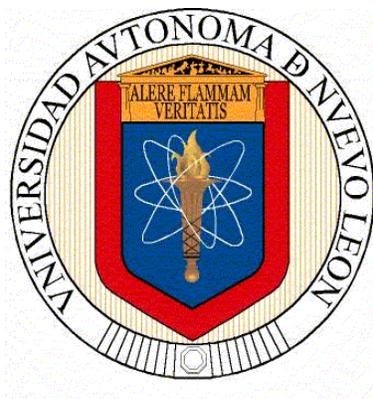


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS**

**ESTUDIO DE LA SÍNTESIS A CONDICIONES  
AMBIENTALES DE MARCOS ORGÁNICO-METÁLICOS DE  
Ni o Mg BASADOS EN ÁCIDO TRIMÉSICO Y ÁCIDO TEREFTÁLICO**

**QUE PRESENTA  
OSWALDO DÍAZ GARZA**

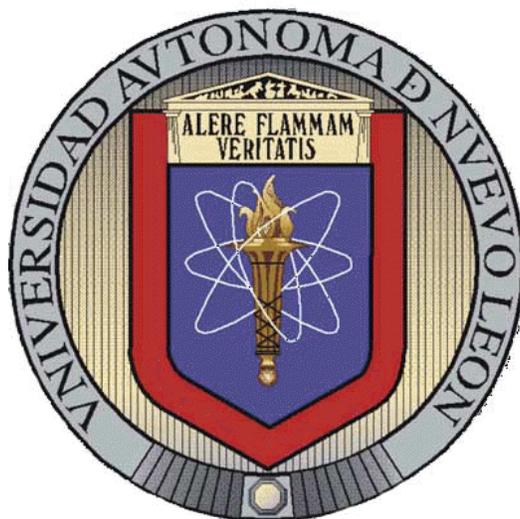
**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN  
EN QUÍMICA DE LOS MATERIALES**

**OCTUBRE 2023**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

Maestría en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales



No. De Folio: 03-19413QMT-23-098

**Estudio de la síntesis a condiciones ambientales de  
Marcos Orgánico-Metálicos de Ni o Mg basados en ácido  
trimésico y ácido tereftálico**

LGAC: Materiales Funcionales

**L.Q.I. Oswaldo Díaz Garza**

**Asesor: Dr. Boris Ildusovich Kharissov**

Laboratorio de Materiales I, en el Centro de Laboratorios Especializados de la Facultad de  
Ciencias Químicas

FECHA: 31 de octubre de 2023

# Índice

1- Introducción.....	6
2- Antecedentes .....	9
2.1- Análisis crítico.....	30
2.2- Aportación Científica.....	35
2.3- Hipótesis.....	35
2.4- Objetivo General.....	36
2.5- Objetivos Específicos .....	36
3- Materiales y métodos .....	36
3.1- Síntesis de los MOFs.....	36
3.4- Técnicas de caracterización .....	37
4- Resultados y discusión.....	41
4.1- Resumen de los experimentos .....	41
4.2- Experimentos NT .....	42
4.2.1- Espectroscopía FTIR .....	42
4.2.2- Difracción de Rayos-X .....	43
4.2.3- Análisis mediante SEM y EDS .....	46
4.2.4- Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	50

4.2.5- Comparación con la literatura .....	51
4.3- Experimentos MT .....	55
4.3.1- Espectroscopía FTIR .....	55
4.3.2- Difracción de Rayos-X .....	56
4.3.3- Análisis mediante SEM y EDS .....	58
4.3.4- Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	63
4.3.5- Comparación con la literatura .....	65
4.4- Experimentos ND .....	66
4.4.1- Espectroscopía FTIR .....	66
4.4.2- Difracción de Rayos-X .....	67
4.4.3- Análisis mediante SEM y EDS .....	69
4.4.4- Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	72
4.4.5- Comparación con la literatura .....	74
4.5- Experimentos MD .....	75
4.5.1- Espectroscopía FTIR .....	75
4.5.2- Difracción de Rayos-X y análisis mediante EDS.....	76
5- Conclusiones.....	78
6- Referencias .....	81

## Lista de ilustraciones

Figura 1. Ejemplo ilustrativo de la estructura de un MOF(2). .....	6
Figura 2. Estructuras de a) Ácido trimésico (BTC) b) Ácido tereftálico (BDC).....	8
Figura 3. Estructuras propuestas por Israr et al.(94) para los MOFs Ni-BTC sintetizados a distintas potencias: a) 40 y 60% b) 80%.....	10
Figura 4. Espectros FTIR de experimentos NT .....	43
Figura 5. Difractogramas de MOFs NT a) Completos b) Acercamiento .....	46
Figura 6. Micrografías de MOFs NT1 (a y b) NT2 (c y d) NT3 (e y f) NT4 (g y h)..	49
Figura 7. Isotermas de fisisorción de N <sub>2</sub> de MOFs NT .....	51
Figura 8. Espectros FTIR de experimentos MT .....	56
Figura 9. Difractogramas de experimentos MT a) Completos b) Acercamiento ....	58
Figura 10. Micrografías de experimentos MT4 (a) MT6 (b) MT7 (c) MT8 (d) MT10 (e) MT11 (f).....	61
Figura 11. Isotermas de fisisorción de N <sub>2</sub> de experimentos MT .....	64
Figura 12. Espectros FTIR de experimentos ND .....	67
Figura 13. Difractogramas de experimentos ND .....	69
Figura 14. Micrografías de MOFs ND2 (a) ND5 (b) ND6 (c) ND7 (d) .....	70
Figura 15. Isotermas de fisisorción de N <sub>2</sub> de MOFs ND .....	73
Figura 16. Espectros FTIR de experimentos MD .....	75

Figura 17. Difractogramas de MOFs MD y BDC .....	77
--	----

## **Lista de tablas**

Tabla 1. Resumen de los antecedentes citados.	30
Tabla 2. Resumen de los experimentos NT	41
Tabla 3. Resumen de los experimentos ND	41
Tabla 4. Resumen de los experimentos MT	42
Tabla 5. Resumen de los experimentos MD	42
Tabla 6. Porcentajes atómicos elementales mediante EDS de MOFs NT y porcentaje calculado para CCDC 1274034 sin hidrógenos	50
Tabla 7. Resultados de fisisorción y parámetros de síntesis de MOFs NT sintetizados a condiciones ambientales	54
Tabla 8. Porcentajes atómicos elementales mediante EDS de experimentos MT y porcentaje calculado para NICS-4 sin hidrógenos	62
Tabla 9. Resultados de fisisorción de experimentos MT	65
Tabla 10. Porcentajes atómicos elementales mediante EDS de MOFs ND y porcentaje calculado para CCDC 638866 sin hidrógenos	71
Tabla 11. Resultados de fisisorción de MOFs ND	74
Tabla 12 Porcentajes atómicos elementales mediante EDS de MD4	78

# 1- Introducción

Un Marco Orgánico-Metálico (MOF) es un material híbrido orgánico-inorgánico formado por la coordinación entre un metal (o un conjunto que incluye un metal) y un ligando orgánico(1) (Figura 1).

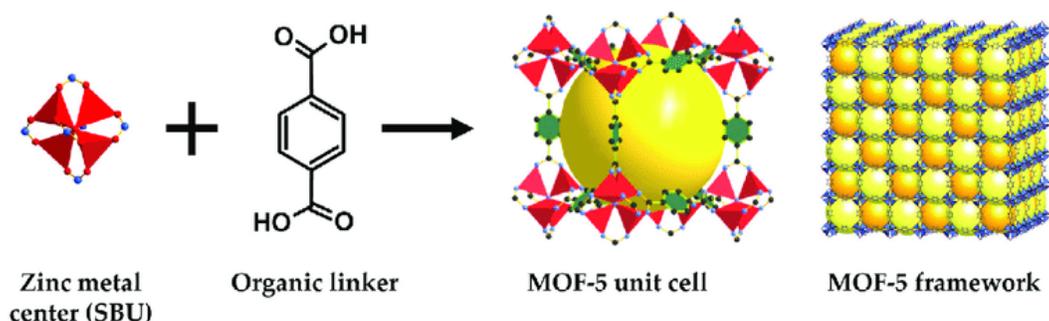


Figura 1. Ejemplo ilustrativo de la estructura de un MOF(2).

Los MOFs han sido sujeto de estudio para un amplio rango de aplicaciones, tales como catálisis(3–7), separación(8–10), supercapacitancia(11–14), almacenamiento de gases(15–18), sensores(19–22), entre otras. Esta gran diversidad de aplicaciones es posible debido a las propiedades de interés que los MOFs presentan, siendo estas:

- Alta área superficial(17,23,24), sobre la cual se pueden almacenar cargas y sustancias, y ocurrir reacciones(25–27).
- Sitios metálicos accesibles(28–32), que permiten el fácil acceso de reactivos a los sitios del material capaces de catalizar reacciones(33,34).
- Alta porosidad(35–37), la cual puede ser mesoporosidad(10,38,39), microporosidad(40–42), o incluso porosidad jerárquica(43–45). Los

microporos (diámetro < 2 nm) permiten el almacenamiento de partículas, mientras que los mesoporos (diámetro 2 nm – 50 nm) facilitan la difusión de los reactivos a través del material(46).

Más aún, la porosidad jerárquica (la presencia simultánea de varios de estos órdenes de magnitud de tamaño de poro) combina las ventajas de los distintos tamaños de poro, permitiendo el uso en aplicaciones que no serían satisfechas por materiales con un solo tipo de porosidad(46–48).

Sin embargo, la presencia o ausencia, y magnitud de estas propiedades en los MOFs están en función del método de síntesis.

Los MOFs se pueden sintetizar mediante una gran diversidad de métodos, entre ellos: por microondas(49–52), por ultrasonido(53–57), métodos electroquímicos(19,58–60), mecanosíntesis(61–64), y síntesis solvotermal(65–68).

En estos métodos, se provee energía para la reacción de formación del MOF por distintos medios (ondas mecánicas, microondas, etc.); sin embargo, para esto es necesario el uso de equipos tales como molinos de bolas, estufas, autoclaves, electrodos, y reactores para microondas o ultrasonido, lo cual conlleva tanto el costo de adquisición del aparato como el costo energético de su operación.

En contraste a los métodos mencionados, está la síntesis mediante mezclado directo. En esta, la formación del MOF se da sencillamente al mezclar una solución del metal y otra del ligando y sometiendo la mezcla a agitación, sin necesidad de introducir energía mediante temperatura, microondas, etc.(69)

Entre los MOFs para los cuales se encuentra reportada su obtención por este método, se encuentran MOFs con ácido trimésico (BTC) y ácido tereftálico (BDC) (Figura 2) como ligandos(70–77).

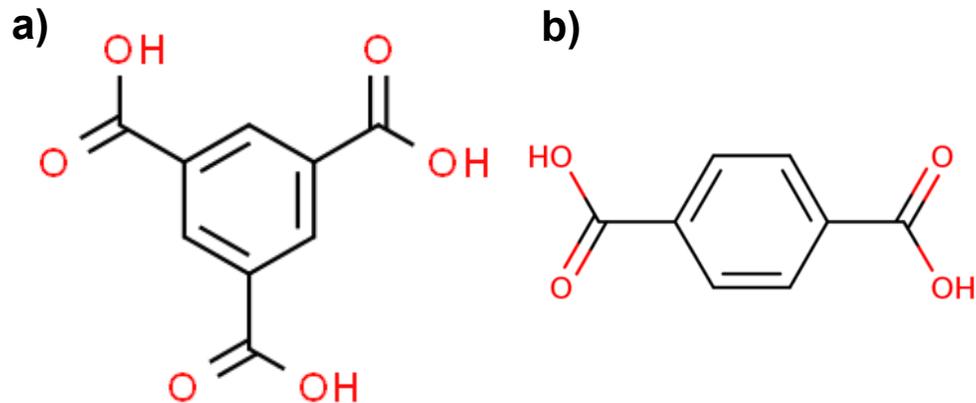


Figura 2. Estructuras de a) Ácido trimésico (BTC) b) Ácido tereftálico (BDC)

Algunos MOFs basados en estos ligandos, que no han sido obtenidos mediante mezclado directo, son Ni-BDC, Mg-BTC, y Mg-BDC. Es de interés la obtención de MOFs con estos metales (Ni y Mg) ya que estos elementos les dan propiedades deseables para varias aplicaciones, entre ellas en baterías, sensores, supercapacitores, catálisis, y separación(3,12,13,19,78–85), y son más baratos que otros metales también utilizados en estas aplicaciones (Pd, Pt, Ru) (86–92).

### Justificación

Debido al amplio rango de aplicaciones potenciales para los MOFs, y a las ventajas económicas del uso de MOFs de Mg y Ni y de la síntesis mediante mezclado directo,

este trabajo se enfoca en la síntesis de los MOFs Ni-BTC, Ni-BDC, Mg-BTC, y Mg-BTC mediante el método de mezclado directo.

## **2- Antecedentes**

Se encuentran reportados en la literatura una amplia variedad de métodos para síntesis de MOFs, siendo algunos: síntesis por ultrasonido, microondas, mecanosíntesis, síntesis electroquímica, síntesis solvotermal, y por mezclado directo.

En la síntesis por ultrasonido, se utilizan ondas sónicas con frecuencias mayores a 20 kHz, estas ondas causan la formación, crecimiento, e implosión de microburbujas en la solución, las cuales alcanzan temperaturas de entre 750 – 6000 K así como presiones elevadas (~500 atm), lo cual provee la energía necesaria para provocar reacciones químicas(93).

El trabajo de Israr *et al.*(94) demuestra una de estas síntesis, donde obtuvieron un MOF Ni-BTC mediante un método por ultrasonido a partir de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y BTC (relación molar 1:1) a 60 °C, con tiempo de reacción de 2 h, pH de 2.1, y frecuencia 20 kHz. Se evaluó el efecto del solvente utilizado, y de distintas potencias de ultrasonido (40%, 60%, y 80% de 750 W).

Encontraron que el uso de solventes polares próticos, tales como agua y etanol, prevenían la formación del MOF, mientras que, al usar únicamente N,N-dimetilformamida (DMF), un solvente polar aprótico, se lograba su obtención;

adicionalmente, se formaron MOFs distintos a una potencia de 80% que a 40%/60%, para los cuales se propusieron estructuras (Figura 3).

Los MOF sintetizados a una potencia de 40% y 60% presentaron una morfología de aglomerados amorfos con tamaños uniformemente distribuidos, mientras que los de 80% eran barras de tamaños uniformes y todos los materiales presentaron áreas superficiales obtenidas mediante el método BET cercanas a 1000 m<sup>2</sup>/g.

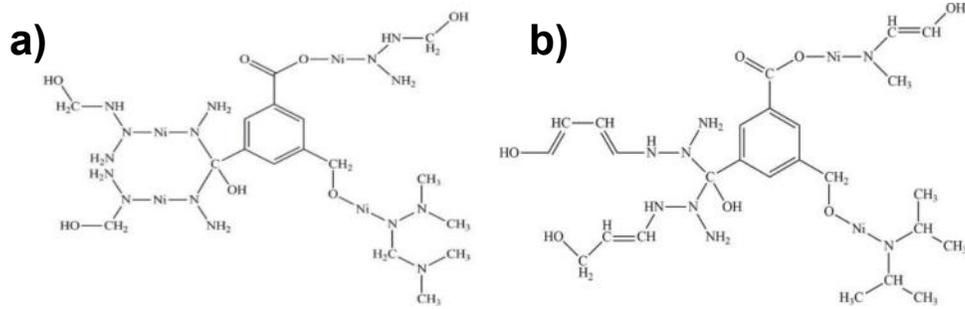


Figura 3. Estructuras propuestas por Israr et al. (94) para los MOFs Ni-BTC sintetizados a distintas potencias: a) 40 y 60% b) 80%

Similarmente, Meng et al. (95) realizaron una síntesis sonoquímica de MOFs Ni-BTC y Ni-BDC, partiendo de una solución de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O, y el ligando (BTC o BDC) con DMF (48 mL), etanol (3 mL), y agua (3 mL) como solventes. La reacción se llevó a cabo por 4 h a temperatura ambiente y el MOF Ni-BTC obtenido presentó una morfología principalmente de aglomerados amorfos, con presencia de láminas y barras, mientras que el MOF Ni-BDC predominantemente se encontraba en barras.

Los MOFs fueron utilizados para catalizar la descomposición de p-nitrofenol, donde, después de 30 min, Ni-BDC logró un porcentaje de conversión de ~20% y Ni-BTC ~10%, mientras que el área superficial de todos los MOFs fue similar y menor a 80

m<sup>2</sup>/g, indicando que la diferencia en actividad catalítica no era debida al área superficial, si no a la distinta estructura cristalina.

Mientras que la síntesis por ultrasonido utiliza ondas mecánicas para dar lugar a las reacciones, la síntesis por microondas utiliza ondas electromagnéticas. En estos métodos, se aplica un campo electromagnético oscilante (microondas) a la solución, al cual se alinean moléculas con momento dipolar; sin embargo, dado que el campo oscila, esta alineación cambia constantemente, dando lugar a calentamiento por fricción molecular y por pérdida dieléctrica(96).

Dai *et al.*(97) utilizan este método para la síntesis de un MOF Ni-BTC a partir de una solución de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O y BTC disueltos en DMF, sometida a irradiación por microondas por 30 min a 150 °C. El MOF obtenido tenía una naturaleza amorfa, y su morfología constaba de esferas con superficies lisas y un tamaño de partícula uniforme de 1-1.5 µm.

Mediante pirólisis del material, se preparó un carbón poroso decorado con partículas de Ni y Sn, con el cual se formó un compuesto junto con nanotubos de carbono (CNT); este compuesto fue utilizado en la aplicación de ánodos para baterías de Li, donde el MOF permitió la fácil síntesis de una nanoestructura porosa de carbono capaz de resistir el estrés causado por la inserción y extracción del Li, y con canales adicionales para la difusión de iones Li, lo cual permitió que el material retuviera sus capacidades electroquímicas por una mayor cantidad de ciclos.

Kong *et al.*(98) también sintetizaron un MOF Ni-BTC mediante un método por microondas, partiendo de una solución con  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y BTC en 15 mL de DMF, con un tiempo de reacción de 30 min a  $150^\circ\text{C}$ ; el MOF presentó una naturaleza amorfa, con una morfología de esferas lisas y sólidas sin huecos, con tamaños uniformes y menores a  $2\ \mu\text{m}$ .

Utilizaron el MOF para dos aplicaciones: primero para preparar una estructura núcleo-coraza de NiO para almacenamiento de iones Li, y segundo como soporte para borano de amoniaco (AB) para la aplicación de adsorción de hidrógeno.

El compuesto Ni-BTC@AB presentó una mayor capacidad de adsorción de hidrógeno que AB por sí solo, mientras que el NiO retuvo la morfología en esferas del MOF con los mismos tamaños de partícula; sin embargo, sus superficies se volvieron rugosas y mediante análisis por TEM se confirmó la formación de un hueco dentro de las esferas, dando lugar a la estructura núcleo-coraza.

Similarmente, Chen *et al.*(99) sintetizaron un MOF de Ni por un método por microondas, pero en este caso se utilizó BDC como ligando. Partieron de una solución de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y BDC en 60 mL de DMF y 0.5 mL de HCl y usaron un tiempo de reacción de 6 min, obteniendo un MOF Ni-BDC.

El MOF sintetizado fue muy cristalino debido a la función moduladora del HCl, que facilitó el crecimiento de los cristales al controlar la cinética de reacción y previno la precipitación de productos amorfos. La morfología del material era de nanoláminas

aglomeradas formando esferas de un tamaño uniformemente distribuido entre 1-3  $\mu\text{m}$ .

También realizaron otros experimentos donde agregaban distintas cantidades de  $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a la mezcla de reacción del MOF previo a la exposición a microondas, con el propósito de obtener Ni-BDC dopado con Zn, donde encontraron que un mayor contenido de Zn llevaba a una disminución en el tamaño de las esferas observadas en SEM.

Se le dio la aplicación de supercapacitancia a todos los MOFs, donde se observó que los MOFs dopados con Zn presentaban mayor capacitancia específica.

En cambio, Gusain y Bux(100) sintetizaron por microondas un MOF Mg-BTC a partir de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y BTC disueltos en etanol, DMF, y agua. La reacción se llevó a cabo por 1 h y se evaluaron las temperaturas de síntesis de 170, 200, y 220 °C. Encontraron el máximo rendimiento a 200 °C, y los difractogramas de los 3 MOFs fueron muy similares entre sí.

La morfología de todos los materiales fue de cilindros con diámetros de 7 – 15  $\mu\text{m}$  y longitudes de 35-202  $\mu\text{m}$ . También había cilindros pequeños con longitudes y diámetros menores a 1  $\mu\text{m}$ . El material sintetizado a 220 °C contaba con la mayor abundancia de estos cilindros pequeños.

También utilizando un método por microondas, AbdelSalam *et al.*(3) sintetizaron un MOF Mg-BDC a partir de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y BDC disueltos en etanol, agua, y DMF en relación molar (1:3:11) con un tiempo de reacción de 3 h. El producto se sumergió

en metanol por 2 días, después de lo que se secó y se analizó por DRX, obteniendo el patrón correspondiente a la estructura  $Mg_3(BDC)_3(H_2O)_2$ .

El tiempo de inmersión en metanol fue con el propósito de que éste desplazara a las moléculas de DMF incorporadas en la estructura del MOF, después de lo cual las moléculas de metanol pudieron eliminarse fácilmente mediante un proceso de secado. Una vez seco, agua del ambiente se incorporó en la estructura del MOF.

El material presentó una morfología en hojas con dimensiones entre 150-250 nm y anchura menor a 100 nm y era capaz de catalizar la producción de biodiesel a partir de ácido oleico debido a la presencia de sitios activos libres presentes gracias a la sustitución del DMF en la estructura del MOF por metanol, seguida de la evaporación de este mismo.

También es posible llevar a cabo la síntesis de MOFs mediante métodos electroquímicos. En estos, se utilizan electrodos sumergidos en una solución electrolítica, donde las reacciones ocurren debido al potencial de electrodo, lo cual permite que se lleven síntesis a cabo a condiciones ambientales(101).

Cao *et al.*(60) utilizaron uno de estos métodos para la síntesis de un MOF Ni-BTC, donde partieron de una solución de BTC y  $NH_4F$  en agua y etanol, y se utilizó esponja de Ni como ánodo y malla de platino como cátodo. El producto se depositó sobre la esponja de Ni bajo un voltaje de 2.0 V a 70 °C, y se evaluaron los tiempos de reacción de 0.5, 1, y 1.5 h.

Se obtuvieron materiales cristalinos, con morfología de barras en un arreglo tipo flor y un mayor tiempo de reacción resultaba en un incremento en la cantidad del MOF formado y del tamaño de las flores. El material sintetizado en 1 h presentó un área superficial obtenida por el método BET de 22.8 m<sup>2</sup>/g, con la mayor distribución de tamaño de poro encontrada entre 3-10 nm.

Los materiales presentaron excelentes propiedades como electrodos debido a la cristalinidad, área superficial, y morfología de flor que incrementaba el contacto con el electrolito, facilitando el rápido transporte de electrones y iones.

Similarmente, Jabarian y Ghaffarinejad(102) sintetizaron un MOF Ni-BTC soportado en una esponja de Ni por un método electroquímico a partir de una solución de BTC y tributil metil amonio metil sulfato disueltos en agua y etanol. Se utilizó un electrodo de Ag/AgCl como referencia y dos esponjas de Ni, una como electrodo de trabajo y otra como electrodo auxiliar. Se evaluaron potenciales de 5, 8, y 10 V y tiempos de 5, 15, 30, y 60 min de síntesis, así como la proporción de agua:etanol utilizada como solvente.

Se encontró que el incremento del contenido de agua en el solvente provocaba un incremento en el tamaño promedio de cristalito debido a la hidratación del ion metálico y a la menor deprotonación de BTC; sin embargo, una vez que el contenido de agua superaba el 30%, causaba la disolución de la esponja de Ni usada como soporte.

Similarmente, un tiempo de síntesis mayor a 30 min daba lugar al daño del soporte, mientras que tiempos menores a 15 minutos no permitían la correcta formación del MOF y un mayor voltaje dio lugar a una mayor presencia de iones Ni cerca de la superficie del electrodo, incrementando los procesos de nucleación y reduciendo el tamaño de partícula del MOF.

Los MOFs obtenidos tenían una morfología similar a láminas, y se obtuvo un área superficial por el método BET de  $7.789 \text{ m}^2/\text{g}$  con un volumen de poro de  $28.6 \text{ mm}^3/\text{g}$  y diámetro promedio de poro de  $3.32 \text{ nm}$  para el MOF sintetizado a  $10 \text{ V}$  por  $1 \text{ h}$ .

Se comparó la esponja de Ni contra los MOFs soportados en la esponja para la aplicación de una reacción de evolución de hidrógeno, donde se encontró que los compósitos presentaban propiedades mejoradas respecto a la esponja por si sola.

En cambio, Lestari *et al.*(103) sintetizaron un MOF Mg-BTC mediante un método electroquímico a partir de una solución de BTC y tributil metil amonio metil sulfato disueltos en agua y etanol. Utilizaron un voltaje de  $15 \text{ V}$  durante  $90 \text{ min}$ .

Los MOFs sintetizados en soluciones con una mayor proporción de etanol en el solvente respecto al agua tenían un mayor rendimiento debido a que el MOF es menos estable en la presencia de moléculas de agua debido a la tendencia del catión  $\text{Mg}^{2+}$  a enlazarse a estas.

Encontraron que el MOF tenía la fórmula  $\text{Mg}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}$  (conocido como NICS-4), y también hicieron experimentos utilizando tetrabutyl amonio tetrafluoroborato

como el electrolito, donde encontraron que ahora se obtenía NICS-5, siendo su fórmula química  $[\text{Mg}_2(\text{BTC})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

NICS-4 tuvo una morfología de barras con un tamaño de cristalito cercano a 4  $\mu\text{m}$ , mientras que NICS-5 tuvo una morfología de láminas aglomeradas en formas irregulares con un tamaño de cristalito cercano a 5 nm. Los materiales obtenidos presentaron menor cristalinidad y estabilidad térmica respecto a los obtenidos en otros trabajos por métodos solvotermiales.

Otro método para la obtención de MOFs es la mecanosíntesis, donde la fuerza mecánica provee la energía necesaria para llevar a cabo las reacciones. Estas síntesis se pueden llevar a cabo con únicamente sustancias en estado sólido, o se pueden utilizar líquidos auxiliares para asistir a la reacción(104).

Este método es demostrado por el trabajo de Zhang *et al.*(105), quienes sintetizaron un MOF Ni-BTC a partir de BTC y  $\text{Ni}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en molino de bolas, donde evaluaron los tiempos de reacción de 1, 5, 30, 60, y 180 min así como el efecto de agregar distintas cantidades de agua, metanol, etanol, y DMF como líquido auxiliar.

Encontraron que los MOFs sintetizados a los distintos tiempos todos presentaban buena cristalinidad y un rendimiento similar, indicando que es posible sintetizar el MOF con tan solo 1 min de reacción. El área superficial obtenida por el método BET incrementó con el tiempo de molido, subiendo desde 4.85  $\text{m}^2/\text{g}$  para el MOF de 1 min hasta 10.08  $\text{m}^2/\text{g}$  para el de 180 min y la morfología de todos los MOFs fue de

barras con tamaños no uniformes, dispersos desde una longitud de 500nm hasta 10  $\mu\text{m}$ .

Observaron que, mientras que no era necesario un líquido auxiliar para la síntesis, el uso de agua daba lugar a un incremento en el rendimiento.

Por otro lado, Abedi *et al.*(106) sintetizaron derivados halogenados de MOF-5 (Zn-BDC-X) mediante un método mecanoquímico a partir de  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y distintos derivados halogenados de BDC. La síntesis fue realizada manualmente con mortero y pistilo.

Los materiales no se formaban si la síntesis se intentaba en seco, por lo cual utilizaron DMF como un líquido auxiliar, y el tiempo de molido fue de 30 min a temperatura ambiente, después de lo cual fue necesario sumergir las muestras en cloroformo anhidro para su activación.

A pesar de los halógenos sustituyentes en los anillos de benceno del ligando, los patrones de difracción eran los mismos que el del MOF-5, indicando que la funcionalización preservaba la estructura cristalina. Además, la morfología de los MOFs fue de cubos y observaron una mejora en las propiedades luminiscentes del MOF al funcionalizar.

Similarmente, Lv *et al.*(107) sintetizaron MOF-5 mediante un método mecanoquímico, a partir de  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y BDC, donde evaluaron el efecto de distintos tiempos de reacción (30, 60, y 90 min) y de distintas relaciones molares metal:ligando (1:1, 3:1, y 5:1). Al obtener los productos, estos fueron activados al

sumergirlos en DMF por 36 h y después en cloroformo por 36 h, cambiando los solventes cada 12 h.

En ausencia del proceso de activación, obtuvieron un patrón de difracción distinto al esperado para el material, debido a que el DMF permite la remoción de fases intermediarias y productos secundarios, y también es capaz de inducir la transformación de fases intermediarias a MOF-5.

Encontraron que el utilizar una relación molar Zn/BDC 1:1 resulta en la incorporación de moléculas de agua enlazadas al BDC, debido a que, en la estructura del MOF, la relación molar Zn/BDC es 4:3, y con una menor abundancia de Zn respecto a BDC en la relación molar 1:1, el BDC se enlaza solo de forma monodentada al Zn, lo cual permite que también se enlace al agua. Esto se vio como una nueva señal de difracción en el patrón de rayos X.

La morfología de los MOFs fue en forma de cubos para todos; sin embargo, para los MOFs con relaciones molares metal/ligando de 1:1 y 5:1 los cubos no estaban muy bien definidos, pero para 3:1 sí. Similarmente, el MOF con la relación molar 3:1 presentó la mayor área superficial obtenida por el método BET (3465.9 m<sup>2</sup>/g).

En cuanto al efecto del tiempo de reacción, 30 min resultaba en una morfología cristalina, mientras que en 60 min se observaba una morfología cúbica bien definida, y en 90 min el tamaño de partícula disminuía y se observaban características cristalinas menos claramente debido a la formación de defectos y dislocaciones provocadas por el prolongado tiempo de reacción.

El método más común para la síntesis de MOFs es el solvotermal, donde se tiene la solución de los reactivos en un recipiente cerrado (un autoclave) dentro de un horno a una temperatura mayor al punto de ebullición del solvente(108).

Li *et al.*(84) sintetizaron un MOF Mg-BDC mediante uno de estos métodos, partiendo de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  y BDC disueltos en dimetilacetamida. La reacción se llevó a cabo a  $120^\circ C$  por 12 h, y los productos fueron filtrados y lavados con metanol. El MOF presentó una morfología de nanohojas aglomeradas, pero también se observaron otras morfologías presentes; esto fue atribuido a la presencia del reactivo  $MgCl_2$  en el material debido a una baja reactividad entre el ion  $Mg^{2+}$  y el ligando BDC.

Se repitió el experimento con las mismas condiciones, pero con la adición de teraftalato de polietileno (PET) a la solución, y se observó que la morfología del MOF obtenido cambió a una de cristales pequeños con forma de óvalo, la cual fue uniforme a lo largo del MOF sin la presencia de otras morfologías. El patrón de rayos X del MOF sintetizado con PET demostró mayor cristalinidad comparado al del MOF sintetizado sin PET debido al efecto de nucleación de este aditivo.

Similarmente, Abo *et al.*(109) también sintetizaron un MOF Mg-BDC mediante un método solvotermal a partir de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  y BDC disueltos en DMF, con un tiempo de reacción de 8 h a  $120^\circ C$ . El producto fue recolectado mediante centrifugación y después lavado con DMF.

A diferencia del trabajo de Li *et al.*, el reactivo no se incorporó en el material obtenido, el cual fue cristalino y puro, con una morfología de barras con tamaños irregulares, y con 983 m<sup>2</sup>/g de área superficial obtenida por el método BET.

Las condiciones de síntesis entre ambos trabajos fueron similares, siendo las principales diferencias el reactivo de Mg utilizado así como el solvente.

En cambio, Lestari *et al.* demuestran dos trabajos distintos donde se sintetiza un MOF Mg-BTC mediante un método solvotermal. En el primero(110), el MOF fue sintetizado a partir de Mg(OAc)<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O y BTC disueltos en etanol, utilizado una temperatura de 190 °C por 24 h. Se obtuvo un MOF con la fórmula química Mg<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> (NICS-6), con morfología esférica y tamaño promedio de partícula de 10.79 μm; su área superficial obtenida por el método BET fue de 9.786 m<sup>2</sup>/g, con un volumen de poro de 0.1012 cm<sup>3</sup>/g.

En el segundo trabajo(111), primero utilizaron una sal de Mg distinta; partieron de MgCl<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O y BTC disueltos en etanol, con un tiempo de reacción de 24 h a 190 °C, y obtuvieron un MOF con la fórmula estequiométrica Mg<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>, (NICS-4). Después realizaron otra síntesis con las mismas condiciones, pero utilizando Mg(OAc)<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O como fuente de Mg, donde se obtuvo NICS-6.

NICS-4 tuvo una morfología de agujas aglomeradas formando flores con tamaño de partícula promedio de 12.42 μm, y NICS-6 de esferas huecas con tamaño de partícula promedio de 63.21 μm.

Sun *et al.*(79), también utilizaron un método solvotermal. Sintetizaron un MOF Ni-BDC partiendo de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y BDC disueltos en DMF. Agregaron NaOH 4M a la solución y la reacción ocurrió a 120 °C por 24 h. El material obtenido presentó alta cristalinidad y ausencia de impurezas, esta cristalinidad permaneció incluso después de un proceso de activación a 220 °C.

Su morfología era de cilindros con longitudes de 1.5  $\mu\text{m}$  y anchuras de 0.25  $\mu\text{m}$ , aglomerados formando flores; después del proceso de activación, los cilindros permanecieron sin cambio, pero ya no se encontraban formando flores. El MOF sin activar presentó un área superficial de 27.8  $\text{m}^2/\text{g}$ , la cual aumentó a 32.2  $\text{m}^2/\text{g}$  después de la activación.

En cambio, Du *et al.*(13) sintetizaron un MOF Ni-BTC mediante un método solvotermal a partir de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y BTC disueltos en DMF. La reacción se llevó a cabo a 150 °C por 12 h. Se hicieron experimentos variando la relación molar Ni/BTC, usando 6:1, 4:1, 2:1, y 1:1.

Se encontró que un MOF se obtenía en todas las relaciones molares, y a medida que incrementaba la proporción de níquel, se obtenían productos más cristalinos y se observaba la aparición de nuevas señales en el patrón de difracción de rayos X. Similarmente, cuando la relación molar era 1:1, se obtenía una morfología de esferas, la cual se transformaba gradualmente en una de nanohojas a medida que incrementaba la proporción de Ni.

Se encontró que los porcentajes elementales del MOF con relación molar 6:1 eran de: 24.58% de C, 26.41% O, y 49.01% Ni, mientras que el de 1:1 era: 60.68% de C, 26.82% O, y 12.5% Ni, y el área superficial era 40.36 m<sup>2</sup>/g para 6:1 y 5.24 m<sup>2</sup>/g para 1:1.

En contraste con los métodos de síntesis anteriormente discutidos, la síntesis por mezclado directo resalta por su simplicidad. En ella, se prepara una solución de cada uno de los reactivos y entonces se mezclan bajo condiciones ambientales, y a través de agitación se obtiene el producto(69).

Dang *et al.*(76) sintetizaron un MOF Zn-BDC-NH<sub>2</sub> por este método. Partieron de una solución de BDC-NH<sub>2</sub> junto con los surfactantes PVP y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), y otra de Zn(OAc)<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O, ambas con DMF como solvente. La solución del metal se agregó rápidamente a la del ligando y se agitó por 30 minutos.

Se obtuvo una fase pura del MOF Zn-BDC-NH<sub>2</sub>, con una morfología uniforme de partículas pequeñas con formas irregulares con un tamaño promedio de 50 nm, y un área superficial BET de 887 m<sup>2</sup>/g.

Se utilizó el MOF en la aplicación de adsorción de la curcumina, donde se encontró que la presencia de los grupos NH<sub>2</sub> sustituyentes en el BDC permitió la formación de puentes de hidrógeno entre el MOF y la curcumina, lo cual permitió que la adsorción ocurriera hasta 3 veces más rápido que otros MOFs; sin embargo, la

capacidad de adsorción fue considerablemente menor a otros MOFs debido a una baja área superficial.

En cambio, Ma *et al.*(71) sintetizaron el MOF Ni-BTC mediante el método de mezclado directo, donde se mezclaron soluciones acuosas de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y de BTC, se ajustó el pH a 7 con NaOH 0.5 M, y se agitó por 10 h. A pesar de este tiempo largo de agitación, se observó la formación del sólido en tan solo segundos.

El MOF presentó una morfología de barras con anchuras de 5  $\mu\text{m}$  y longitudes de 5  $\mu\text{m}$ , con un área superficial BET de 346.22  $\text{m}^2/\text{g}$ . Se utilizó para hacer un compuesto con  $\text{MgH}_2$  para la aplicación de adsorción de hidrógeno, donde se encontró que el compuesto presentó mejor cinética de hidrogenación a comparación de  $\text{MgH}_2$  debido a una difusión mejorada debido a la estructura porosa del MOF.

Similarmente, Sel *et al.*(70) también sintetizaron un MOF Ni-BTC mediante un método de mezclado directo. En este trabajo la fuente de Ni fue una solución de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en agua, la cual se agregó a una solución de BTC en agua con pH = 7 ajustado con NaOH 1 M, y se agitó por 12 h.

El MOF obtenido contó con una morfología de barras con tamaños no uniformes, y con un área superficial BET de 0.91  $\text{m}^2/\text{g}$ , la cual es muy diferente a la obtenida por Ma *et al.* a pesar de utilizar métodos muy similares, donde la principal diferencia es la fuente de Ni.

Sánchez *et al.*(112) también utilizaron el método de mezclado directo para sintetizar el MOF-5 partiendo de una solución de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  en DMF y otra de  $Na_2BDC$  en DMF. La solución del metal se agregó a la solución del ligando y se agitó por 24 h a condiciones ambientales.

El patrón de rayos X demostró la obtención del MOF, pero también la presencia de otra fase cristalina, y el material presentó un área superficial por el método BET de  $626 \text{ m}^2/\text{g}$ , con una morfología de aglomerados con formas irregulares.

La síntesis se repitió, pero con una temperatura de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , donde se determinó que el área superficial del material sintetizado fue muy similar, pero se obtuvo solo una fase cristalina y el MOF presentó morfología de aglomerados de cubos.

En la Tabla 1 se encuentran resumidos los antecedentes citados.

**Tabla 1. Resumen de los antecedentes citados**

MOF	Método	Reactivos / Solventes	Temperatura (°C)	Tiempo	Otros	A. superficial (m <sup>2</sup> /g)	Morfología	Ref.
Ni-BTC	Ultra sonido	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O BTC / DMF	60	2 h	20 kHz y Potencia de 40% de 750 W	~1000	Aglomerados amorfos de tamaños uniformes	(94)
Ni-BTC	Ultra sonido	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O BTC / DMF	60	2 h	20 kHz y Potencias de 80% de 750 W	~1000	Barras de tamaños uniformes	(94)
Ni-BTC	Ultra sonido	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O BTC / DMF, etanol, agua	Ambiente	4 h	Se agregó trietilamina	< 80	Aglomerados amorfos, con presencia de láminas y barras	(95)
Ni-BDC	Ultra sonido	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O BDC / DMF, etanol, agua	Ambiente	4 h	Se agregó trietilamina	< 80	Predominantemente barras	(95)
Ni-BTC	Microondas	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O BTC / DMF	150 °C	30 min	-	-	Esferas con superficies lisas y un tamaño de partícula uniforme de 1-1.5 µm	(97)
Ni-BTC	Microondas	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O BTC / DMF	150	30 min	-	-	Esferas lisas y sólidas sin huecos, con tamaños uniformes y menores a 2 µm	(98)

Ni- BDC	Micro- ondas	NiCl <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O BDC / DMF	Ambiente	6 min	Se agregó HCl	-	Nanoláminas aglomeradas formando esferas de un tamaño uniformemente distribuido entre 1-3 μm	(99)
Mg- BTC	Micro- ondas	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O BTC / DMF, etanol, agua	170, 200, y 220	1 h	500 Mhz	-	Cilindros con anchuras de 7 – 15 μm y longitudes de 35- 202 μm, y cilindros pequeños menores a 1 μm	(100)
Mg- BDC	Micro- ondas	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O BDC / DMF, etanol, agua	Ambiente	3 h	300 W	-	Hojas con dimensiones entre 150-250 nm y anchura menor a 100 nm	(3)
Ni- BTC	Electro químico	Esponja de Ni BTC / Agua, etanol	70	1 h	Esponja de Ni como ánodo y malla de platino como cátodo 2 V Se agregó NH <sub>4</sub> F	22.8	Barras formando flores	(60)

Ni- BTC	Electro químico	Esponja de Ni BTC / Agua, etanol	Ambiente	15 – 30 min	Se agregó tributil metil amonio metil sulfato	7.789	Similar a láminas	(102)
Mg- BTC	Electro químico	Mg (electrodo) BTC / Agua, etanol	Ambiente	90 min	15 V Se agregó tributil metil amonio metil sulfato	-	Barras	(103)
Mg- BTC	Electro químico	Mg (electrodo) BTC / Agua, etanol	Ambiente	90 min	15 V Se agregó tetrabutyl amonio tetrafluoroborato	44.243	Láminas aglomeradas en formas irregulares	(103)
Ni- BTC	Mecano síntesis	Ni(OAc) <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O BTC / Sin solvente	Ambiente	180 min	Agua como líquido auxiliar	10.08	Barras con tamaños no uniformes de 500nm -10 µm	(105)
MOF- 5-X	Mecano síntesis	Zn(OAc) <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O BDC-X / Sin solvente	Ambiente	30 min	DMF como líquido auxiliar	-	Cubos	(106)
MOF- 5	Mecano síntesis	Zn(OAc) <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O BDC / Sin solvente	Ambiente	60 min	DMF como líquido auxiliar	3465.9	Cubos	(107)
Mg- BDC	Solvo termal	MgCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O BDC / Dimetil acetamida	120 °C	12 h	Se agregó PET	-	Cristales pequeños con forma de óvalo	(84)

Mg-BDC	Solvo termal	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O BDC / DMF	120 °C	8 h	-	983	Barras con tamaños irregulares	(109)
Mg-BTC	Solvo termal	Mg(OAc) <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O BTC / Etanol	190 °C	24 h	-	9.786	Esférica con un tamaño promedio de partícula de 10.79 µm.	(110)
Mg-BTC	Solvo termal	MgCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O BTC / Etanol	190 °C	24 h	-	-	Agujas aglomeradas formando flores con tamaño promedio de 12.42 µm	(111)
Mg-BTC	Solvo termal	Mg(OAc) <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O BTC / Etanol	190 °C	24 h	-	-	Esferas huecas con tamaño promedio de 63.21 µm m	(111)
Ni-BDC	Solvo termal	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O BDC / DMF	120 °C	24 h	Activado a 220 °C Se agregó NaOH 4M	32.2	Cilindros con longitudes de 1.5 µm y anchuras de 0.25 µm	(79)
Ni-BTC	Solvo termal	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O BTC / DMF	150 °C	12 h	Relación molar Ni/BTC 6:1	40.36	Nanohojas	(13)
Ni-BTC	Solvo termal	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O BTC / DMF	150 °C	12 h	Relación molar Ni/BTC 1:1	5.24	Esferas	(13)

Zn- BDC- NH <sub>2</sub>	Mezclado directo	Zn(OAc) <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O BDC-NH <sub>2</sub> / DMF	Ambiente	30 min	Se agregó PVP y CTAB	887	Partículas pequeñas con formas irregulares con un tamaño promedio de 50 nm	(76)
Ni- BTC	Mezclado directo	NiSO <sub>4</sub> •6H <sub>2</sub> O BTC / Agua	Ambiente	10 h	pH = 7 ajustado con NaOH 0.5 M	346.22	Barras con anchuras de 5 μm y longitudes de 5 μm	(71)
MOF- 5	Mezclado directo	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> BDC / DMF	Ambiente	24 h	-	626	Aglomerados con formas irregulares	(112)
Ni- BTC	Mezclado directo	NiCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O BTC / Agua	Ambiente	12 h	pH = 7 ajustado con NaOH 1M	0.91	Barras con tamaños no uniformes	(70)

Tabla 1. Resumen de los antecedentes citados.

## 2.1- Análisis crítico

Del análisis de los antecedentes, podemos ver la importancia de seleccionar el solvente correcto para la síntesis, ya que en función de él está la solubilidad de los reactivos, así como su deprotonación; además, dependiendo de su naturaleza, es capaz de formar puentes de hidrógeno con el metal o ligando, incrementando la energía de activación de la reacción.

Este incremento puede prevenir del todo la síntesis del MOF, o reducir la formación de núcleos nuevos, favoreciendo el crecimiento de los ya existentes y resultando en mayores tamaños de cristal.

Adicionalmente, dependiendo de las condiciones de reacción, los solventes se pueden incorporar en la estructura de los MOFs, dando lugar a distintos materiales, tales como  $\text{Mg}_3(\text{BTC})_2$  (NICS-6) y  $\text{Mg}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}$  (NICS-5).

Usualmente, es deseable la remoción de estos solventes mediante un proceso de activación para dar lugar a un incremento en el área superficial del material, así como hacer accesibles sus poros y sitios activos, para lo cual existen distintas estrategias.

Una de ellas es evaporarlos mediante temperaturas elevadas, para lo cual es indispensable la estabilidad térmica del MOF a las condiciones utilizadas. Alternativamente, se puede sustituir el solvente incorporado al MOF por otro más fácil de eliminar por evaporación, pero estos procesos requieren mantener el MOF sumergido en el solvente sustituyente por varios días.

Los solventes no son la única causa de la formación de distintos MOFs a partir de los mismos reactivos, condiciones de reacción tales como la potencia de microondas también pueden resultar en distintos materiales a partir de soluciones idénticas (Figura 3).

Similarmente, tener la relación molar exacta los reactivos es importante para la formación del MOF deseado, ya que determina como se pueden enlazar el ligando

y el metal; por ejemplo, ausencia de suficientes iones del metal puede provocar un enlace monodentado con el ligando en lugar de uno bidentado, dando lugar a un MOF distinto.

La fuente del metal también es importante, como se puede ver en los trabajos de Sel *et al.* y Mal *et al.*(70,71), donde las condiciones de reacción fueron muy similares, con la única diferencia siendo la sal de Ni utilizada, lo cual llevó a que los productos obtenidos contaran con áreas superficiales muy diferentes.

En cuanto a la aplicación que se le da a los MOFs, lo más común es que se utilicen como soportes para otros materiales en compósitos donde el MOF provee las ventajas de alta porosidad y área superficial, permitiendo una difusión más eficiente de reactivos y mejorando las propiedades del material.

En estos casos, es deseable que el MOF sea cristalino y tenga alta área superficial y porosidad. Además, es importante tomar en cuenta que la morfología del MOF puede cambiar drásticamente una vez que se forma el compósito.

También es común la formación de carbonos porosos a partir de MOFs mediante pirólisis, los cuales tienen varias propiedades deseables en varias aplicaciones, como resistencia mecánica al estrés y altas área superficial y porosidad. En la pirólisis, permanece también el metal del MOF en la estructura de carbono a menos que se alcance su punto de evaporación, por lo cual es benéfico utilizar MOFs con metales cuyas propiedades asistan a la aplicación en cuestión, o que se puedan evaporar a la temperatura de pirólisis para que no interfieran al obstruir los poros.

También es posible modificar los ligandos orgánicos funcionalizándolos previo a la síntesis del MOF, con el fin de modificar sus propiedades para una aplicación específica.

Los distintos métodos de síntesis de MOFs cuentan con varias ventajas y desventajas respecto a los tiempos y condiciones utilizadas para la reacción.

En la síntesis por ultrasonido, se puede utilizar temperatura ambiente o bajas temperaturas (~60 °C); sin embargo, no siempre se obtienen materiales con morfologías uniformes y los tiempos de reacción son de varias horas.

En contraste, la síntesis mediante microondas es más veloz, ocurriendo usualmente entre 30 min y 1 h. Los materiales obtenidos tienen morfologías y tamaños de partícula uniformes, incluso en los casos donde el material resultante no tiene alta cristalinidad. Aun así, es común obtener materiales cristalinos con este método.

Además, mientras que se pueden llevar a cabo estas síntesis a temperatura ambiental, un incremento en la temperatura puede dar lugar a materiales con mejores propiedades.

A diferencia de la síntesis por microondas, la síntesis electroquímica requiere de la preparación de una solución electrolítica ya que los solventes orgánicos utilizados en la síntesis de MOFs usualmente tienen baja conductividad, por lo cual se agregan sustancias a la solución para incrementar su capacidad de transporte de cargas.

Además, estos métodos requieren del uso de varios electrodos, ya sea un ánodo y un cátodo, o un electrodo auxiliar, uno de trabajo y uno de referencia.

Los materiales obtenidos por este método usualmente son cristalinos y con morfologías uniformes, y los tiempos de reacción comúnmente son cercanos a 1 h o menor.

La mecano-síntesis resalta entre los métodos hasta ahora discutidos debido a la posibilidad de realizar la síntesis en ausencia de solventes; sin embargo, esto conlleva la desventaja de la obtención de fases no deseadas y no es posible obtener algunos materiales por este método sin el uso de líquido auxiliar.

Este método no requiere estrictamente un equipo como un molino de bolas o molino planetario, sino que puede ser realizado con el uso de un mortero y pistilo y permite sintetizar MOFs cristalinos muy rápidamente, en tiempos de incluso 1 min; sin embargo, mayores tiempos de reacción son necesarios para obtener mayores áreas superficiales, las cuales son comúnmente deseadas. Además, los procesos de remoción de las fases no deseadas pueden tomar hasta varios días.

Mientras que los métodos mencionados pueden dar lugar a MOFs en cuestión de un par de horas, el método solvotermal requiere tiempos de reacción largos, usualmente de o superiores a 12 h; similarmente, se requiere mantener temperaturas moderadas ( $\sim 150 - 200$  °C) durante este tiempo, pero tiene la ventaja de, comúnmente, dar lugar a fases puras de MOFs altamente cristalinos.

Todos los métodos ya discutidos requieren el uso de equipos tales como hornos, reactores de microondas o ultrasonido, molinos, electrodos, etc.; además, para algunos son necesarios también tiempos de reacción de varias horas, temperaturas elevadas, preparación de electrolitos, procesos largos de remoción de fases no deseadas, entre otras desventajas.

El método de mezclado directo, en cambio, es sencillo ya que no requiere más que una plancha termoagitadora y se puede realizar en cuestión de 10 o 15 min a condiciones ambientales; sin embargo, en ocasiones es necesario el uso de surfactantes.

Permite obtener fases puras de MOFs con morfologías uniformes, pero es común que no se obtengan áreas superficiales tan elevadas como las que alcanzan métodos como el solvotermal. El pH utilizado es muy importante en este método debido a que controla el grado de disociación de los reactivos, así como la formación de otros productos no deseados.

## **2.2- Aportación Científica**

MOFs de Ni-BTC, Ni-BDC, Mg-BTC, y Mg-BDC sintetizados mediante mezclado directo a condiciones ambientales.

## **2.3- Hipótesis**

MOFs de Ni-BTC, Ni-BDC, Mg-BTC, y Mg-BDC, se pueden sintetizar mediante mezclado directo a condiciones ambientales.

## **2.4- Objetivo General**

Sintetizar MOFs Ni-BTC, Ni-BDC, Mg-BTC, y Mg-BDC mediante agitación a condiciones ambientales.

## **2.5- Objetivos Específicos**

1- Sintetizar MOFs Ni-BTC, Ni-BDC, Mg-BTC, y Mg-BDC mediante mezclado directo a condiciones ambientales

2- Caracterizar los productos mediante espectroscopía infrarroja (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (DRX), y fisisorción de nitrógeno.

# **3- Materiales y métodos**

## **3.1 Materiales**

Todos los reactivos y solventes fueron adquiridos de *Sigma-Aldrich*, siendo estos: ácido tereftálico (BDC) (99%), ácido trimésico (BTC) (99%), nitrato de níquel (II) hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (99%), nitrato de magnesio (II) hexahidratado ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (99%), etanol (99%), N,N-dimetilformamida (DMF) (99%), hidróxido de sodio (NaOH) (99%), hidróxido de amonio ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (99%), hidróxido de potasio (KOH) (99%).

### **3.2- Síntesis de los MOFs**

Cada síntesis partió de dos soluciones de 1.7945 mmol en 10 mL de solvente cada una. Una de las soluciones era de la sal metálica; nitrato hexahidratado de magnesio (ii) ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) o de níquel (ii) ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) en agua, y la otra solución era del ligando orgánico; BDC en N,N'-dimetilformamida o BTC en etanol.

A la solución del metal se le agregó gota a gota la solución del ligando bajo agitación; se ajustó el pH con una solución 1 M de NaOH y continuó la agitación por 15 min, se dejó reposar la solución de un día para el otro, después de lo cual se filtró, y secó a 100 °C por 24 horas, y el sólido fue molido y recolectado como un polvo.

Se experimentó con distintos parámetros para la síntesis de cada MOF. Los productos fueron nombrados de la siguiente manera: se asignó la primera letra en base al metal (N para Ni, M para Mg), la segunda letra en base al ligando (T para BTC, D para BDC), seguidos del número de experimento. Por ejemplo, el primer experimento para el MOF de Ni y BTC lleva el nombre de NT1. Las condiciones de cada experimento se encuentran detalladas en las Tablas 2-5.

### **3.3- Técnicas de caracterización**

#### **Difracción de Rayos X (DRX)**

Cuando una onda interactúa con un objeto puntual, el resultado de esta interacción es una nueva onda que se esparce en todas direcciones, si no ocurre pérdida de energía la onda resultante tiene la misma frecuencia que la onda incidente

(dispersión elástica). Esta onda dispersa es esférica, con su origen en el punto coincidente con el objeto causante de la dispersión.

Cuando dos o más puntos están involucrados, todos producen ondas esféricas con la misma longitud de onda, las cuales interfieren entre si adicionando sus amplitudes. Si dos ondas dispersas con propagación paralela están completamente en fase, la onda resultante tiene la combinación de la amplitud de ambas (interferencia constructiva), en cambio si se encuentran fuera de fase se extinguen unas a las otras (interferencia destructiva).

Entonces, la interferencia constructiva ocurre en presencia de acomodos periódicos de puntos, tales como las partículas acomodadas en una estructura cristalina, lo que causa un incremento de la amplitud de onda de varios órdenes de magnitud, lo cual permite su detección. Esta interferencia constructiva se puede observar tan solo cuando la longitud de onda es del mismo orden de magnitud que la distancia repetitiva entre los objetos dispersantes, y como la radiación en cuestión son rayos X, es importante tomar en cuenta que la dispersión es entonces debida a los electrones, o más bien a la densidad de electrones y no a los núcleos de los átomos.(113)

En este proyecto de tesis se utilizó un difractorómetro Bruker D2 Phaser con un tiempo de paso de 9 min.

### **Espectroscopia Infrarroja (FTIR)**

La radiación infrarroja es capaz de interactuar con las pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacional de enlaces químicos.

Para que ocurra una absorción de esta radiación, una molécula debe sufrir un cambio neto en momento dipolar al vibrar o girar, cuando una molécula vibra se produce una fluctuación regular en su momento dipolar, y se establece un campo que puede interactuar con el campo electrónico asociado con la radiación. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de vibración natural de la molécula, tiene lugar la absorción de la radiación, y debido a las distintas intensidades y longitudes de onda de absorción para distintos tipos de enlaces, es posible identificar los grupos funcionales en base al espectro de absorción.(114)

Para la realización de estas mediciones en las muestras sintetizadas se utilizó un PerkinElmer Spectrum Two.

### **Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

En este tipo de microscopía se irradia la muestra a analizar con un haz de electrones, lo que da lugar a distintos tipos de señales producidas por la interacción del haz de electrones con la muestra, incluidas señales de electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X.

Las señales de los electrones secundarios y retrodispersados varían primariamente debido a las diferencias en la topografía de la superficie, debido a lo que permiten

observar el aspecto de esta, mientras que los rayos X emitidos son característicos para distintos elementos, lo cual permite su identificación.(115)

Para la caracterización de las muestras sintetizadas en este proyecto de tesis se utilizó un microscopio JEOL JSM-6490LV.

### **Fisisorción de nitrógeno**

El análisis de área superficial mediante fisisorción de nitrógeno se basa en el fenómeno de fisisorción, en el cual las moléculas de una fase fluida (adsorbato) se adhieren a la superficie de un material sólido (adsorbente) mediante fuerzas intermoleculares tales como fuerzas de Van der Waals.

En este análisis, se mide un isoterma de adsorción de una muestra donde se utiliza nitrógeno como adsorbato. Esto se realiza en un intervalo de presiones, y mediante el uso de un modelo como el de Brunauer-Emmett-Teller (BET), se calcula el área superficial del material y se obtiene información acerca de su distribución de tamaño de poro. (116)

En este proyecto de tesis las mediciones fueron realizadas en un analizador Micromeritics TriStar II Plus.

## 4- Resultados y discusión

### 4.1- Resumen de los experimentos

Las condiciones de los experimentos para la síntesis de los MOFs NT, ND, MT, y MD se encuentran detalladas en las tablas 2, 3, 4, y 5 respectivamente.

Experimento	Solvente(s)	pH	Tiempo	Metal:Ácido
NT1	Agua/Etanol	4	15 min	1:1
NT2	Agua/Etanol	4	15 min	2:3
NT3	Agua/Etanol	4	15 min	3:2
NT4	Agua/Etanol	4	24 h	1:1

Tabla 2. Resumen de los experimentos NT

Experimento	Solvente(s)	pH	Tiempo	Metal:Ácido
ND1	Agua/DMF	9	15 min	1:1
ND2	Agua/DMF	10	15 min	1:1
ND3	Agua/DMF	11	15 min	1:1
ND4	Agua/DMF	12	15 min	1:1
ND5	Agua/DMF	10	15 min	2:3
ND6	Agua/DMF	10	15 min	3:2
ND7	Agua/DMF	10	24 h	1:1

Tabla 3. Resumen de los experimentos ND

Experimento	Solvente(s)	pH	Tiempo	Metal:Ácido	Base
MT1	Agua/Etanol	5	15 min	1:1	NaOH
MT2	Agua/Etanol	6	15 min	1:1	NaOH
MT3	Agua/Etanol	9	15 min	1:1	NaOH
MT4	Agua/Etanol	10	15 min	1:1	NaOH
MT5	Agua/Etanol	11	15 min	1:1	NaOH
MT6	Agua/Etanol	10	15 min	2:3	NaOH
MT7	Agua/Etanol	10	15 min	3:2	NaOH
MT8	Agua/Etanol	10	24 h	1:1	NaOH
MT9	Agua/Etanol	10	15 min	1:1	NH <sub>4</sub> OH 2.95%
MT10	Agua/Etanol	10	15 min	1:1	KOH

MT11	Agua/Etanol	10	15 min	1:1	NH <sub>4</sub> OH 29.5%
------	-------------	----	--------	-----	-----------------------------

Tabla 4. Resumen de los experimentos MT

Experimento	Solvente(s)	pH	Tiempo	Metal:Ácido	Base
MD1	Agua/DMF	6	15 min	1:1	NaOH
MD2	Agua/DMF	9	15 min	1:1	NaOH
MD3	Agua/DMF	10	15 min	1:1	NaOH
MD4	Agua/DMF	11	15 min	1:1	NaOH
MD5	Agua/DMF	10	15 min	1:1	NH <sub>4</sub> OH 29.5%
MD6	Agua/DMF	10	15 min	1:1	KOH

Tabla 5. Resumen de los experimentos MD

## 4.2- Experimentos NT

### 4.2.1- Espectroscopía FTIR

Cuando el -OH de un ácido carboxílico se disocia de su hidrógeno, el grupo de ácido carboxílico entra en resonancia, dando lugar a un grupo O-C-O con dos enlaces C-O idénticos. Este nuevo grupo da lugar a 4 señales en el espectro FTIR: dos para vibraciones de estiramiento asimétricas, y dos para simétricas.

Los espectros FTIR de los 4 experimentos NT (Figura 4) presentan estas 4 señales correspondientes al grupo O-C-O en el rango de 1370 – 1615 cm<sup>-1</sup> (marcado con un asterisco), indicando que para todos ellos se formaron enlaces entre estos oxígenos y el Ni.

Sin embargo, para NT2 y NT4 aún se ven las señales C=O alrededor de 1710 cm<sup>-1</sup> y C-O alrededor de 1220 cm<sup>-1</sup>; además, para NT2 también se observa ligeramente la señal O-H de un ácido carboxílico (marcada con un recuadro punteado).

Esto indica la presencia de BTC sin reaccionar; para NT2 es debido al uso de una mayor proporción molar de BTC respecto a Ni (3:2), lo cual causa un exceso de BTC al no haber suficiente Ni con el cual reaccionar.

Para NT4, en cambio, es posible que el mayor tiempo de agitación respecto a los demás NT (24 h contra 15 min) provoque la descomposición del material, dando lugar de vuelta a BTC.

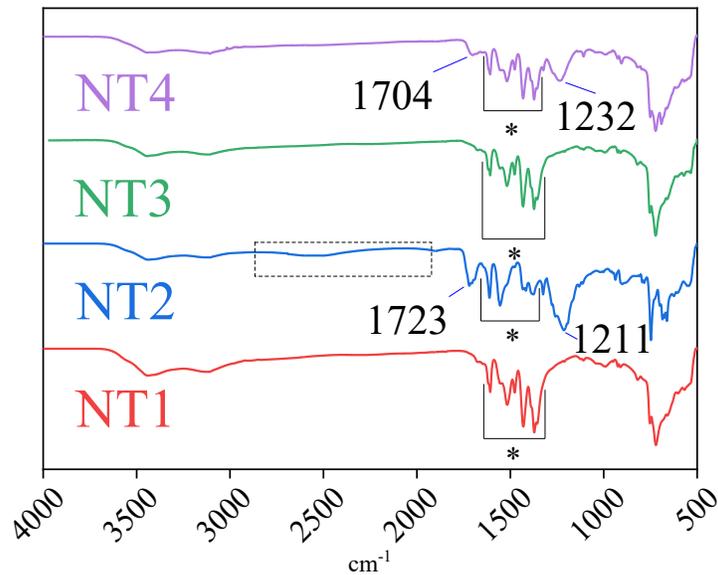


Figura 4. Espectros FTIR de experimentos NT

#### 4.2.2- Difracción de Rayos-X

La Figura 5 (a) muestra los difractogramas de los materiales NT comparados con el patrón simulado, obtenido de la base de datos de *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC 1274034), para el MOF con la fórmula química  $\text{Ni}_3\text{BTC}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{Ni}_3\text{O}_{24}$ ) perteneciente al sistema cristalino monoclinico y con el grupo espacial C 2.

NT1 presenta una alta concordancia con la simulación, indicando que las condiciones de reacción utilizadas son apropiadas para la síntesis de este MOF; aun así, las señales tienen cierta anchura que indica posiblemente un tamaño pequeño de cristalito y en la Figura 5 (b) se puede ver un ligero corrimiento de las señales a la derecha debido a algún estrés en la estructura cristalina.

En los patrones de NT2, NT3, y NT4, en cambio, se encuentran marcadas con un rombo varias señales que no concuerdan con ninguna señal de la simulación. Partiendo de Ni y BTC, es posible la formación de MOFs con fórmulas químicas y estructuras cristalinas distintas a las del MOF Ni-BTC monoclinico con el que aquí se compara, tal como lo ilustra el trabajo de Du *et al.* (13), donde cambios en la relación molar Ni-BTC resultan en patrones de difracción distintos.

Entonces, es posible que las señales marcadas con un rombo sean debidas a la formación de otra fase del MOF con distinta estructura cristalina como consecuencia a los cambios en las condiciones de reacción; sin embargo, no se han logrado identificar las señales discutidas con alguna otra estructura cristalina reportada para Ni-BTC ni con algunos otros posibles subproductos tales como  $\text{Na}_3\text{BTC}$  o  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

Además, en el patrón de NT2 se encuentra una señal marcada con un trébol que está también presente en el patrón simulado, pero es muy tenue en este último mientras que para NT2 se observa con alta intensidad.

Esta diferencia en intensidad podría ser debida también a la formación de otra fase o debido a una orientación preferencial, lo cual no sería inesperado gracias a la

forma anisotrópica de barras en la que se encuentra NT2 (Figura 6 c y d) ya que este tipo de partículas son más propensas a acomodarse de formas no aleatorias dando lugar a cambios en las intensidades de las señales observadas (113).

Adicionalmente, NT3 concuerda con la simulación (a excepción de la señal con el rombo) y cuenta con sus señales sin corrimiento, mientras que el patrón de NT4 tiene algo de corrimiento en sus señales así como una línea base muy elevada, lo cual indica la presencia de una fase amorfa.

Los análisis por difracción de rayos X, entonces, indican que las condiciones de síntesis de NT1 (15 minutos, pH 4, Ni-BTC 1:1) permiten la obtención del MOF  $\text{Ni}_3\text{BTC}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  monoclinico con grupo espacial C 2, mientras que el uso de distintas relaciones molares Ni-BTC (NT2 y NT3) dan lugar a la formación de otras fases, y el incremento del tiempo de agitación a 24 h (NT4) también ocasiona la formación de otra fase así como un deterioro de la estructura cristalina, observado como señales más anchas y como una línea base elevada por la presencia de una fase amorfa.

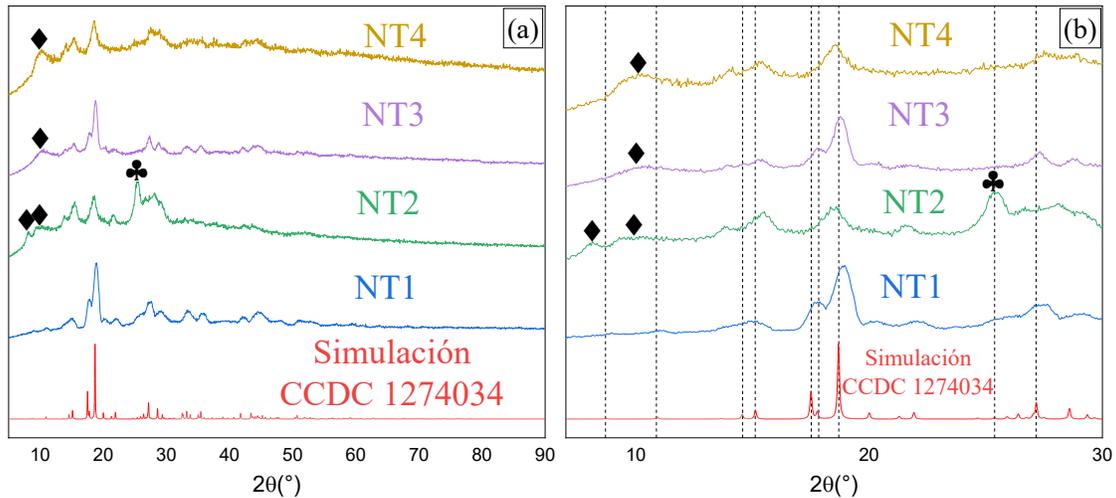


Figura 5. Difractogramas de MOFs NT a) Completos b) Acercamiento

### 4.2.3- Análisis mediante SEM y EDS

La morfología de los MOFs NT fue investigada mediante SEM (Figura 6) y su composición elemental se analizó realizando EDS en tres puntos distintos de las muestras, calculando un promedio de ellos cuando los porcentajes elementales eran cercanos entre sí (

Tabla 6).

Se puede observar que la morfología predominante en NT1 (Figura 6 a y b) es de barras con bordes rectos y claramente definidos, cuentan con superficies lisas y se encuentran dispersas uniformemente; sin embargo, no cuentan con tamaños uniformes. También están presentes aglomerados compuestos de partículas irregulares sin forma definida, dispersos uniformemente a lo largo del material.

El porcentaje elemental atómico fue similar entre los tres puntos medidos, indicando una distribución uniforme de los elementos en el material. Además, al comparar con

el porcentaje elemental calculado para la fórmula química de CCDC 1274034 (sin tomar en cuenta el hidrógeno), se puede ver que los valores son similares entre sí, lo cual concuerda con la similitud observada entre el patrón de rayos X de NT1 y de CCDC 1274034.

Similarmente, los porcentajes atómicos elementales de NT2, NT3, y NT4 presentan mayor variación respecto a los de CCDC 1274034, como es de esperar debido a sus patrones de difracción que también difieren del de este.

NT2 (Figura 6 c y d) cuenta con una morfología de barras lisas y uniformemente dispersas sin escala uniforme, pero también están presentes escamas y no se observan aglomerados de partículas irregulares.

Los porcentajes atómicos elementales medidos en tres sitios fueron similares, indicando una distribución uniforme de los elementos; sin embargo, se observa una mayor presencia de Na que de Ni. Este metal proviene del NaOH utilizado para ajustar el pH, y no se observa su presencia en ningún otro MOF NT debido a que NT2 es el único material sintetizado con mayor proporción de BTC respecto a Ni, lo cual permite la reacción del BTC en exceso con Na.

NT3 (Figura 6 e y f) también cuenta con una morfología de barras, pero estas son más pequeñas y uniformes que en NT1 y NT2. Se obtuvieron porcentajes atómicos elementales diferentes para los tres sitios donde se midió el espectro EDS; esto indica que la relación molar metal-ligando 3:2 da lugar a una distribución no uniforme de Ni a lo largo del material.

Mientras tanto, en NT4 (Figura 6 g y h) no se observa una morfología de barras a diferencia de los demás MOFs NT, y están presentes partículas irregulares y aglomerados de tamaños variados. Estas distintas morfologías no se encuentran uniformemente distribuidas.

Esto sugiere que el incremento del tiempo de agitación a 24 h lleva a la pérdida de la morfología de barras, lo cual va de acuerdo con el deterioro de la cristalinidad observado mediante DRX.

Similarmente, se tiene variación considerable en los porcentajes atómicos elementales obtenidos de los 3 sitios medidos. Indicando que mayor tiempo de reacción no da lugar a una distribución uniforme del Ni.

Los resultados de SEM y EDS, entonces, indican que, entre las condiciones de síntesis utilizadas, las de NT1 son las únicas que permiten obtener el MOF con una distribución elemental uniforme y sin la presencia de Na.

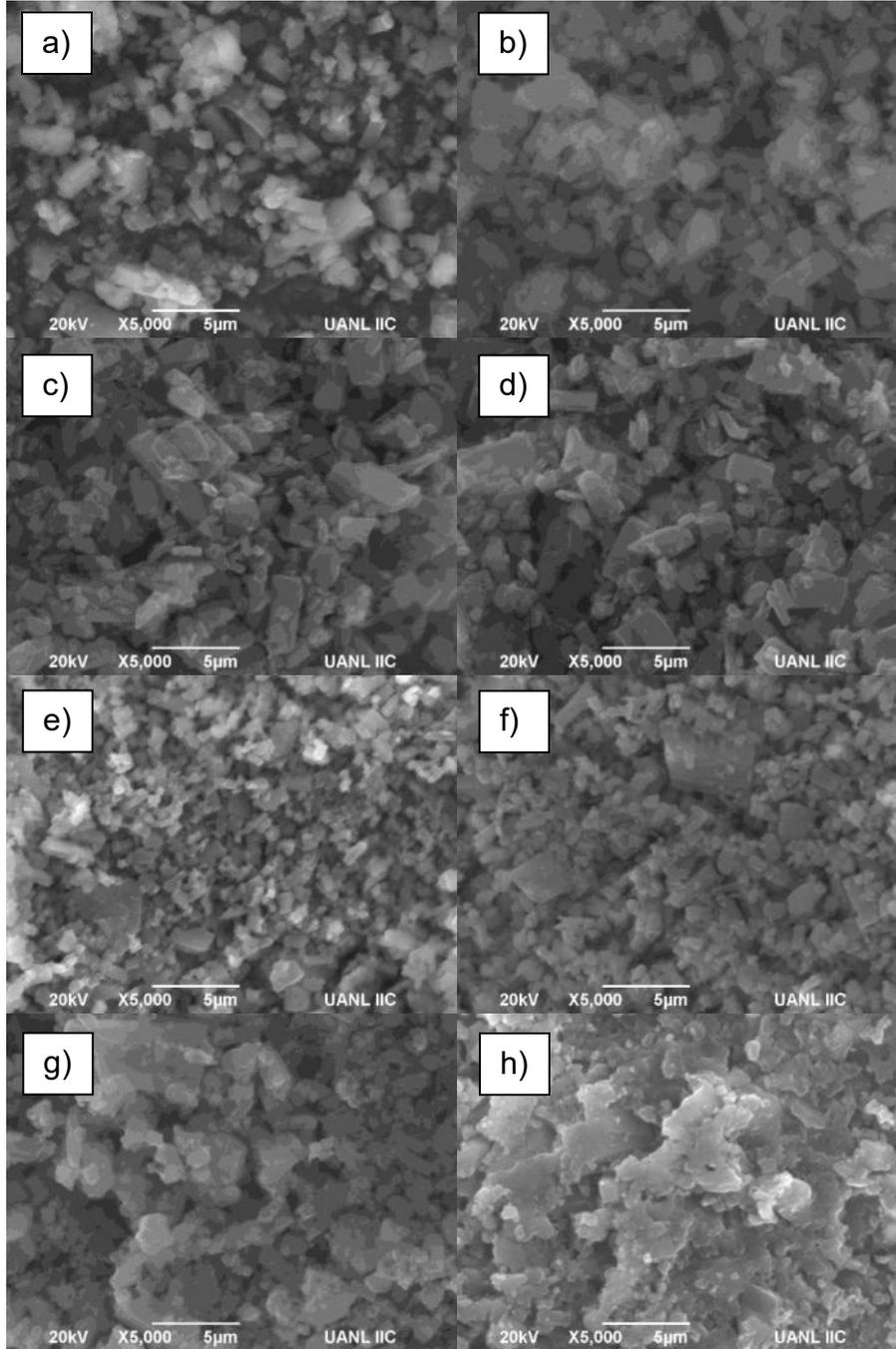


Figura 6. Micrografías de MOFs NT1 (a y b) NT2 (c y d) NT3 (e y f) NT4 (g y h).

	NT1	NT2	NT3			NT4			CCDC 1274034
%C	45.1	53.54	46.03	48.64	47.73	45.67	44.39	46.47	40
%O	48.54	41.82	48.78	43.41	47.37	51.85	54.05	47.66	53.33
%Ni	6.35	1.99	5.19	7.94	4.9	2.48	1.56	5.87	6.66
%Na	-	2.65	-	-	-	-	-	-	-

*Tabla 6. Porcentajes atómicos elementales mediante EDS de MOFs NT y porcentaje calculado para CCDC 1274034 sin hidrógenos*

#### 4.2.4- Fisisorción de N<sub>2</sub>

Se midió el área superficial de NT1 y NT4 mediante fisisorción BET (Figura 7). Ambos isothermas son del tipo II, correspondiente a un material no poroso o macroporoso con una alta energía de adsorción, mientras que su histéresis es tipo H3, indicando poros con forma de rendijas.

Sus áreas superficiales, volúmenes de poro, y diámetros promedio de poro se encuentran en la Tabla 7, donde se puede ver como el incremento del tiempo de agitación de 15 min (NT1) a 24 h (NT4) resulta en un incremento cercano al doble para el área superficial y volumen de poro promedio del material, mientras que el diámetro de poro disminuye.

Como se vio en los resultados de DRX, NT4 cuenta con una fase amorfa, la cual podría ser la responsable de este incremento en área superficial y volumen de poro.

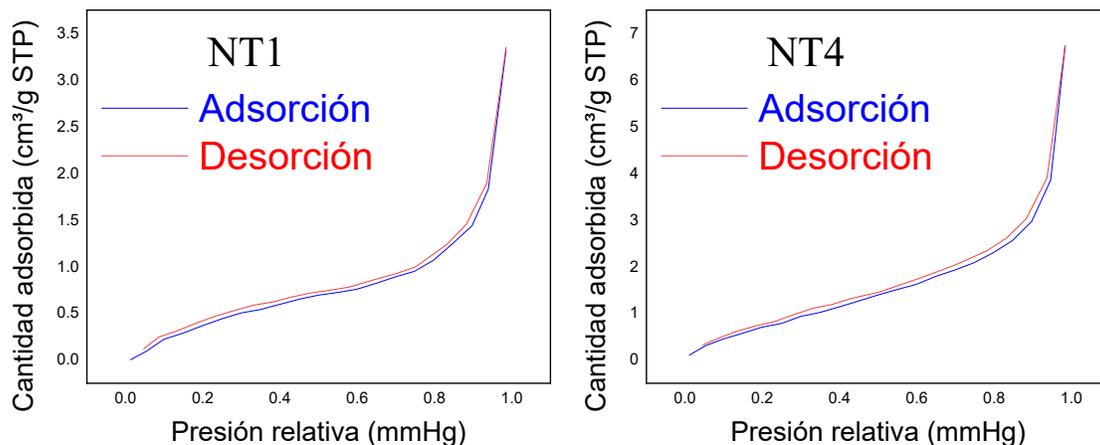


Figura 7. Isothermas de fisisorción de  $N_2$  de MOFs NT

#### 4.2.5- Comparación con la literatura

Comparando los MOFs NT con resultados reportados en la literatura para síntesis de este MOF ( $Ni_3BTC_2 \cdot 12H_2O$  monoclinico con grupo espacial C 2), podemos observar que en los trabajos de Zhang *et al.*(105) y Cao *et al.*(60), donde se sintetizó el material por mecanosíntesis y un método electroquímico respectivamente, se obtuvieron mayores áreas superficiales (10.08 y 22.8  $m^2/g$  respectivamente).

Asimismo, las morfologías obtenidas eran respectivamente de barras y agujas en arreglo de flor, en ambos casos claramente definidas y sin la presencia de partículas o aglomerados amorfos. Similarmente, sus patrones de difracción cuentan con señales anchas e intensas.

Claramente, estos métodos tienen la ventaja, sobre el aquí empleado, de dar lugar a materiales con una mayor cristalinidad así como una morfología uniforme, las cuales son responsables de las mayores áreas superficiales que presentan.

Sin embargo, la menor calidad de los materiales aquí obtenidos no es inherente al método de mezclado directo, si no a los detalles específicos de su aplicación, como lo ilustran los trabajos de Ma *et al.*(71) y Sel *et al.*(70), donde se sintetiza este MOF por métodos de mezclado directo con condiciones muy similares (Tabla 7).

La principal diferencia entre estos métodos es el reactivo del cual se obtuvo el Ni, siendo una sal de cloruro en el trabajo de Sel *et al.* y una de sulfato en el de Ma *et al.*, mientras que el pH, tiempo de agitación, y revoluciones por minuto (RPM) fueron muy parecidas.

A pesar de estas similitudes, las áreas superficiales, volúmenes de poro, y diámetros de poro fueron drásticamente diferentes, en particular el área superficial que para Ma *et al.* fue más de 300 veces mayor.

Incluso el material aquí sintetizado en 15 min a partir de una sal de nitrato (NT1) presentó mayor área superficial que el de Sel *et al.* sintetizado en 12 h.

Esta comparación indica que el reactivo utilizado como fuente de Ni juega un rol muy importante sobre las propiedades del MOF resultante, y entonces es de interés para futuras investigaciones con este método la experimentación con otros reactivos de Ni, en particular  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Adicionalmente, el MOF de Ma *et al.* presentó un patrón de difracción con señales anchas, pero una morfología de agujas claramente definidas de 0.5 micras de diámetro y 5 micras de longitud, sin partículas amorfas ni aglomerados.

En cambio, el MOF de Sel *et al.* demostró un difractograma con señales angostas, pero su morfología era de partículas más grandes, siendo estas barras de tamaños variados, con anchuras desde menos de 1 micra hasta ~3 micras, y longitudes de 1 a 5 micras.

Esto sugiere que la morfología juega un rol más importante que una alta cristalinidad sobre el área superficial y entonces el control de esta es también de interés para futuros proyectos.

Material (referencia)	Área superficial específica BET (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro promedio de poro BJH (nm)	Fuente de Ni (reactivo utilizado)	RPM	Tiempo de agitación	pH
NT1 (este trabajo)	2.5236	0.005187	12.2821	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	500	15 min	4
NT4 (este trabajo)	4.1550	0.010424	10.5928	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	500	24 h	4
TMA-Ni (Sel et al. (70))	0.91	0.0044	14.04	NiCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	1000	12 h	7
TMA-Ni MOF (Ma et al. (71))	346.22	0.1736	7.40	NiSO <sub>4</sub> •6H <sub>2</sub> O	1200	10 h	7

Tabla 7. Resultados de fisisorción y parámetros de síntesis de MOFs NT sintetizados a condiciones ambientales

## **4.3- Experimentos MT**

### **4.3.1- Espectroscopía FTIR**

Los espectros FTIR de los experimentos MT se encuentran en la Figura 8. El recuadro punteado delinea un rango de 1350 a 1650  $\text{cm}^{-1}$ , en el cual se esperan encontrar las 4 señales del grupo O-C-O.

Se puede ver como para MT1 y MT2 no se aprecian de forma clara estas señales, y se ve la presencia de señales correspondientes al BTC, las cuales se encuentran marcadas con un rombo y son: O-H  $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ , C-O  $\sim 1210 \text{ cm}^{-1}$ , y C=O  $\sim 1730 \text{ cm}^{-1}$ .

Esto es consecuencia del bajo pH al que se llevaron a cabo las síntesis de MT1 y MT2 (5 y 6 respectivamente), ya que es demasiado bajo para provocar la suficiente disociación del ácido para que este reaccione con Mg, por lo cual se observan aún las señales del BTC y no las señales O-C-O del MOF.

Para los MOFs MT3 – MT11, en cambio, se observan claramente definidas las cuatro señales O-C-O y no se observan señales del ácido gracias a los pH más altos usados para sus síntesis (desde 9 hasta 11).

Adicionalmente, para MT9, MT10, y MT11 se utilizaron bases distintas a NaOH para ajustar el pH a 10. En el caso del experimento MT9 ( $\text{NH}_4\text{OH}$  2.95%) no se obtuvo producto alguno, pero para MT10 ( $\text{NH}_4\text{OH}$  29.5%) y MT11 ( $\text{KOH}$  1 M) si, los cuales presentaron las señales del grupo O-C-O en sus espectros FTIR.

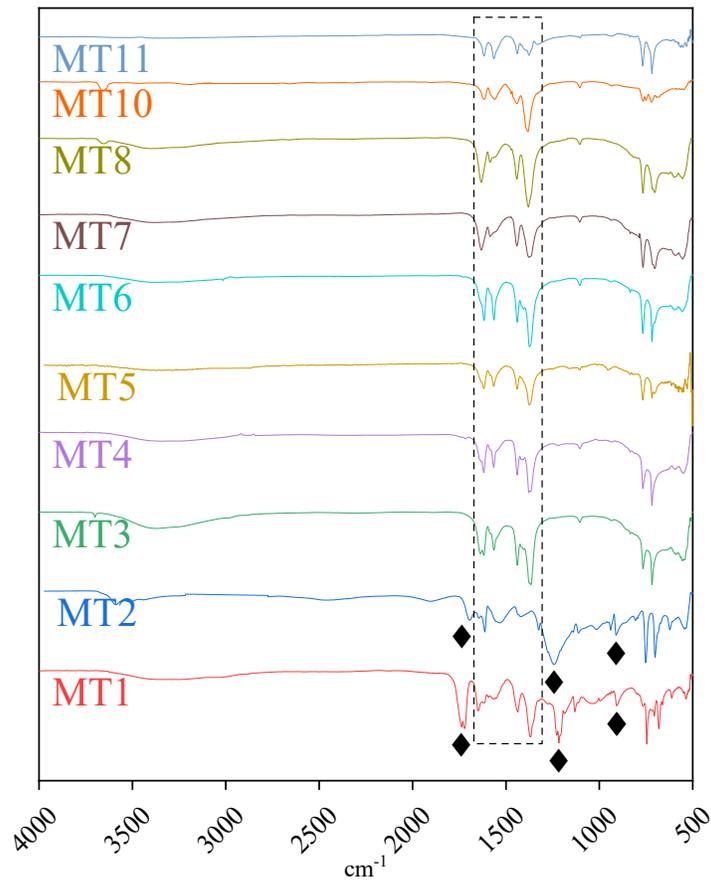


Figura 8. Espectros FTIR de experimentos MT

#### 4.3.2- Difracción de Rayos-X

Los difractogramas de los experimentos MT se encuentran en la Figura 9, siendo comparados con el patrón simulado para el MOF  $[\text{Mg}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]$ , conocido como NICS-4. Los patrones de difracción de MT1 y MT10 presentan una alta similitud a NICS-4, mientras que el de MT11 es completamente distinto, y los demás se asemejan un poco a la simulación pero con las señales corridas hacia valores cercanos de  $2\theta$  y con señales adicionales no presentes en la simulación de NICS-4.

MT1 fue sintetizado a pH 5 utilizando NaOH para ajustar el pH, mientras que para MT2 – MT8 se utilizó también NaOH pero se llevó la mezcla a pH's desde 6 hasta 11. Mientras tanto, para MT10 se ajustó el pH a 10 con KOH.

En la tabla periódica, Na se encuentra al lado de Mg, indicando que cuentan con radios iónicos similares. Debido a esto, el ion  $\text{Na}^+$  es capaz de interferir con la formación de NICS-4, incorporándose junto con el Mg en la estructura del MOF, lo cual da lugar a estrés en la estructura cristalina y posiblemente a la formación de fases nuevas, por lo cual los patrones de MT2 – MT8 presentan corrimiento en sus señales y señales adicionales respecto a NICS-4.

Para MT1 no se observa esto ya que, al utilizar un pH de 5 para su síntesis, cuenta con menor concentración de  $\text{Na}^+$  que el resto, la cual no es suficiente para interferir con la formación del material. Con MT10, en cambio, se utiliza KOH, donde el ion  $\text{K}^+$  no es capaz de interferir con la formación del MOF ya que cuenta con un radio iónico mucho mayor a  $\text{Na}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$ .

MT9 y MT11 fueron experimentos similares, donde para ambos se alcanzó un pH de 10 utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$ , el cual fue de concentración 2.95% para MT9 y 29.5% para MT11. No se obtuvo producto de MT9 posiblemente debido al mayor volumen de la solución, ya que al usar una concentración de la base de 2.95% se requiere agregar un volumen mayor de esta para alcanzar pH 10, lo cual da lugar a una menor concentración de los reactivos en la mezcla. Esto tiene un efecto sobre el equilibrio y puede disminuir en gran medida la formación del producto.

En contraste, para MT11 si se obtuvo un sólido ya que fue requerido un menor volumen de base para alcanzar el pH de 10; sin embargo, este fue identificado como  $Mg(OH)_2$  debido a su patrón de difracción. Ya que otros experimentos MT realizados a pH 10 no dan lugar a este hidróxido, se sospecha que la presencia de  $NH_4^+$  promueve la reacción entre  $Mg$  y  $OH^-$  en lugar de aquella entre  $Mg$  y  $BTC$ .

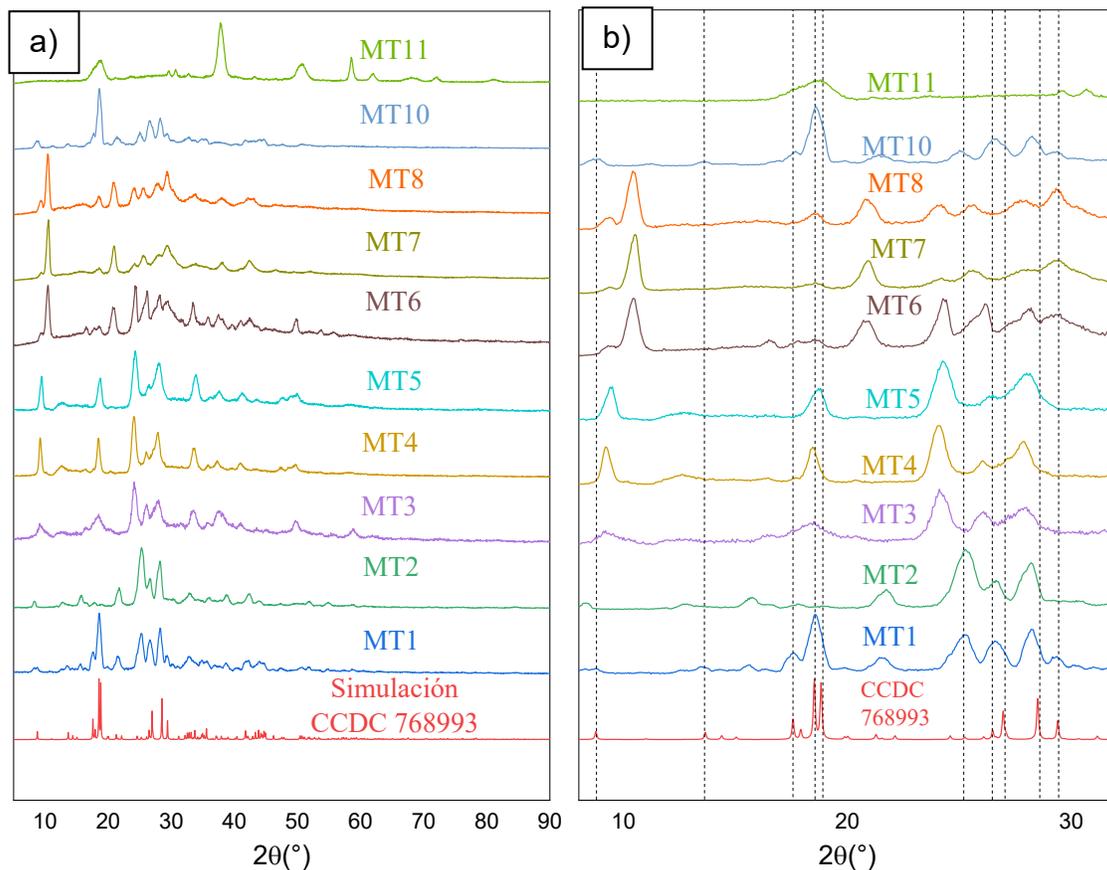


Figura 9. Difractogramas de experimentos MT a) Completos b) Acercamiento

### 4.3.3- Análisis mediante SEM y EDS

Los experimentos MT fueron analizados mediante SEM (Figura 10) así como mediante EDS medido en tres puntos distintos de las muestras. Los porcentajes

atómicos elementales se encuentran en la Tabla 8, donde se presenta un promedio de los 3 puntos medidos cuando los valores eran muy similares entre sí.

Todos los materiales MT cuentan con morfología de aglomerados con formas irregulares, y mediante EDS se observó la presencia de Na en todos los materiales medidos donde se usó NaOH como base.

El aumentar el tiempo de agitación de 15 min (MT4) a 24 h (MT8) resultó en una disminución del porcentaje atómico elemental del sodio, mientras que cambiar la relación molar Mg-BTC de 1:1 (MT4) a 2:3 (MT6) dio lugar a un incremento en el porcentaje atómico elemental de sodio debido a la presencia de un exceso de BTC respecto a Mg, lo cual permite en mayor medida la reacción de BTC y Na.

Similarmente, utilizar una relación molar Mg-BTC de 3:2 (MT7) provoca una disminución del contenido de Na del material debido a un exceso de Mg respecto a BTC.

Al utilizar KOH como base (MT10), se observa la presencia de K en el material, indicando que este se puede también incorporar al MOF como Na; sin embargo, el difractograma de MT10 demuestra que, a pesar de la presencia de K, se mantiene la estructura cristalina del MOF, mientras que la presencia de Na la altera. También se observa, en uno de los 3 puntos medidos, una ligera señal de S; esta podría provenir de una impureza en el reactivo KOH utilizado, ya que, durante el desarrollo del proyecto, jamás se manejó algún compuesto con S con el material de laboratorio utilizado.

Los resultados obtenidos sugieren que un mayor tiempo de agitación y mayor proporción de Mg respecto a BTC provocan menor incorporación de otros metales como Na en el MOF, y que, a diferencia de Na, la concentración de K presente en el MOF no altera su estructura cristalina.

Además, a partir de un pH de 9 ya no se observan señales para BTC en el espectro FTIR, debido a lo que este pH es suficiente para la formación del MOF y, adicionalmente, es razonable esperar que de lugar a menor incorporación del metal de la base (ya sea  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$ ) en el material debido a menor concentración de este.

En base a esto, para futuros proyectos sería de interés realizar experimentos con estos parámetros, en particular uno con relación molar Mg-BTC 3:2, 24 h de agitación, y con pH de 9 ajustado con KOH. Asimismo, es de interés experimentar con otras bases.

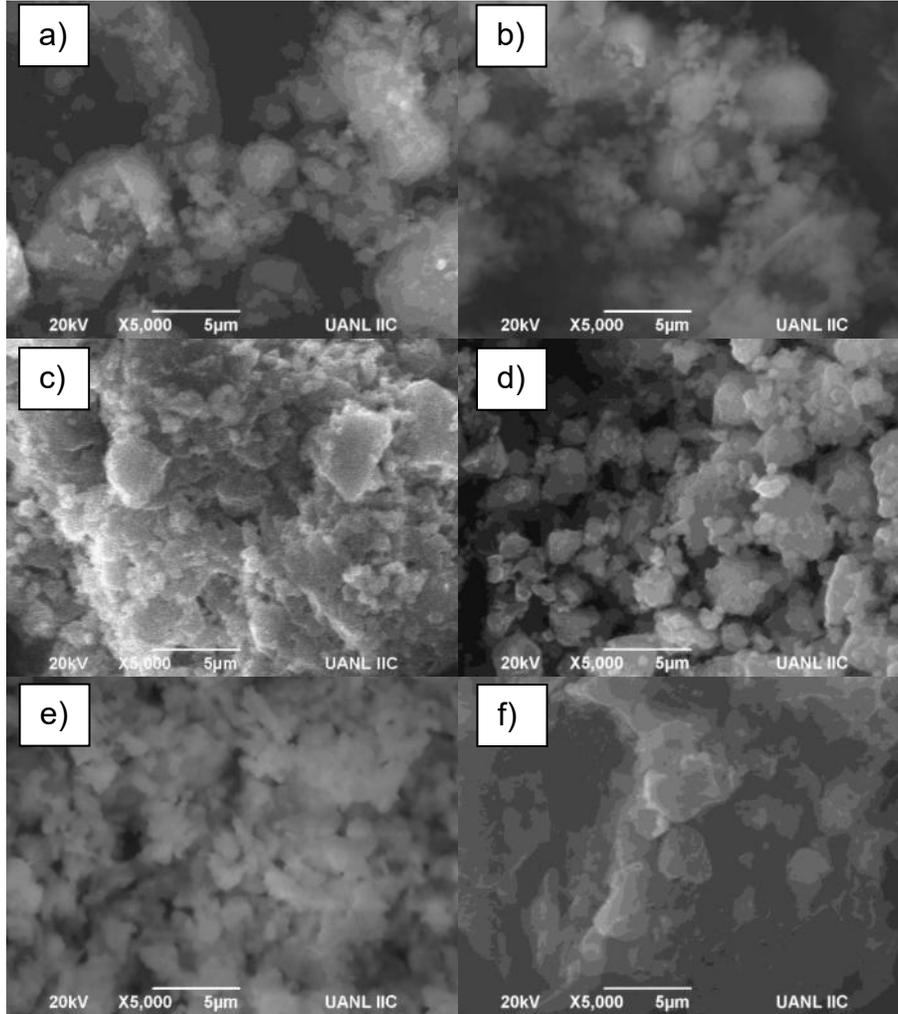


Figura 10. Micrografías de experimentos MT4 (a) MT6 (b) MT7 (c) MT8 (d) MT10 (e) MT11 (f)

	<b>MT4</b>	<b>MT6</b>	<b>MT7</b>	<b>MT8</b>	<b>MT10</b>	<b>MT11</b>	<b>NICS-4</b>
<b>%C</b>	47.05	46.03 46.72 48.96	48.96 48.68 47.99	46.84	30.63 13.56 28.89	48.95	40
<b>%O</b>	42.47	41.68 41.14 40.17	40.01 41.3 42.77	43.19	52.33 59.39 52.61	45.64	53.33
<b>%Mg</b>	6.17	4.55 5.92 4.39	8.4 7.57 7.18	7.41	14.48 22.28 16.37	5.4	6.67
<b>%Na</b>	4.3	8.24 6.9 8.72	2.63 2.45 2.05	2.54	- - -	-	-
<b>%K</b>	-	- - -	- - -	-	2.56 3.87 2.13	-	-
<b>%S</b>	-	- - -	- - -	-	- 0.9 -	-	-

Tabla 8. Porcentajes atómicos elementales mediante EDS de experimentos MT y porcentaje calculado para NICS-4 sin hidrógenos

#### 4.3.4- Fisisorción de N<sub>2</sub>

Se midió el área superficial de MT4, MT6, MT7, MT8, y MT10 mediante fisisorción de nitrógeno (Figura 7). Todos los isothermas son tipo II, correspondiente a materiales no porosos o macroporosos con una alta energía de adsorción. Todos también presentan histéresis tipo H3, lo cual ocurre cuando los poros tienen una forma similar a rendijas. Sus áreas superficiales, volúmenes de poro, y diámetros promedio de poro BJH se encuentran en la Tabla 9.

El incremento del tiempo de agitación de 15 min (MT4) a 24 h (MT8) da lugar a una disminución de área superficial, volumen de poro, y diámetro promedio de poro. Dado que no hay un cambio significativo entre las morfologías de estos dos materiales, se atribuyen estos cambios a una alteración de la estructura cristalina, lo cual se observa en sus difractogramas.

Los productos sintetizados con relaciones molares Mg-BTC de 2:3 (MT6) y 3:2 (MT7) tienen también menores áreas superficiales, volúmenes de poro, y diámetros promedio de poro que MT4 (1:1) debido a un cambio en la estructura cristalina aparente en los difractogramas.

Mientras tanto, MT10 cuenta con un diámetro promedio de poro mucho menor al resto de los materiales MT analizados, lo cual también se debe a una distinta estructura cristalina ya que es el único cuyo patrón de difracción de rayos X concuerda con el de NICS-4.

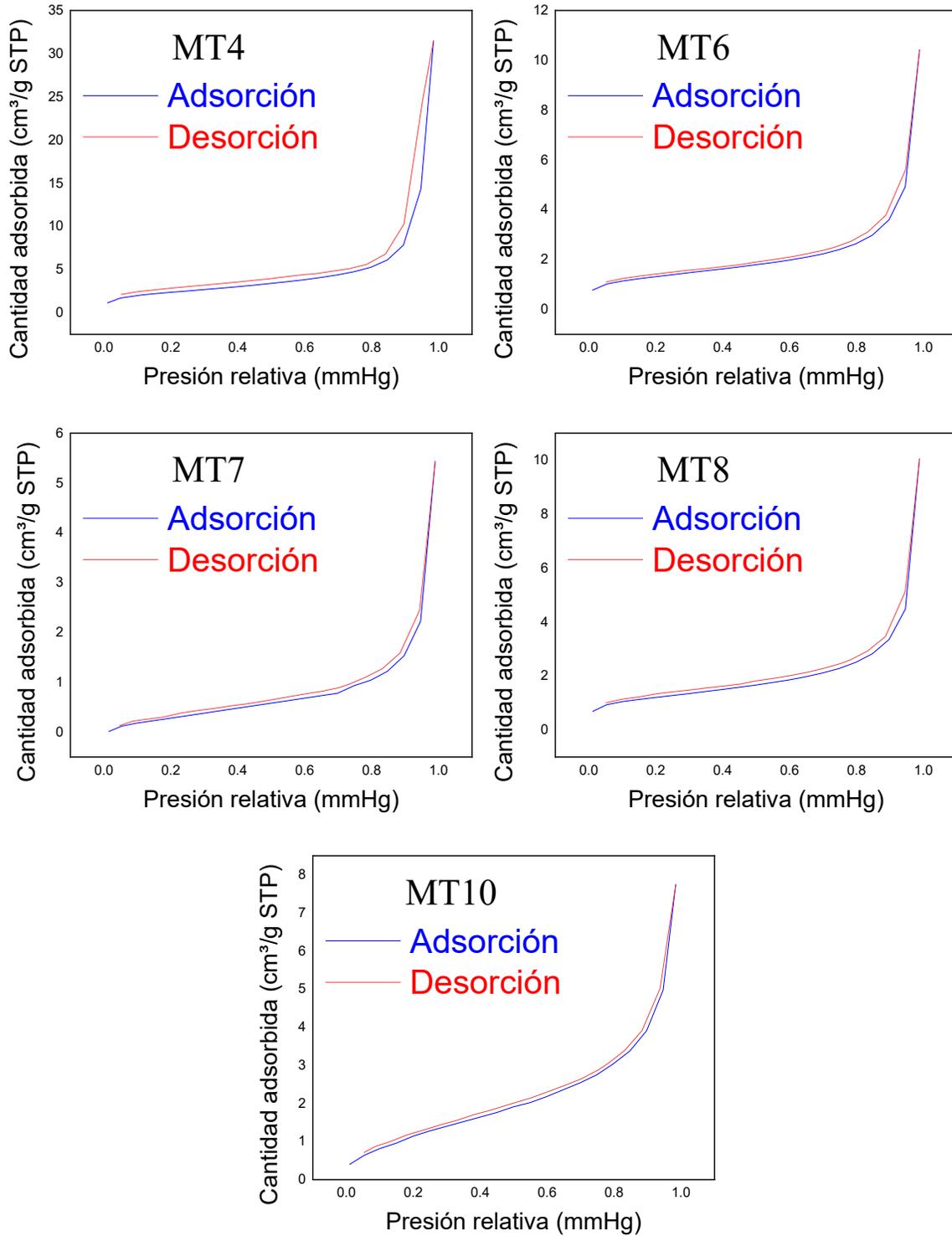


Figura 11. Isothermas de fisorción de  $N_2$  de experimentos MT

Material	Área superficial específica BET (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro promedio de poro BJH (nm)
MT4	8.3307	0.048787	22.0403
MT6	4.5739	0.016129	17.6426
MT7	1.8327	0.008415	18.8415
MT8	4.1763	0.0155	16.5192
MT10	5.4239	0.011991	9.8242

Tabla 9. Resultados de fisisorción de experimentos MT

#### 4.3.5- Comparación con la literatura

En los trabajos de Lestari *et al.* (103,111), y Li *et al.* (84) se lleva a cabo la síntesis de NICS-4 mediante métodos solvotermales y electroquímicos, en donde no es necesario el ajuste del pH, lo cual representa una ventaja sobre el método aquí empleado ya que se evita la adición de bases con cationes que interfieran con la formación del MOF.

Los difractogramas que presentan para este MOF en estos trabajos son muy similares en cuanto a la anchura de las señales así como la línea base a los aquí obtenidos para MT1 y MT10 (que concuerdan con el patrón de NICS-4), indicando que no hay una gran diferencia en cuanto a las estructuras cristalinas obtenidas mediante sus métodos y el aquí utilizado.

Las morfologías, sin embargo, son diferentes en estos trabajos; Lestari *et al.* obtuvieron una morfología de agujas en arreglo de flor mediante un método

solvotermal, y una de barras también en arreglo de flor mediante un método electroquímico, mientras que Li *et al.* obtuvieron una morfología de partículas porosas grandes de diámetro mayor a 5  $\mu\text{m}$ .

Tan solo Li *et al.* presentan un isoterma de sorción de  $\text{N}_2$  para este MOF, donde, a pesar de que no incluyen los valores de área superficial y volumen de poro, se alcanza un volumen adsorbido de  $\text{N}_2$  cercano a  $180 \text{ cm}^3/\text{g STP}$ , mientras que MT10 llega hasta un poco por debajo de  $8 \text{ cm}^3/\text{g STP}$ .

Esto sugiere que el MOF NICS-4 sintetizado por Li *et al.* cuenta con una mucho mayor área superficial que MT10, lo cual, debido a la similitud entre sus difractogramas, es debido a la diferencia en las morfologías, donde las partículas porosas del MOF de Li *et al.* le confieren esta superior capacidad de adsorción.

Entonces, el método de mezclado directo aquí utilizado presenta varias desventajas para la síntesis de NICS-4 respecto a métodos reportados en la literatura, principalmente la necesidad de una base para ajustar el pH la cual interfiere con la formación del MOF.

## **4.4- Experimentos ND**

### **4.4.1- Espectroscopía FTIR**

Los espectros FTIR de los materiales ND se encuentran en la Figura 12, donde el recuadro punteado delimita el rango de  $1350$  a  $1650 \text{ cm}^{-1}$ , en el cual se observan las señales del grupo O-C-O para todos los productos debido a que fueron

realizados a pH de 9 o mayor, lo cual permite la disociación del BTC y la formación del grupo O-C-O.

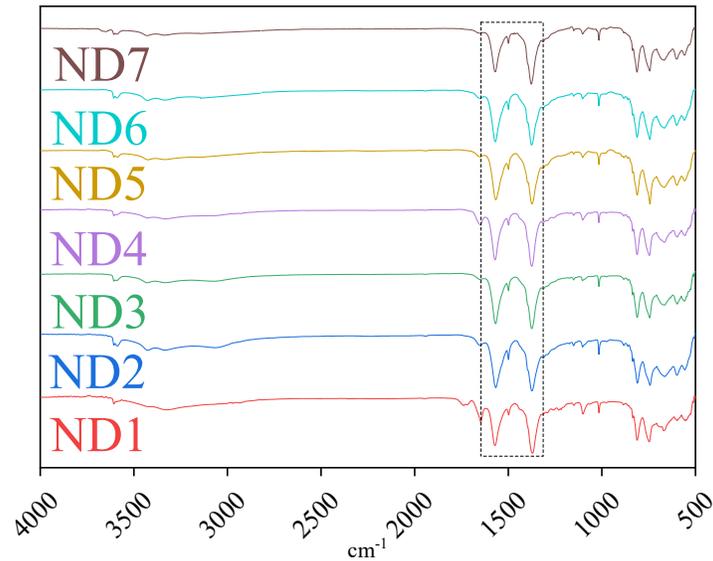


Figura 12. Espectros FTIR de experimentos ND

#### 4.4.2- Difracción de Rayos-X

Los patrones de difracción de los experimentos ND se encuentran en la Figura 13, donde se están comparando con el patrón simulado del MOF con la fórmula química  $[\text{Ni}_3(\text{BDC})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{16}\text{Ni}_3$ ) perteneciente al sistema cristalino triclinico con el grupo espacial P -1.

Todos los ND concuerdan o son muy similares al patrón simulado, pero para ND1 (pH 9) y ND4 (pH 12) no se observan las señales debidas a (0,1,0) y (1,-1,0), mientras que para el resto de los MOFs (sintetizados a pH 10 u 11) se encuentran corridas hacia la izquierda. Esto sugiere que un pH de 10 – 11 es mejor para la

formación de la estructura cristalina del MOF, pero aun así esta cuenta con cierto estrés.

A excepción de ND2, todos presentan una línea base elevada, posiblemente debido a la presencia de una fase amorfa. Esto significa que utilizar una relación molar Ni-BDC 2:3 (ND5) o 3:2 (ND6) en lugar de 1:1 (ND2) da lugar a la formación de esta fase; similarmente, el incremento del tiempo de agitación de 15 min (ND2) a 24 h (ND7) también da lugar a esta fase debido al deterioro de la estructura cristalina por un largo tiempo de agitación.

De esta forma, los resultados de difracción de rayos X indican que las mejores condiciones de síntesis para obtener un producto cristalino son las de ND2, siendo estas pH = 10, relación molar Ni-BDC 1:1, y 15 min de agitación.

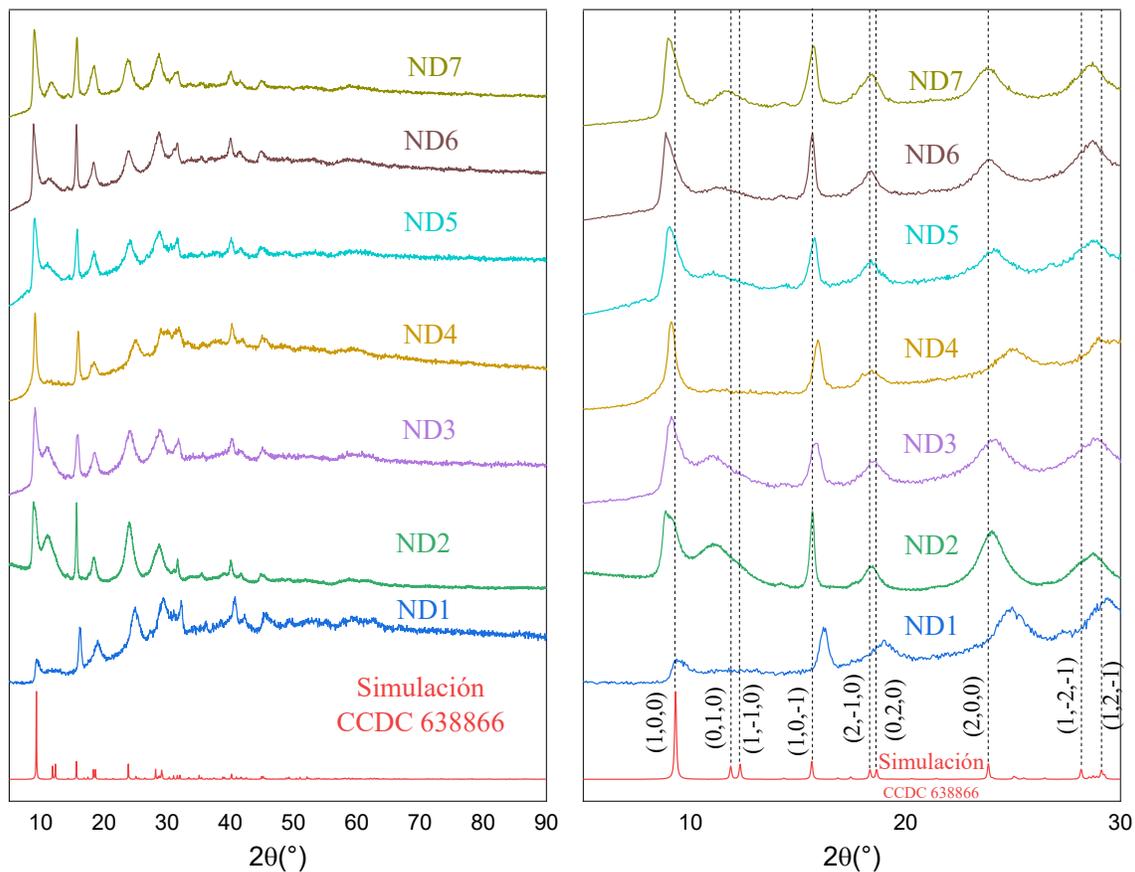


Figura 13. Difractogramas de experimentos ND

#### 4.4.3- Análisis mediante SEM y EDS

Los MOFs ND fueron analizados mediante SEM (Figura 14) así como mediante EDS medido en tres puntos distintos de las muestras. Los porcentajes atómicos elementales obtenidos mediante EDS se encuentran en la Tabla 10.

Los MOFs ND2, ND5, y ND6 cuentan con una morfología de aglomerados con formas irregulares. Mientras tanto, ND7 (24 h) cuenta con aglomerados irregulares así como láminas, lo cual indica que un incremento del tiempo de agitación de 15

min (ND2) da lugar a su formación. Similarmente, ND7 presenta un mayor contenido de Ni debido al mayor tiempo de agitación.

El cambio de la relación molar Ni-BDC de 1:1 (ND2) a 2:3 (ND5) y 3:2 (ND6) también produce materiales con un mayor contenido de Ni, pero en el caso de ND5 también se incorpora Na debido a un exceso de BDC respecto a Ni.

Aun así, ninguno de los materiales cuenta con una distribución elemental uniforme, y todos tienen menor contenido de Ni que lo esperado según el porcentaje elemental teórico calculado para este MOF.

De esta forma, es de interés realizar un experimento donde se utilice una relación molar Ni-BDC 3:2, 24 h de agitación, y pH 10 con el fin de incrementar el contenido de Ni del material mientras se evita la incorporación de Na.

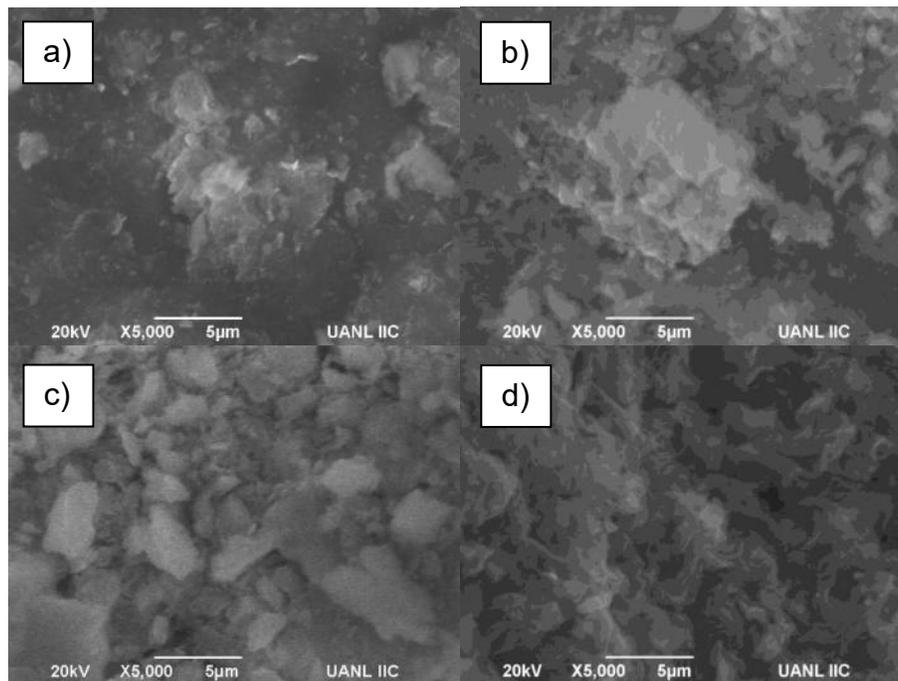


Figura 14. Micrografías de MOFs ND2 (a) ND5 (b) ND6 (c) ND7 (d)

	<b>ND2</b>	<b>ND5</b>	<b>ND6</b>	<b>ND7</b>	<b>CCDC 638866</b>
<b>%C</b>	46.77 46.97 47.83	56.37 49.67 50.59	50.32 51.46 48.36	48.75 52.9 50.88	45.71
<b>%O</b>	50.73 52.21 47.99	26.1 45.24 41	41.68 40.27 45.8	46.61 39.24 44.45	45.71
<b>%Ni</b>	2.5 0.82 4.19	17.53 2.56 7.37	8 8.27 5.85	4.64 7.8 4.67	8.57
<b>%Na</b>	- - -	- 2.52 1.04	- - -	- - -	-

Tabla 10. Porcentajes atómicos elementales mediante EDS de MOFs ND y porcentaje calculado para CCDC 638866 sin hidrógenos

#### 4.4.4- Fisisorción de N<sub>2</sub>

Los MOFs ND2, ND5, ND6, y ND7 fueron analizados mediante fisisorción de nitrógeno (Figura 15) y sus áreas superficiales, volúmenes de poro, y diámetros de poro promedio BJH se encuentran en la Tabla 11.

Todos sus isotermas son de tipo II y con histéresis tipo H3, correspondiente a materiales no porosos o macroporosos con una alta energía de adsorción y con poros con formas similares a rendijas.

Un incremento del tiempo de agitación de 15 min (ND2) a 24 h (ND7) resulta en una mayor área superficial y volumen de poro debido a la formación de las láminas observadas mediante SEM.

En contraste, cambiar la relación molar Ni-BDC de 1:1 (ND2) a 2:3 (ND5) y 3:2 (ND6) resulta en una disminución del área superficial y volumen de poro. Dado que las morfologías entre estos 3 MOFs son similares, esta disminución puede ser debida a la formación de una fase amorfa en ND5 y ND6, la cual se observó como una línea base elevada en sus patrones de difracción.

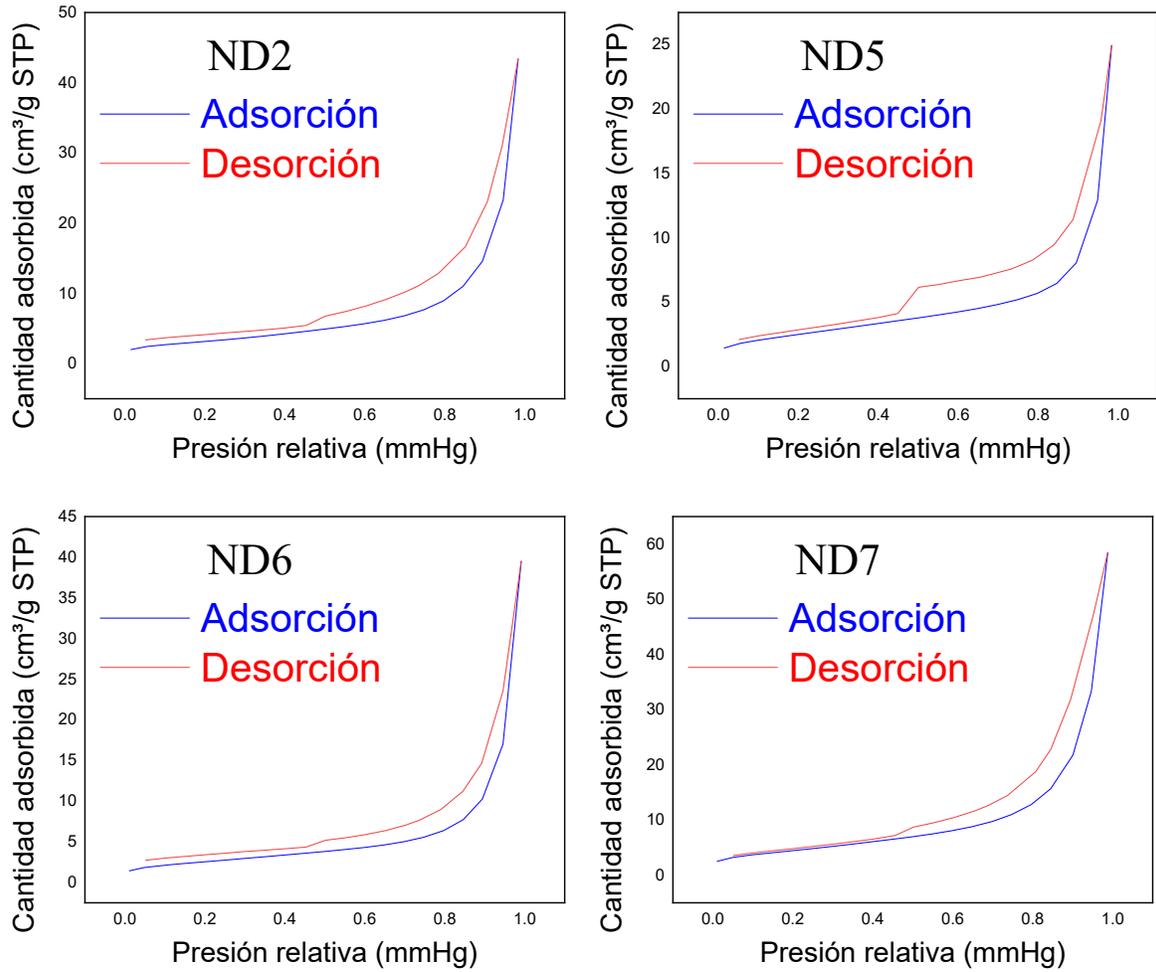


Figura 15. Isothermas de fisisorción de  $N_2$  de MOFs ND

<b>Material</b>	<b>Área superficial específica BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volumen de poro (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Diámetro promedio de poro BJH (nm)</b>
ND2	11.3389	0.067191	14.3062
ND5	9.2077	0.038618	11.6929
ND6	9.2646	0.060486	18.9134
ND7	16.4117	0.0901	14.25

Tabla 11. Resultados de fisisorción de MOFs ND

#### 4.4.5- Comparación con la literatura

En los trabajos de Yan *et al.* (12), Sun *et al.* (79), y Jiao *et al.* (80) se sintetiza este mismo MOF mediante métodos solvotermales, donde se obtienen morfologías claramente definidas y diferentes.

Yan *et al.* obtuvieron una morfología de barras con un área superficial de 99.53 m<sup>2</sup>/g, mientras que Sun *et al.* obtuvieron flores aglomeradas en cilindros con área superficial de 27.8 m<sup>2</sup>/g, y para Jiao *et al.* fueron nanohojas con 295.7 m<sup>2</sup>/g de área superficial.

Estos materiales tienen mayores áreas superficiales a los aquí presentados, las cuales son debidas a las morfologías que poseen, lo cual representa una ventaja de estos métodos sobre el aquí utilizado.

## 4.5- Experimentos MD

### 4.5.1- Espectroscopía FTIR

La Figura 16 muestra los espectros FTIR de los materiales MD, donde el recuadro punteado delinea el rango de 1350 a 1650  $\text{cm}^{-1}$  donde se observan las señales del grupo O-C-O para todos los materiales, excepto para MD1, el cual presenta señales correspondientes a BDC marcadas con un círculo, siendo estas: C=O 1675  $\text{cm}^{-1}$ , C-O 1280  $\text{cm}^{-1}$ , O-H 930  $\text{cm}^{-1}$ .

Esto es debido al pH de síntesis de los materiales, ya que para MD1 se utilizó un pH de 6 que no permitió la apropiada disociación del BDC, mientras que los pH's de 9 y superior para el resto de los materiales permitieron la formación del grupo O-C-O.

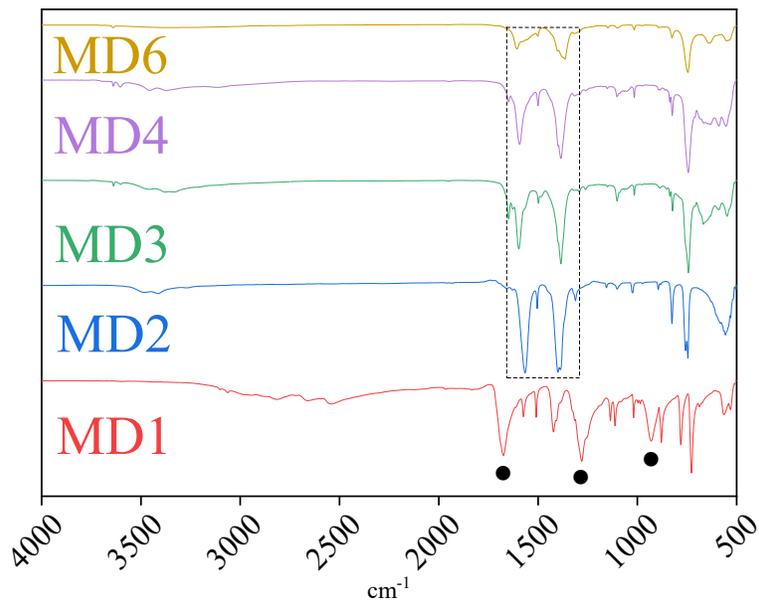


Figura 16. Espectros FTIR de experimentos MD

#### 4.5.2- Difracción de Rayos-X y análisis mediante EDS

Los patrones de difracción de rayos X de los materiales MD se encuentran en la Figura 17, donde el patrón de MD1 corresponde a BDC, de acuerdo a lo observado mediante FTIR.

MD2, MD3, y MD4, sin embargo, no concuerdan con el patrón esperado para el MOF; más bien, cuentan con varias señales que corresponden a la sal  $\text{Na}_2\text{BDC}$  formada a partir del  $\text{NaOH}$  utilizado para ajustar el pH. También cuentan con otras señales no correspondientes a esta sal debidas a la presencia de otras fases.

Del experimento MD5 no se obtuvo producto ya que se utilizó  $\text{NH}_4\text{OH}$  29.5% como base, lo cual sugiere que, bajo las condiciones de síntesis,  $\text{NH}_4^+$  no puede formar una sal con BDC, pero tampoco da lugar a la formación de un MOF Mg-BDC.

Para MD6, en cambio, se utilizó  $\text{KOH}$  como base, y se obtuvo un patrón de difracción similar al de  $\text{Na}_2\text{BDC}$ . Es posible que este producto sea  $\text{K}_2\text{BDC}$ , y que cuente con la misma estructura cristalina que  $\text{Na}_2\text{BDC}$ , lo cual da lugar a la similitud entre sus patrones de difracción. De ser así, MD6 cuenta con señales no presentes para  $\text{Na}_2\text{BDC}$ , lo cual indicaría la existencia de otras fases.

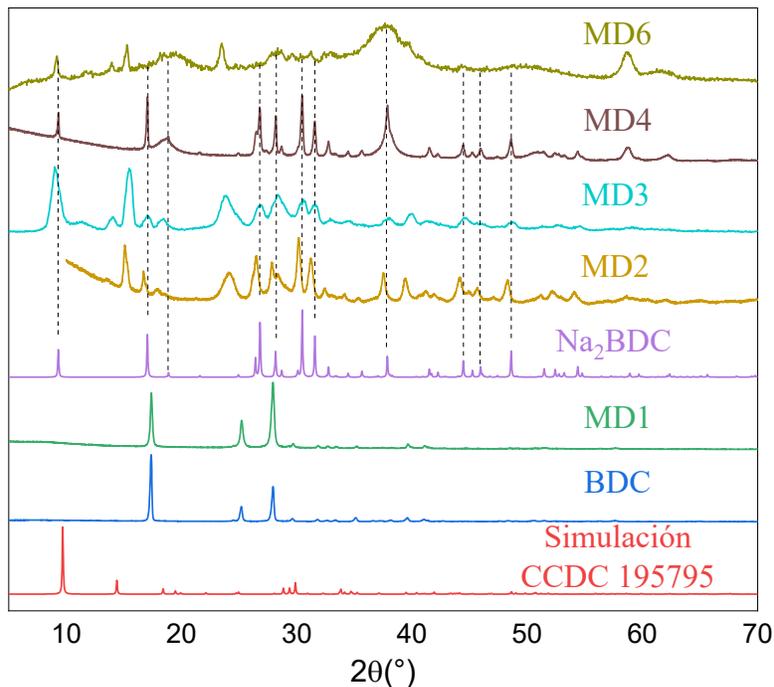


Figura 17. Difractogramas de MOFs MD y BDC

También se puede observar como el patrón de MD4 concuerda mucho mejor con  $\text{Na}_2\text{BDC}$  mientras que MD2 y MD3 en menor medida. Es posible que esto sea causado por un incremento en el pH, donde con un pH de 11 (MD4) se tiene la mayor concentración de  $\text{Na}^+$ , lo cual da lugar a tan solo una fase de  $\text{Na}_2\text{BDC}$ .

En cambio, un pH de 9 (MD2) o 10 (MD3) resulta en la formación de otras fases adicionales a  $\text{Na}_2\text{BDC}$  debido a menor concentración de  $\text{Na}^+$ . Estas otras fases pueden ser correspondientes a compuestos con Mg, ya que incluso MD4 (pH 11) incorpora Mg en su estructura como se puede ver en los resultados de EDS medido en 3 puntos de la muestra (Tabla 12).

	<b>MD4</b>		
<b>%C</b>	39.3	29.21	31.92
<b>%O</b>	44.01	49.1	45.51
<b>%Mg</b>	6.69	15.24	14.67
<b>%Na</b>	9.37	6.44	7.91

*Tabla 12 Porcentajes atómicos elementales mediante EDS de MD4*

En base a esto, existe la posibilidad de que a pH's más bajos se obtenga, en mayor medida, una fase de algún compuesto de Mg; sin embargo, nada indica que, de ser posible, este sea un MOF Mg-BDC.

Entonces, el método utilizado no permite la obtención de un MOF Mg-BDC, y es recomendable, para proyectos futuros, realizar experimentos a pH's más bajos y con otras bases.

## **5- Conclusiones**

Se encontró que, en general, el uso de una relación molar 3:2 del ligando orgánico respecto al metal en lugar de 1:1 permite la incorporación en el material del metal de la base utilizada para ajustar el pH, y incrementa su incorporación en este para materiales donde está presente incluso con una relación molar Ligando-Metal 1:1.

Al comparar los MOFs obtenidos con trabajos donde se reporta su síntesis por otros métodos, tales como solvotermal o mecano-síntesis, es aparente que aquellos materiales cuentan con mayores áreas superficiales y volúmenes de poro, lo cual

es debido a que cuentan con morfologías distintas a las aquí obtenidas. Por ello es importante que futuros proyectos con este método pongan especial importancia en el control de la morfología.

Utilizando una relación molar Ni-BTC 1:1, 15 minutos de agitación, y un pH de 4, se logró obtener el MOF Ni-BTC con la fórmula  $\text{Ni}_3\text{BTC}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  monoclinico con grupo espacial C 2, con distribución elemental uniforme y sin presencia de Na.

El uso de otros tiempos de agitación o relaciones molares de los reactivos llevan a la formación de otras fases, el deterioro de la estructura cristalina, la incorporación de Na en el material, y/o una distribución elemental no uniforme.

Es de interés la experimentación con otros reactivos como fuente de Ni, en particular  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ya que juegan un rol importante sobre la morfología obtenida así como el área superficial y volumen de poro. Este MOF fue el único que se logró obtener sin presencia de BTC a un pH tan bajo como 4 debido a una alta reactividad entre Ni y BTC.

En el caso de los experimentos MT, se logró obtener el MOF NICS-4 con una relación molar Mg-BTC 1:1, pH de 10, 15 min de agitación, y utilizando KOH 1 M como base. Se encontró presencia de K en el MOF obtenido, pero este no causó la formación de una fase distinta.

En contraste, el uso de NaOH siempre daba lugar a la presencia de Na en el producto, y a pH's elevados causaba la formación de otras fases, mientras que con un pH bajo aún se encontraba presente el reactivo BTC.

El uso de  $\text{NH}_4\text{OH}$  29.5% como base impide la formación del MOF, y en su lugar se obtiene  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  como producto. Además, se encontró que un tiempo de agitación de 24 h daba lugar a menor incorporación de Na en el producto, y que a partir de un pH de 9 ya no se encuentra BTC en este.

Entonces, es recomendable que en futuros experimentos se pruebe el uso de una relación molar Mg-BTC 3:2, 24 h de agitación, y pH 9 ajustado con KOH. Asimismo, es de interés experimentar con otras bases.

Adicionalmente, para la síntesis de este MOF mediante métodos tales como solvotermal o mecano-síntesis, no se requiere ajustar el pH, por lo cual estos métodos tienen la ventaja de evitar la presencia de Na o K que se incorporen al material.

A partir de los experimentos ND, se logró obtener el MOF  $[\text{Ni}_3(\text{BDC})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \bullet 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{16}\text{Ni}_3$ ) perteneciente al sistema cristalino triclinico con el grupo espacial P -1 utilizando una relación molar Ni-BDC 1:1, 15 min de agitación, y pH 10; sin embargo, contaba con estrés en su estructura cristalina y con una distribución elemental no uniforme. Además, el porcentaje elemental de Ni era menor al teórico para el MOF.

Ya que se encontró que una relación molar Ni-BDC 3:2 y un tiempo de agitación de 24 h daban lugar a un incremento en el contenido de Ni, un experimento con estos parámetros y un pH de 10 es de interés.

No se logró obtener un MOF Mg-BDC, y el producto de estos experimentos fue  $\text{Na}_2\text{BDC}$ , el cual a pH de 9 y 10 presentaba señales adicionales correspondientes a otra fase no identificada. Experimentación a pHs más bajos, como 7 y 8, así como el uso de otras bases son recomendables de continuarse investigando su síntesis por este método.

Los mayores desafíos para el método de mezclado directo aquí utilizado son las morfologías obtenidas, así como el ajuste del pH sin incorporar otras especies en el producto final. Aun así, es un método prometedor para la rápida y sencilla obtención de MOFs.

## 6- Referencias

1. Li G, Xia L, Dong J, Chen Y, Li Y. Metal-organic frameworks. In: Solid-Phase Extraction. Elsevier; 2019. p. 285–309.
2. Perez E, Karunaweera C, Musselman I, Balkus K, Ferraris J. Origins and Evolution of Inorganic-Based and MOF-Based Mixed-Matrix Membranes for Gas Separations. Processes. 2016 Sep 12;4:32.
3. AbdelSalam H, El-Maghrbi HH, Zahran F, Zaki T. Microwave-assisted production of biodiesel using metal-organic framework  $\text{Mg}_3(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ . Korean J Chem Eng. 2020 Apr;37(4):670–6.
4. Nguyen TD, Nguyen OKT, Tran TV, Nguyen VH, Bach LG, Tran NV, et al. The Synthesis of N-(Pyridin-2-yl)-Benzamides from Aminopyridine and Trans-Beta-Nitrostyrene by  $\text{Fe}_2\text{Ni-BDC}$  Bimetallic Metal–Organic Frameworks. Processes. 2019 Nov 1;7(11):789.
5. Thi QV, Tamboli MS, Thanh Hoai Ta Q, Kolekar GB, Sohn D. A nanostructured MOF/reduced graphene oxide hybrid for enhanced photocatalytic efficiency under solar light. Materials Science and Engineering: B. 2020 Nov;261:114678.

6. Helal A, Fettouhi M, Arafat MdE, Khan MY, Sanhoob MA. Nickel based metal-organic framework as catalyst for chemical fixation of CO<sub>2</sub> in oxazolidinone synthesis. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. 2021 Aug;50:101603.
7. Ngan Tran TK, Ho HL, Nguyen HV, Tran BT, Nguyen TT, Thi Bui PQ, et al. Photocatalytic degradation of Rhodamine B in aqueous phase by bimetallic metal-organic framework M/Fe-MOF (M = Co, Cu, and Mg). *Open Chemistry*. 2022 Jan 26;20(1):52–60.
8. Zhou S, Zou X, Sun F, Zhang F, Fan S, Zhao H, et al. Challenging fabrication of hollow ceramic fiber supported Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> membrane for hydrogen separation. *J Mater Chem*. 2012;22(20):10322.
9. Adams R, Carson C, Ward J, Tannenbaum R, Koros W. Metal organic framework mixed matrix membranes for gas separations. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010 Jun;131(1–3):13–20.
10. Bagheri A, Taghizadeh M, Behbahani M, Akbar Asgharinezhad A, Salarian M, Dehghani A, et al. Synthesis and characterization of magnetic metal-organic framework (MOF) as a novel sorbent, and its optimization by experimental design methodology for determination of palladium in environmental samples. *Talanta*. 2012 Sep;99:132–9.
11. Zhang W, Yin H, Yu Z, Jia X, Liang J, Li G, et al. Facile Synthesis of 4,4'-biphenyl Dicarboxylic Acid-Based Nickel Metal Organic Frameworks with a Tunable Pore Size towards High-Performance Supercapacitors. *Nanomaterials*. 2022 Jun 15;12(12):2062.
12. Yan Y, Gu P, Zheng S, Zheng M, Pang H, Xue H. Facile synthesis of an accordion-like Ni-MOF superstructure for high-performance flexible supercapacitors. *J Mater Chem A*. 2016;4(48):19078–85.
13. Du P, Dong Y, Liu C, Wei W, Liu D, Liu P. Fabrication of hierarchical porous nickel based metal-organic framework (Ni-MOF) constructed with nanosheets as novel pseudo-capacitive material for asymmetric supercapacitor. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018 May;518:57–68.
14. Jiang G, Osman S, Senthil RA, Sun Y, Tan X, Pan J. Hierarchically porous carbon derived from magnesium-based metal-organic frameworks as advanced active material for supercapacitor. *Journal of Energy Storage*. 2022 May 1;49:104071.
15. Hydrogen Adsorption on Zn-BDC , Cr-BDC , Ni-DABCO , and Mg- DOBDC Metal – Organic Frameworks.pdf.

16. Huang T, Huang X, Hu C, Wang J, Liu H, Xu H, et al. MOF-derived Ni nanoparticles dispersed on monolayer MXene as catalyst for improved hydrogen storage kinetics of MgH. *Chemical Engineering Journal*. 2021 Oct;421:127851.
17. Shet SP, Shanmuga Priya S, Sudhakar K, Tahir M. A review on current trends in potential use of metal-organic framework for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021 Mar;46(21):11782–803.
18. Ghanbari T, Abnisa F, Wan Daud WMA. A review on production of metal organic frameworks (MOF) for CO<sub>2</sub> adsorption. *Science of The Total Environment*. 2020 Mar 10;707:135090.
19. Huang Z, Zhang L, Cao P, Wang N, Lin M. Electrochemical sensing of dopamine using a Ni-based metal-organic framework modified electrode. *Ionics*. 2021 Mar;27(3):1339–45.
20. Wang X, Lei M, Zhang T, Zhang Q, Zhang R, Yang M. A water-stable multi-responsive luminescent Zn-MOF sensor for detecting TNP, NZF and Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> in aqueous media. *Dalton Trans*. 2021 Mar 23;50(11):3816–24.
21. Xu H, Zhong F, Chen F, Luan TX, Li P, Xu S, et al. A Zr-MOF nanoflower sensor and its mixed-matrix membrane for the highly sensitive detection of nitroaromatics. *Journal of Materials Chemistry C*. 2022;10(19):7469–75.
22. Wang GD, Li YZ, Shi WJ, Zhang B, Hou L, Wang YY. A robust cluster-based Eu-MOF as multi-functional fluorescence sensor for detection of antibiotics and pesticides in water. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2021 Mar 15;331:129377.
23. Ji H, Lee S, Park J, Kim T, Choi S, Oh M. Improvement in Crystallinity and Porosity of Poorly Crystalline Metal–Organic Frameworks (MOFs) through Their Induced Growth on a Well-Crystalline MOF Template. *Inorg Chem*. 2018 Aug 6;57(15):9048–54.
24. Yang S, Karve VV, Justin A, Kochetygov I, Espín J, Asgari M, et al. Enhancing MOF performance through the introduction of polymer guests. *Coordination Chemistry Reviews*. 2021 Jan 15;427:213525.
25. Pandolfo AG, Hollenkamp AF. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 2006 Jun;157(1):11–27.
26. Takasu Y, Kawaguchi T, Sugimoto W, Murakami Y. Effects of the surface area of carbon support on the characteristics of highly-dispersed Pt| Ru particles as

- catalysts for methanol oxidation. *Electrochimica Acta*. 2003 Nov;48(25–26):3861–8.
27. Li G. Relationships between sensitivity, catalytic activity, and surface areas of SnO<sub>2</sub> gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1999 Nov 2;60(1):64–70.
  28. Cheng W, Zhang H, Luan D, Lou XW (David). Exposing unsaturated Cu<sup>1</sup>-O<sub>2</sub> sites in nanoscale Cu-MOF for efficient electrocatalytic hydrogen evolution. *Science Advances*. 2021 Apr 28;7(18):eabg2580.
  29. Jiang Z, Zou Y, Xu T, Fan L, Zhou P, He Y. A hydrostable cage-based MOF with open metal sites and Lewis basic sites immobilized in the pore surface for efficient separation and purification of natural gas and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. *Dalton Trans*. 2020 Mar 17;49(11):3553–61.
  30. Qin L, Li Y, Liang F, Li L, Lan Y, Li Z, et al. A microporous 2D cobalt-based MOF with pyridyl sites and open metal sites for selective adsorption of CO<sub>2</sub>. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2022 Aug 1;341:112098.
  31. Zeng H, Xie M, Huang YL, Zhao Y, Xie XJ, Bai JP, et al. Induced Fit of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in a Flexible MOF Through Cooperative Action of Open Metal Sites. *Angewandte Chemie International Edition*. 2019;58(25):8515–9.
  32. Liang Z, Qu C, Xia D, Zou R, Xu Q. Atomically Dispersed Metal Sites in MOF-Based Materials for Electrocatalytic and Photocatalytic Energy Conversion. *Angewandte Chemie International Edition*. 2018;57(31):9604–33.
  33. Zhu Y, Zhang Z, Li W, Lei Z, Cheng N, Tan Y, et al. Highly Exposed Active Sites of Defect-Enriched Derived MOFs for Enhanced Oxygen Reduction Reaction. *ACS Sustainable Chem Eng*. 2019 Nov 4;7(21):17855–62.
  34. Chen G, Mao M, Chen L, Zhang G, Wang Z, Liu F, et al. Enhanced plasma-catalytic oxidation of methanol over MOF-derived CeO<sub>2</sub> catalysts with exposed active sites. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022 Dec 1;10(6):108981.
  35. Teplensky MH, Fantham M, Poudel C, Hockings C, Lu M, Guna A, et al. A Highly Porous Metal-Organic Framework System to Deliver Payloads for Gene Knockdown. *Chem*. 2019 Nov 14;5(11):2926–41.
  36. Yang S, Peng L, Syzgantseva OA, Trukhina O, Kochetygov I, Justin A, et al. Preparation of Highly Porous Metal–Organic Framework Beads for Metal Extraction from Liquid Streams. *J Am Chem Soc*. 2020 Aug 5;142(31):13415–25.

37. Szczeńniak B, Borysiuk S, Choma J, Jaroniec M. Mechanochemical synthesis of highly porous materials. *Mater Horiz*. 2020 Jun 8;7(6):1457–73.
38. Qin Y, Han X, Li Y, Han A, Liu W, Xu H, et al. Hollow Mesoporous Metal–Organic Frameworks with Enhanced Diffusion for Highly Efficient Catalysis. *ACS Catal*. 2020 Jun 5;10(11):5973–8.
39. Navarro-Sánchez J, Almora-Barrios N, Lerma-Berlanga B, Javier Ruiz-Pernía J, A. Lorenz-Fonfria V, Tuñón I, et al. Translocation of enzymes into a mesoporous MOF for enhanced catalytic activity under extreme conditions. *Chemical Science*. 2019;10(14):4082–8.
40. Fan W, Wang X, Zhang X, Liu X, Wang Y, Kang Z, et al. Fine-Tuning the Pore Environment of the Microporous Cu-MOF for High Propylene Storage and Efficient Separation of Light Hydrocarbons. *ACS Cent Sci*. 2019 Jul 24;5(7):1261–8.
41. Tian M, Pei F, Yao M, Fu Z, Lin L, Wu G, et al. Ultrathin MOF nanosheet assembled highly oriented microporous membrane as an interlayer for lithium-sulfur batteries. *Energy Storage Materials*. 2019 Sep 1;21:14–21.
42. Li Q, Dai Z, Wu J, Liu W, Di T, Jiang R, et al. Fabrication of Ordered Macro-Microporous Single-Crystalline MOF and Its Derivative Carbon Material for Supercapacitor. *Advanced Energy Materials*. 2020;10(33):1903750.
43. Feng L, Li JL, Day GS, Lv XL, Zhou HC. Temperature-Controlled Evolution of Nanoporous MOF Crystallites into Hierarchically Porous Superstructures. *Chem*. 2019 May 9;5(5):1265–74.
44. Wang Y, Di X, Wu X, Li X. MOF-derived nanoporous carbon/Co/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNTs/RGO composite with hierarchical structure as a high-efficiency electromagnetic wave absorber. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020 Dec 15;846:156215.
45. Wang J, Zhong Q, Xiong Y, Cheng D, Zeng Y, Bu Y. Fabrication of 3D Co-doped Ni-based MOF hierarchical micro-flowers as a high-performance electrode material for supercapacitors. *Applied Surface Science*. 2019 Jul 31;483:1158–65.
46. Fu R wen, Li Z hui, Liang Y ru, Li F, Xu F, Wu D cai. Hierarchical porous carbons: design, preparation, and performance in energy storage. *New Carbon Materials*. 2011 Jun;26(3):171–9.
47. Parlett CMA, Wilson K, Lee AF. Hierarchical porous materials: catalytic applications. *Chem Soc Rev*. 2013;42(9):3876–93.

48. Cuong DV, Matsagar BM, Lee M, Hossain MdSA, Yamauchi Y, Vithanage M, et al. A critical review on biochar-based engineered hierarchical porous carbon for capacitive charge storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021 Jul;145:111029.
49. Chen C, Feng X, Zhu Q, Dong R, Yang R, Cheng Y, et al. Microwave-Assisted Rapid Synthesis of Well-Shaped MOF-74 (Ni) for CO<sub>2</sub> Efficient Capture. *Inorg Chem*. 2019 Feb 18;58(4):2717–28.
50. Głowniak S, Szczeńniak B, Choma J, Jaroniec M. Advances in Microwave Synthesis of Nanoporous Materials. *Advanced Materials*. 2021;33(48):2103477.
51. Thomas-Hillman I, Laybourn A, Dodds C, W. Kingman S. Realising the environmental benefits of metal–organic frameworks: recent advances in microwave synthesis. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018;6(25):11564–81.
52. Minh TT, Phong NH, Van Duc H, Khieu DQ. Microwave synthesis and voltammetric simultaneous determination of paracetamol and caffeine using an MOF-199-based electrode. *J Mater Sci*. 2018 Feb 1;53(4):2453–71.
53. Suksatan W, Kazemzadeh P, Afzali D, Moghaddam-manesh M, Chauhan NPS, Sargazi G. A controllable study on ultrasound assisted synthesis of a novel Ni/Zn based hybrid MOF nanostructures for Dextranase immobilization. *Inorganic Chemistry Communications*. 2022 May 1;139:109410.
54. Abdtawfeeq TH, Farhan ZA, Al-Majdi K, Jawad MA, Zabibah RS, Riadi Y, et al. Ultrasound-Assisted and One-Pot Synthesis of New Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mo-MOF Magnetic Nano Polymer as a Strong Antimicrobial Agent and Efficient Nanocatalyst in the Multicomponent Synthesis of Novel Pyrano[2,3-d]pyrimidines Derivatives. *J Inorg Organomet Polym*. 2023 Feb 1;33(2):472–83.
55. Akhavan-Sigari R, Zeraati M, Moghaddam-Manesh M, Kazemzadeh P, Hosseinzadegan S, Chauhan NPS, et al. Porous Cu-MOF nanostructures with anticancer properties prepared by a controllable ultrasound-assisted reverse micelle synthesis of Cu-MOF. *BMC Chemistry*. 2022 Mar 5;16(1):10.
56. Al-Attri R, Halladj R, Askari S. Green route of flexible Al-MOF synthesis with superior properties at low energy consumption assisted by ultrasound waves. *Solid State Sciences*. 2022 Jan 1;123:106782.
57. Abazari R, Mahjoub AR, Molaie S, Ghaffarifar F, Ghasemi E, Slawin AMZ, et al. The effect of different parameters under ultrasound irradiation for synthesis of new nanostructured Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@bio-MOF as an efficient anti-leishmanial in vitro and in vivo conditions. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2018 May 1;43:248–61.

58. Neto OJ de L, Frós AC de O, Barros BS, Monteiro AF de F, Kulesza J. Rapid and efficient electrochemical synthesis of a zinc-based nano-MOF for Ibuprofen adsorption. *New J Chem*. 2019 Apr 1;43(14):5518–24.
59. Wei JZ, Gong FX, Sun XJ, Li Y, Zhang T, Zhao XJ, et al. Rapid and Low-Cost Electrochemical Synthesis of UiO-66-NH<sub>2</sub> with Enhanced Fluorescence Detection Performance. *Inorg Chem*. 2019 May 20;58(10):6742–7.
60. Cao W, Liu Y, Xu F, Li J, Li D, Du G, et al. In Situ Electrochemical Synthesis of Rod-Like Ni-MOFs as Battery-Type Electrode for High Performance Hybrid Supercapacitor. *J Electrochem Soc*. 2019 Nov 19;167(5):050503.
61. Głowniak S, Szczęśniak B, Choma J, Jaroniec M. Mechanochemistry: Toward green synthesis of metal–organic frameworks. *Materials Today*. 2021 Jun 1;46:109–24.
62. Rautenberg M, Bhattacharya B, Witt J, Jain M, Emmerling F. In situ time-resolved monitoring of mixed-ligand metal–organic framework mechanosynthesis. *CrystEngComm*. 2022;24(38):6747–50.
63. Afshariazar F, Morsali A. The unique opportunities of mechanosynthesis in green and scalable fabrication of metal–organic frameworks. *J Mater Chem A*. 2022 Jul 29;10(29):15332–69.
64. do Pim WD, Marcotte S, Kitos AA, Richardson P, Pallister P, Murugesu M. Straightforward Mechanosynthesis of a Phase-Pure Interpenetrated MOF-5 Bearing a Size-Matching Tetrazine-Based Linker. *Inorg Chem*. 2022 Aug 1;61(30):11695–701.
65. Kamal K, Bustam MA, Ismail M, Grekov D, Mohd Shariff A, Pré P. Optimization of Washing Processes in Solvothermal Synthesis of Nickel-Based MOF-74. *Materials*. 2020 Jan;13(12):2741.
66. Bagi SD, Myerson AS, Román-Leshkov Y. Solvothermal Crystallization Kinetics and Control of Crystal Size Distribution of MOF-808 in a Continuous Flow Reactor. *Crystal Growth & Design*. 2021 Nov 3;21(11):6529–36.
67. Manikandan MR, Cai KP, Hu YD, Li CL, Zhang JT, Zheng YP, et al. Influence of hydrothermal reaction time on the supercapacitor performance of Ni-MOF nanostructures. *Appl Phys A*. 2021 May 15;127(6):421.
68. Hu Z, Kundu T, Wang Y, Sun Y, Zeng K, Zhao D. Modulated Hydrothermal Synthesis of Highly Stable MOF-808(Hf) for Methane Storage. *ACS Sustainable Chem Eng*. 2020 Nov 23;8(46):17042–53.

69. Huang L. Synthesis, morphology control, and properties of porous metal–organic coordination polymers. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003 Mar 4;58(2):105–14.
70. Sel K, Demirci S, Meydan E, Yildiz S, Ozturk OF, Al-Lohedan H, et al. Benign Preparation of Metal–Organic Frameworks of Trimesic Acid and Cu, Co or Ni for Potential Sensor Applications. *Journal of Elec Materi*. 2015 Jan;44(1):136–43.
71. Ma Z, Zou J, Hu C, Zhu W, Khan D, Zeng X, et al. Effects of trimesic acid-Ni based metal organic framework on the hydrogen sorption performances of MgH<sub>2</sub>. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019 Nov;44(55):29235–48.
72. Tranchemontagne DJ, Hunt JR, Yaghi OM. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron*. 2008 Sep;64(36):8553–7.
73. Majano G, Pérez-Ramírez J. Room Temperature Synthesis and Size Control of HKUST-1. HCA. 2012 Nov;95(11):2278–86.
74. Getachew N, Chebude Y, Diaz I, Sanchez-Sanchez M. Room temperature synthesis of metal organic framework MOF-2. *J Porous Mater*. 2014 Oct;21(5):769–73.
75. Duan C, Dong L, Li F, Xie Y, Huang B, Wang K, et al. Room-Temperature Rapid Synthesis of Two-Dimensional Metal–Organic Framework Nanosheets with Tunable Hierarchical Porosity for Enhanced Adsorption Desulfurization Performance. *Ind Eng Chem Res*. 2020 Oct 21;59(42):18857–64.
76. Dang YT, Dang MHD, Mai NXD, Nguyen LHT, Phan TB, Le HV, et al. Room temperature synthesis of biocompatible nano Zn-MOF for the rapid and selective adsorption of curcumin. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. 2020 Dec;5(4):560–5.
77. Liu N, Liu X, Pan J. A new rapid synthesis of hexagonal prism Zn-MOF as a precursor at room temperature for energy storage through pre-ionization strategy. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2022 Jan;606:1364–73.
78. Gan Q, He H, Zhao K, He Z, Liu S. Morphology-dependent electrochemical performance of Ni-1,3,5-benzenetricarboxylate metal-organic frameworks as an anode material for Li-ion batteries. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018 Nov;530:127–36.

79. Sun X, Shi Y, Zhang W, Li C, Zhao Q, Gao J, et al. A new type Ni-MOF catalyst with high stability for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. *Catalysis Communications*. 2018 Aug;114:104–8.
80. Jiao Y, Pei J, Yan C, Chen D, Hu Y, Chen G. Layered nickel metal–organic framework for high performance alkaline battery-supercapacitor hybrid devices. *J Mater Chem A*. 2016;4(34):13344–51.
81. Novita TH, Lestari WW, Pratama JH, Gunawan T, Widiastuti N, Handayani DS. Novel mixed matrix membranes (MMMs) based on metal–organic framework (MOF) [Mg<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>]/poly-ether sulfone (PES): preparation and application for CO<sub>2</sub> gas separation. *J Polym Res*. 2021 Oct 25;28(11):434.
82. Altass HM, Ahmed SA, Salama RS, Moussa Z, Jassas RS, Alsantali RI, et al. Low Temperature CO Oxidation Over Highly Active Gold Nanoparticles Supported on Reduced Graphene Oxide@Mg-BTC Nanocomposite. *Catal Lett*. 2023 Mar 1;153(3):876–86.
83. Angulakshmi N, Kumar RS, Kulandainathan MA, Stephan AM. Composite Polymer Electrolytes Encompassing Metal Organic Frame Works: A New Strategy for All-Solid-State Lithium Batteries. *J Phys Chem C*. 2014 Oct 23;118(42):24240–7.
84. Li T, Ma S, Yang H, Xu Z liang. Preparation of Carbonized MOF/MgCl<sub>2</sub> Hybrid Products as Dye Adsorbent and Supercapacitor: Morphology Evolution and Mg Salt Effect. *Ind Eng Chem Res*. 2019 Jan 30;58(4):1601–12.
85. Dhawa T, Chattopadhyay S, De G, Mahanty S. In Situ Mg/MgO-Embedded Mesoporous Carbon Derived from Magnesium 1,4-Benzenedicarboxylate Metal Organic Framework as Sustainable Li–S Battery Cathode Support. *ACS Omega*. 2017 Oct 31;2(10):6481–91.
86. Zuo Y, Li L, Huang X, Li G. Searching for cheaper catalysts with high activity and stability in Ce–M–O systems (M = Fe, Co, Ni). *Catal Sci Technol*. 2014 Aug 5;4(9):3368–78.
87. Danilovic N, Subbaraman R, Strmcnik D, Chang KC, Paulikas AP, Stamenkovic VR, et al. Enhancing the Alkaline Hydrogen Evolution Reaction Activity through the Bifunctionality of Ni(OH)<sub>2</sub>/Metal Catalysts. *Angewandte Chemie*. 2012;124(50):12663–6.
88. Inaba M, Murata K, Saito M, Takahara I. Hydrogen Production by Gasification of Cellulose over Ni Catalysts Supported on Zeolites. *Energy Fuels*. 2006 Mar 15;20(2):432–8.

89. Pradhan G, Maurya S, Pradhan S, Sharma YC. An accelerated route for synthesis of Glycerol carbonate using MgTiO<sub>3</sub> perovskite as greener and cheaper catalyst. *Molecular Catalysis*. 2023 Jul 1;545:113162.
90. Massé RC, Uchaker E, Cao G. Beyond Li-ion: electrode materials for sodium- and magnesium-ion batteries. *Sci China Mater*. 2015 Sep 1;58(9):715–66.
91. Piller FM, Appukkuttan P, Gavryushin A, Helm M, Knochel P. Convenient Preparation of Polyfunctional Aryl Magnesium Reagents by a Direct Magnesium Insertion in the Presence of LiCl. *Angewandte Chemie International Edition*. 2008;47(36):6802–6.
92. Baran A, Polański M. Magnesium-Based Materials for Hydrogen Storage—A Scope Review. *Materials*. 2020 Sep 9;13(18):3993.
93. Pollet BG, Ashokkumar M. Introduction to Ultrasound, Sonochemistry and Sonoelectrochemistry [Internet]. Cham: Springer International Publishing; 2019 [cited 2023 Jul 10]. (SpringerBriefs in Molecular Science). Available from: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-030-25862-7>
94. Israr F, Chun D, Kim Y, Kim DK. High yield synthesis of Ni-BTC metal–organic framework with ultrasonic irradiation: Role of polar aprotic DMF solvent. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2016 Jul;31:93–101.
95. Zong MY, Fan CZ, Yang XF, Wang DH. Promoting Ni-MOF with metallic Ni for highly-efficient p-nitrophenol hydrogenation. *Molecular Catalysis*. 2021 Jun;509:111609.
96. Kappe O. *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments, and Protocols*.
97. Dai R, Sun W, Lv LP, Wu M, Liu H, Wang G, et al. Bimetal-Organic-Framework Derivation of Ball-Cactus-Like Ni-Sn-P@C-CNT as Long-Cycle Anode for Lithium Ion Battery. *Small*. 2017 Jul;13(27):1700521.
98. Kong S, Dai R, Li H, Sun W, Wang Y. Microwave Hydrothermal Synthesis of Ni-based Metal–Organic Frameworks and Their Derived Yolk–Shell NiO for Li-Ion Storage and Supported Ammonia Borane for Hydrogen Desorption. *ACS Sustainable Chem Eng*. 2015 Aug 3;3(8):1830–8.
99. Chen Y, Ni D, Yang X, Liu C, Yin J, Cai K. Microwave-assisted synthesis of honeycomblike hierarchical spherical Zn-doped Ni-MOF as a high-performance battery-type supercapacitor electrode material. *Electrochimica Acta*. 2018 Jul;278:114–23.

100. Gusain D, Bux F. Synthesis of magnesium based metal organic framework by microwave hydrothermal process. *Inorganic Chemistry Communications*. 2019 Mar;101:172–6.
101. Wiley.com [Internet]. [cited 2023 Jul 10]. *Fundamentals and Applications of Organic Electrochemistry: Synthesis, Materials, Devices* | Wiley. Available from: <https://www.wiley.com/en-us/Fundamentals+and+Applications+of+Organic+Electrochemistry%3A+Synthesis%2C+Materials%2C+Devices-p-9781118653173>
102. Jabarian S, Ghaffarinejad A. Electrochemical Synthesis of NiBTC Metal Organic Framework Thin Layer on Nickel Foam: An Efficient Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *J Inorg Organomet Polym*. 2019 Sep;29(5):1565–74.
103. Wahyu Lestari W, Shahab S, Hikma Novita T, Akbar Tedra R, Purnawan C, Fahrudin Arrozi US, et al. Electrosynthesis of coordination polymers containing magnesium(II) and benzene 1,3,5-tricarboxylate: the influence of solvents and electrolytes toward the dimensionality. *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng*. 2019 May 3;509:012149.
104. Stock N, Biswas S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chem Rev*. 2012 Feb 8;112(2):933–69.
105. Zhang R, Tao CA, Chen R, Wu L, Zou X, Wang J. Ultrafast Synthesis of Ni-MOF in One Minute by Ball Milling. *Nanomaterials*. 2018 Dec 18;8(12):1067.
106. Abedi S, Tehrani AA, Morsali A. Mechanochemical synthesis of isorecticular metal–organic frameworks and comparative study of their potential for nitrobenzene sensing. *New J Chem*. 2015;39(7):5108–11.
107. Lv D, Chen Y, Li Y, Shi R, Wu H, Sun X, et al. Efficient Mechanochemical Synthesis of MOF-5 for Linear Alkanes Adsorption. *J Chem Eng Data*. 2017 Jul 13;62(7):2030–6.
108. Rabenau A. The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1985;24(12):1026–40.
109. Abo El-Yazeed WS, Abou El-Reash YG, Elatwy LA, Ahmed AI. Facile fabrication of bimetallic Fe–Mg MOF for the synthesis of xanthenes and removal of heavy metal ions. *RSC Adv*. 2020;10(16):9693–703.
110. Lestari WW, Tedra RA, Rosari VA, Saraswati TE. The novel composite material MOF-[Mg<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>]/GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and its use in slow-release ibuprofen. *Appl*

Organomet Chem [Internet]. 2020 Aug [cited 2023 Feb 25];34(8). Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aoc.5670>

111. Lestari WW, Tedra RA, Novita TH, Sakinah. The Role of Magnesium(II) Salt Precursor in Controlling the Structure of Coordination Polymers based on Magnesium(II) and benzene 1, 3, 5-tricarboxylic acid. IOP Conf Ser: Mater Sci Eng. 2019 Sep 1;578(1):012075.
112. Sánchez-Sánchez M, Getachew N, Díaz K, Díaz-García M, Chebude Y, Díaz I. Synthesis of metal–organic frameworks in water at room temperature: salts as linker sources. Green Chem. 2015;17(3):1500–9.
113. Pecharsky VK, Zavalij PY. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. 2nd ed. Boston, MA: Springer US; 2009.
114. Skoog DA, Holler FJ, Crouch SR. Principios de análisis instrumental. 6th ed. CENGAGE Learning; 2008.
115. Newbury D, Joy D, Lyman C, Echlin P, Lifshin E, Michae J, et al. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Springer; 2013.
116. Ghaedi M, editor. Adsorption: fundamental processes and applications. London, United Kingdom ; San Diego, CA, United States: Academic Press; 2021. 713 p. (Interface science and technology).