S.; Kim, K.; Fujii, M. Fast-Response and Flexible Nanocrystal-Based Humidity Sensor for Monitoring Human Respiration and Water Evaporation on Skin. *ACS Sens.* **2017**, *2*, 828–833.

(36) Dai, J.; Zhao, H.; Lin, X.; Liu, S.; Liu, Y.; Liu, X.; Fei, T.; Zhang, T. Ultrafast Response Polyelectrolyte Humidity Sensor for Respiration Monitoring. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 6483–6490.

(37) Li, N.; Jiang, Y.; Zhou, C. H.; Xiao, Y.; Meng, B.; Wang, Z. Y.; Huang, D. Z.; Xing, C. Y.; Peng, Z. C. High-Performance Humidity Sensor Based on Urchin-Like Composite of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene-Derived TiO<sub>2</sub> Nanowires. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 38116–38125.

(38) Chappanda, K. N.; Shekhah, O.; Yassine, O.; Patole, S. P.; Eddaoudi, M.; Salama, K. N. The Quest for Highly Sensitive QCM Humidity Sensors: The Coating of CNT/MOF Composite Sensing Films as Case Study. *Sens. Actuators, B* **2018**, *257*, 609–619.

(39) Tchalala, M. R.; Belmabkhout, Y.; Adil, K.; Chappanda, K. N.; Cadiau, A.; Bhatt, P. M.; Salama, K. N.; Eddaoudi, M. Concurrent Sensing of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O from Air Using Ultramicroporous Fluorinated Metal-Organic Frameworks: Effect of Transduction Mechanism on the Sensing Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 1706–1712.

(40) Sapsanis, C.; Omran, H.; Chernikova, V.; Shekhah, O.; Belmabkhout, Y.; Buttner, U.; Eddaoudi, M.; Salama, K. N. Insights on Capacitive Interdigitated Electrodes Coated with MOF Thin Films: Humidity and VOCs Sensing as a Case Study. *Sensors* **2015**, *15*, 18153–18166.

(41) Wu, J.; Sun, Y. M.; Wu, Z. X.; Li, X.; Wang, N.; Tao, K.; Wang, G. P. Carbon Nanocoil-Based Fast-Response and Flexible Humidity Sensor for Multifunctional Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 4242–4251.

(42) Guo, H. Y.; Lan, C. Y.; Zhou, Z. F.; Sun, P. H.; Wei, D. P.; Li, C. Transparent, Flexible, and Stretchable WS<sub>2</sub> based Humidity Sensors for Electronic Skin. *Nanoscale* **2017**, *9*, 6246–6253.

(43) Huang, X.; Li, B.; Wang, L.; Lai, X.; Xue, H.; Gao, J. Superhydrophilic, Underwater Superoleophobic, and Highly Stretchable Humidity and Chemical Vapor Sensors for Human Breath Detection. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 24533–24543.

(44) Wang, Y.; Zhang, L. N.; Zhou, J. P.; Lu, A. Flexible and Transparent Cellulose-Based Ionic Film as a Humidity Sensor. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 7631–7638.

(45) Hosseini, Z. S.; Zad, A. I.; Ghiass, M. A.; Fardindooost, S.; Hatamie, S. A New Approach to Flexible Humidity Sensors using Graphene Quantum Dots. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 8966–8973.

(46) Sapsanis, C.; Buttner, U.; Omran, H.; Belmabkhout, Y.; Shekhah, O.; Eddaoudi, M.; Salama, K. N. In *A Nafion Coated Capacitive Humidity Sensor on a Flexible PET Substrate*, Midwest Symposium on Circuits and Systems (MWSCAS); 2016; pp 321–324.

(47) Quddious, A.; Yang, S.; Khan, M. M.; Tahir, F. A.; Shamim, A.; Salama, K. N.; Cheema, H. M. Disposable, Paper-Based, Inkjet-Printed Humidity and H<sub>2</sub>S Gas Sensor for Passive Sensing Applications. *Sensors* **2016**, *16*, No. 2073.

(48) Weremczuk, J.; Tarapata, G.; Jachowicz, R. Humidity Sensor Printed on Textile with use of ink-jet Technology. *Procedia Eng.* **2012**, *47*, 1366–1369.

(49) Rosace, G.; Trovato, V.; Colleoni, C.; Caldara, M.; Re, V.; Brucale, M.; Piperopoulos, E.; Mastronardo, E.; Milone, C.; De Luca, G.; Plutino, M. R. Structural and Morphological Characterizations of MWCNTs Hybrid Coating onto Cotton Fabric as Potential Humidity and Temperature Wearable Sensor. *Sens. Actuators, B* **2017**, *252*, 428–439.

(50) Zhu, P.; Liu, Y.; Fang, Z.; Kuang, Y.; Zhang, Y.; Peng, C.; Chen, G. Flexible and Highly Sensitive Humidity Sensor Based on Cellulose Nanofibers and Carbon Nanotube Composite Film. *Langmuir* **2019**, *35*, 4834–4842.

(51) Zhou, G. H.; Byun, J. H.; Oh, Y.; Jung, B. M.; Cha, H. J.; Seong, D. G.; Um, M. K.; Hyun, S.; Chou, T. W. Highly Sensitive Wearable Textile-Based Humidity Sensor Made of High-Strength, Single-Walled Carbon Nanotube/Poly(vinyl alcohol) Filaments. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 4788–4797.

(52) Shi, H. H.; Jang, S.; Naguib, H. E. Freestanding Laser-Assisted Reduced Graphene Oxide Microribbon Textile Electrode Fabricated on a Liquid Surface for Supercapacitors and Breath Sensors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 27183–27191.

(53) Guo, Y. N.; Gao, Z. Y.; Wang, X. X.; Sun, L.; Yan, X.; Yan, S. Y.; Long, Y. Z.; Han, W. P. A Highly Stretchable Humidity Sensor based on Spandex Covered Yarns and Nanostructured Polyaniline. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 1078–1082.

(54) Li, B. T.; Xiao, G.; Liu, F.; Qiao, Y.; Li, C. M.; Lu, Z. S. A Flexible Humidity Sensor based on Silk Fabrics for Human Respiration Monitoring. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 4549–4554.

(55) Wang, L. H.; Tian, M. W.; Zhang, Y. Y.; Sun, F. Q.; Qi, X. J.; Liu, Y. M.; Qu, L. J. Helical Core-Sheath Elastic Yarn-based Dual Strain/Humidity Sensors with MXene sensing layer. *J. Mater. Sci.* **2020**, *55*, 6187–6194.

(56) Benoit, V.; Chanut, N.; Pillai, R. S.; Benzaqui, M.; Beurroies, I.; Devautour-Vinot, S.; Serre, C.; Steunou, N.; Maurin, G.; Llewellyn, P. L. A Promising Metal-Organic Framework (MOF), MIL-96(Al), for CO<sub>2</sub> Separation under Humid Conditions. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 2081–2090.

(57) Mohsen-Nia, M.; Amiri, H.; Jazi, B. Dielectric Constants of Water, Methanol, Ethanol, Butanol and Acetone: Measurement and Computational Study. *J. Solution Chem.* **2010**, *39*, 701–708.

(58) Qiang, S.; Carey, T.; Arbab, A.; Song, W.; Wang, C.; Torrisi, F. Wearable Solid-State Capacitors based on Two-Dimensional Material All-Textile Heterostructures. *Nanoscale* **2019**, *11*, 9912–9919.

(59) Chmelik, C.; Hibbe, F.; Tzoulaki, D.; Heinke, L.; Caro, J.; Li, J.; Karger, J. Exploring the Nature of Surface Barriers on MOF Zn(tbip) by Applying IR Microscopy in High Temporal and Spatial Resolution. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 340–344.

(60) Kreno, L. E.; Leong, K.; Farha, O. K.; Allendorf, M.; Van Duyne, R. P.; Hupp, J. T. Metal-Organic Framework Materials as Chemical Sensors. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105–1125.

(61) Koo, W. T.; Jang, J. S.; Kim, I. D. Metal-Organic Frameworks for Chemiresistive Sensors. *Chem* **2019**, *5*, 1938–1963.

(62) The National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH). <https://www.cdc.gov/niosh/index.htm>.



