



SÍNTESIS DE PELÍCULAS LUMINISCENTES DE POLÍMEROS DE COORDINACIÓN METAL ORGÁNICOS DE ZINC IMPURIFICADOS CON TERBIO EMPLEANDO DIFERENTES FUENTES DE ZINC

Ivan Enrique Martínez Merlín

*Tecnológico Nacional de México / IT-Tlalnepantla
ivan.mm@tlalnepantla.tecnm.mx*

Jesús Uriel Balderas Aguilar

UNAM – Instituto de Investigaciones en Materiales

Marco Patricio Gaitán Ocampo

*Tecnológico Nacional de México / IT-Tlalnepantla
M10251147@tlalnepantla.tecnm.mx*

Víctor Augusto Castellanos Escamilla

*Tecnológico Nacional de México / IT-Tlalnepantla
victor.ce@tlalnepantla.tecnm.mx*

Manuel Sabino Lazo Cortés

*Tecnológico Nacional de México / IT-Tlalnepantla
manuel.lc@tlalnepantla.tecnm.mx*

Resumen

En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de las películas metal - orgánicas de Bencenodicarboxilato (BDC) y zinc (MOF-Zn) utilizando la técnica de Deposición Química de Vapor Asistida por Aerosol (AACVD por sus siglas en inglés), la síntesis fue realizada mediante una solución de ácido 1,2 – Bencenodicarboxílico como fuente del ligando orgánico BDC y, cloruro, nitrato y acetato de zinc en diferentes proporciones como fuente del ion metálico. Las películas fueron impurificadas con terbio en un 5% y 10% y medidas mediante espectroscopía fotoluminiscente en donde se observó la emisión propia del terbio

Palabras clave: Películas metal orgánicas de zinc, AACVD, luminiscencia



Una estructura metal-orgánica (Metal-Organic Framework - MOF) es un material híbrido constituido a partir de nodos metálicos inorgánicos y ligandos orgánicos policéntricos organizados en una red tridimensional con características estructurales únicas, por lo general poseen una porosidad extremadamente alta, una área de superficie interna grande y adaptabilidad estructural excepcional, lo que ha permitido que el MOF sea un material funcional prometedor para muchas aplicaciones potenciales como en el almacenamiento y separación de gases (Wu *et al.*, 2019), sensores (X. Zhu *et al.*, 2013), electromagnetismo (S.-Q. Zhu *et al.*, 2021), catálisis (Li *et al.*, 2019), óptica no lineal, administración de fármacos y detección química (Cao *et al.*, 2020).

Para la síntesis de un MOF es necesario diluir una sal metálica y un ligando orgánico que en reacción química son unidos por un enlace de coordinación, en ocasiones se agrega un modulador que actúa como regulador de la cinética de cristalización y la morfología del cristal, en cuanto al metal, sus precursores afirman incluir aniones de carga equilibrada que pueden afectar la organización, la nucleación y la topología de la red final. Tal es el caso de (Okuniewski *et al.*, 2015) quien investigó el control estructural de los MOF basados en Hg, utilizando haluros de mercurio, HgX_2 (X = Cl, Br e I) como precursores afectando las propiedades fisicoquímicas de los MOF.

La emisión luminiscente de un MOF puede provenir de los iones metálicos, ligandos orgánicos o alguna especie huésped. Los ligandos orgánicos luminiscentes y los iones de lantánidos son las opciones más comunes para generar este tipo de materiales y existen diferentes mecanismos para propiciar la emisión de estos materiales como: la transferencia de carga del ligando al metal (LMCT

por sus siglas en inglés) o la transferencia de carga del metal al ligando (MLCT por sus siglas en inglés), también puede propiciarse el “efecto antena” entre un ligando y un ion lantánido. (Tang *et al.*, 2021).

Algunos metales de transición como el zinc y el cadmio presentan emisiones luminiscentes debido a una transferencia de carga del ligando orgánico hacia el ion metálico, entre los ligandos orgánicos podemos mencionar al 1,2,4-BTC, 1,4-BDC y SDC. (Tang *et al.*, 2021). Uno de los MOF pioneros es el denominado MOF-2 con fórmula química $[Zn_2(BDC)_2]$ el cual sigue despertando interés en la comunidad científica. (Getachew *et al.*, 2014), o el MOF-5 que se puede sintetizar a partir de ácido tereftálico y nitrato de zinc disueltos en dietilformamida, el proceso de formación de la fase sólida es muy complejo debido a que pasa por fases cristalinas intermedias metaestables antes de llegar a la fase final de MOF-5, lo que proporciona nuevos conocimientos sobre las vías de formación del MOF. (Mckinstry *et al.*, 2013).

Una de las estrategias para fabricar MOF luminiscentes es utilizar iones metálicos emisores como centros de coordinación, los cationes lantánidos (Ln^{3+}) se encuentran entre las unidades de coordinación más prometedoras por lo que son ampliamente investigados debido a sus propiedades ópticas únicas entre las que destacan: alta estabilidad, niveles de energía fijos y picos de emisión agudos en la región del espectro visible y/o en el infrarrojo cercano (NIR), por lo que son materiales prometedores para aplicaciones en electroluminiscencia, detección de gases, contraste de rayos X, fotocatalisis y terapia fotodinámica. (Singh *et al.*, 2016)

En años recientes se han reportado estudios de MOF que utilizan las propiedades luminiscentes de los iones de zinc en conjunción con iones lantánidos



en donde se busca obtener un material con emisión en color blanco, económico y con alta eficiencia para la fabricación de LEDs de luz blanca. (Peña-Rodríguez *et al.*, 2019), (Wang *et al.*, 2018), (Mondal *et al.*, 2015), (Peña-Rodríguez *et al.*, 2021).

Existen diversos métodos para la síntesis de un MOF en forma de películas o recubrimientos sobre una superficie, entre los principales se pueden mencionar: impresión por contacto, fotolitografía, microfluidos, conversión cerámica, funcionalización de superficies, recubrimiento por chorro de tinta y depósito electroquímico, el nivel de complejidad es variable en cada caso, sin embargo la técnica de rocío pirolítico ultrasónico presenta grandes ventajas, es una técnica versátil de bajo costo, fácil escalabilidad a nivel industrial y puede sintetizar películas de MOF en un solo paso. (Balderas-Aguilar *et al.*, 2022)

La técnica de rocío pirolítico ultrasónico consta de la generación de pequeñas gotas de una solución precursora obtenidas mediante un nebulizador ultrasónico, el rocío producido es transportado utilizando un gas de arrastre a través de mangueras corrugadas hasta llegar a una boquilla de vidrio de tres vías, el rocío es expulsado en dirección perpendicular a un sustrato de vidrio previamente calentado. (Perednis & Gauckler, 2005).

La versatilidad de esta técnica radica en los parámetros involucrados en la síntesis: temperatura del sustrato, tiempo de depósito, flujos del gas de arrastre, tipo de gas de arrastre, tipo de solvente, naturaleza de los precursores, distancia entre la boquilla y el sustrato, tipo de sustrato. Entre los parámetros de mayor importancia destaca la naturaleza de los compuestos precursores, ya que tienen un efecto decisivo en la formación de la película a sintetizar. (Perednis & Gauckler, 2005).

En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de un MOF de zinc luminiscente utilizando como precursores tres distintas fuentes de zinc, nitrato, acetato y cloruro, como ligando orgánico se utilizó BDC (Benzenodicarboxilato), se adicionó un ion lantánido (Tb) que actuará como centro luminiscente para la obtención de una emisión en color verde propia de este ion.

Metodología

Las variables involucradas en este proceso y sus valores son: distancia de la boquilla de vidrio al sustrato, 1 mm, flujos del gas de arrastre, 6 litros por minuto por cada vía con un total de 18 litros por minuto, tiempo de depósito de 2 minutos, temperatura del sustrato de 175°C, frecuencia de nebulizador de 1.4 Mhz., la concentración de las soluciones precursoras se describe a continuación.

La síntesis de películas de MOFs de Zinc requiere de dos tipos de soluciones, una solución que provee el ligando orgánico a 0.2M de 1,2 - ácido bencenodicarboxílico (BDC) disuelto en dimetilformamida, 3 milimoles de BDC por cada 15 mililitros.

Tabla 1. Contenido en milimoles de las soluciones utilizadas para la síntesis de películas metal orgánicas (parte 1).

	A1N2C0	A0N2C1	A2N1C0	A2N0C1	A1N1C1
ZnCl ₂	0	1.33	0	1.33	1.33
Zn(NO ₃) ₂	2.66	2.66	1.33	0	1.33
Zn Ac ₂	1.33	0	2.66	2.66	1.33
BDC	3	3	3	3	3



Tabla 2. Contenido en milimoles de las soluciones utilizadas para la síntesis de películas metal orgánicas (parte 2).

	A0N0C3	A0N3C0	A3N0C0	A1N0C2	A0N1C2
ZnCl ₂	0	1.33	0	1.33	1.33
Zn (NO ₃) ₂	2.66	2.66	1.33	0	1.33
Zn Ac ₂	1.33	0	2.66	2.66	1.33
BDC	3	3	3	3	3

La solución que provee los iones metálicos de Zinc se preparó a 0.26 M, 4 milimoles por cada 15 ml de la fuente de Zinc, Nitrato de Zinc hexahidratado Zn(NO₃)₂, Cloruro de Zinc ZnCl₂ o de Acetato de Zinc di hidratado Zn(O₂CCH₃)₂ 2H₂O, estas tres soluciones precursoras fueron combinadas en diferentes proporciones de acuerdo con la Tabla 1, considerando una relación molar de 4:3, entre el Zinc y el BDC.

Tabla 3. Contenido en milimoles de las soluciones utilizadas para la síntesis de películas metal orgánicas impurificadas con cloruro de terbio al 5 %.

	5% Tb		
	ANT5	ACT5	NCT5
ZnCl ₂	1.033	1.33	1.33
Zn (NO ₃) ₂	1.33	1.033	1.33
Zn Ac ₂	1.33	1.33	1.033
Cl ₃ Tb·6H ₂ O	0.2	0.2	0.2
BDC	3	3	3

Tabla 4. Contenido en milimoles de las soluciones utilizadas para la síntesis de películas metal orgánicas impurificadas con cloruro de terbio al 10 %.

	10 % Tb		
	ANT10	ACT10	NCT10
ZnCl ₂	0.73	1.33	1.33
Zn (NO ₃) ₂	1.33	0.73	1.33
Zn Ac ₂	1.33	1.33	0.73
Cl ₃ Tb·6H ₂ O	0.4	0.4	0.4
BDC	3	3	3

Se realizaron películas impurificadas con 5% y 10% atómico de Terbio con respect al zinc, considerando un dopaje de tipo sustitucional de 2 átomos de terbio por cada 3 átomos de zinc debido a la compensación de carga. Las muestras y proporciones milimolares se describen en las Tablas 3 y 4.

Las películas obtenidas se caracterizaron mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD) para conocer su estructura cristalina las mediciones se realizaron en un difractor Siemens D500, las propiedades luminiscentes de las películas fueron medidas en un espectrofluorímetro FS5, para determinar la morfología se utilizó microscopia electrónica de barrido mediante un microscopio JEOL JSM-6390LV.

Resultados

Los patrones de difracción medidos a las muestras sintetizadas son reportados, las diferentes combinaciones de los precursores de zinc proporcionan estructuras cristalinas diferentes, la

muestra A3 no fue sintetizada debido a la precipitación del precursor en la solución inicial.

En la Figura 1 se observan tres tipos de estructuras cristalinas diferentes, la primer estructura es conocida como un MOF-5 para las muestras A0N1C2, A2N0C1 A1N0C2 Y A0N0C3 (Lock et al., 2010) (CIF1516288); el segundo tipo de estructura cristalina se observa para las muestras A0N3C0, A1N2C0 y A2N1C0 son consideradas estructuras intermedias entre la formación de un MOF5 de acuerdo a lo expuesto por (McKinstry et al., 2016) en la síntesis del MOF por vía hidrotérmal, finalmente para las muestras A0N2C1 y A1N1C1 se observa una estructura cristalina definida como polímero de coordinación metal orgánico. (Zhang et al., 2015), la alta intensidad y un ancho de pico muy estrecho determinan que la muestra A1N1C1 presenta la mayor cristalinidad con respecto a las demás.

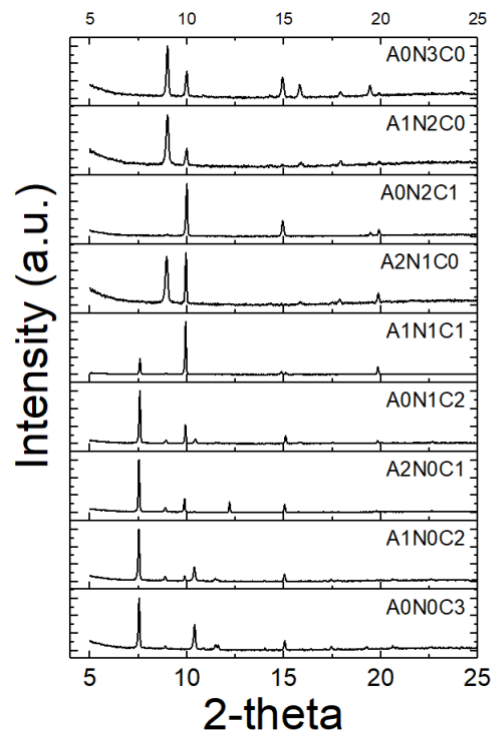


Figura 1. Patrones de difracción de las muestras sintetizadas con diferentes precursores.

En la Figura 2 se muestra el espectro de emisión y excitación para unas películas de MOF de zinc, impurificada con terbio al 5%. En el espectro de excitación se observa una banda ancha centrada en 255 nm, correspondiente a transiciones banda a banda propias del MOF, de la misma manera se observa un pequeño hombro centrado en 292 nm.

En el espectro de emisión en color azul se observan los picos característicos del Terbio que corresponden a las transiciones $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, 7F_5 , 7F_4 , 7F_3 , centradas en 488, 542, 581 y 620 nm respectivamente. (Ronda, 2017)

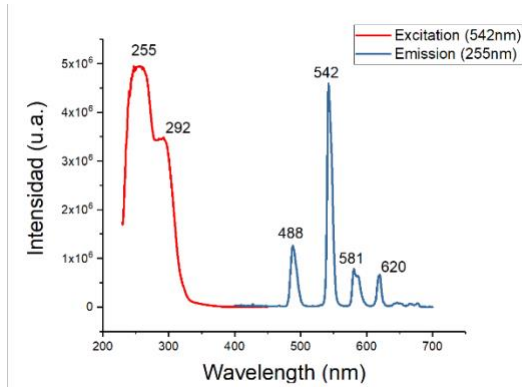


Figura 2. Espectro de emisión y excitación para la película impurificada con 5% de terbio.

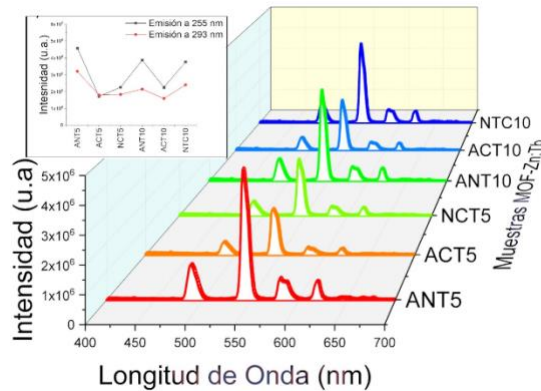
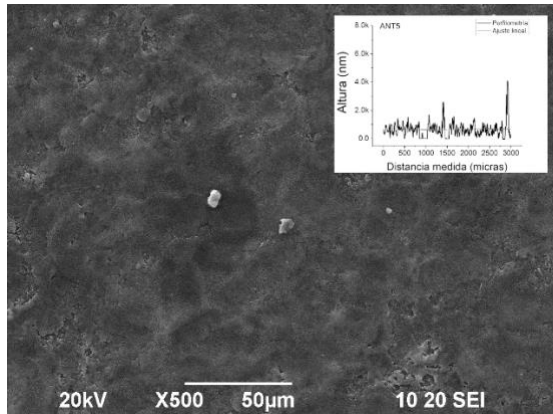


Figura 3. Espectros de emisión para las películas impurificadas con 5% y 10% de terbio.

En la Figura 3 se muestran los espectros de emisión medidos a las muestras de MOF impurificadas con terbio, aunque las intensidades son similares, se puede observar que la muestra M1 y M4 presentan una mayor emisión luminiscente, por lo que se sugiere que un contenido menor de cloruro de zinc en la solución acuosa propicia películas con mejora en las propiedades luminiscentes del material, de igual manera la muestra M4 también presenta una mayor intensidad con respecto a las demás muestras, esta muestra también tiene un menor contenido de cloro en la solución precursora.

En la Fig. 4 se muestran las micrografías realizadas a las muestras que presentaron la mayor intensidad luminiscente, de acuerdo con los resultados de espectroscopía fotoluminiscente, se observa que para la muestra ANT5 la morfología es plana y muy compacta en el inserto se reporta la medición de rugosidad mediante perfilometría en donde se obtuvo un valor aproximado de 600 nm, para la película ANT10 la morfología observada es de tipo ramificada, o en forma de venas y presenta una rugosidad promedio de 2200 nm aproximadamente. Aunque la morfología es una característica que depende en mayor medida del solvente utilizado en la solución precursora y de la temperatura (Perednis & Gauckler, 2005).

a)



b)

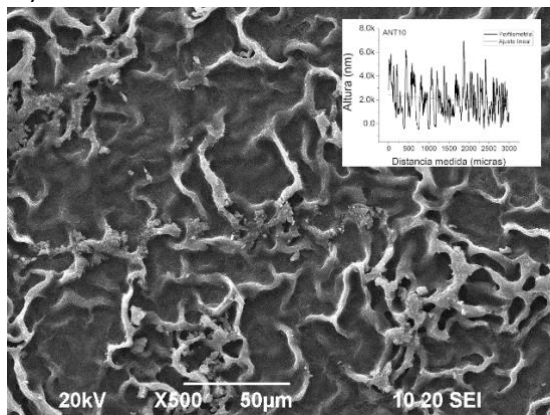


Figura 4. Micrográficas realizadas a las muestras a) ANT5 Y b) ANT10.

Conclusiones

La síntesis de películas de materiales metalorgánicos basados en BDC y Zinc se realizaron utilizando diferentes fuentes de zinc, se observó que la película con un contenido equitativo de cloruro, acetato y nitrato de zinc presentó la

mayor cristalinidad, obteniendo lo que se conoce como un polímero de coordinación metalorgánico, MOCP.

La incorporación de cloruro de terbio en la solución precursora permite incorporar iones de terbio a la película en forma sustitucional con los iones de zinc.

Las muestras ANT5 y ANT10 presentaron una mayor emisión luminiscente y fueron sintetizadas con menor contenido de cloruro de zinc en la solución.

9. Referencias

- Balderas-Aguilar, J. U., Falcony-Guajardo, C., Velázquez-Nevárez, G. A., González-Pérez, V., Martínez-Guerra, E., & Aguirre-Tostado, F. S. (2022). Luminescence and Structural Characteristics of Lead Halide Perovskite Films Deposited In Situ by a Versatile Multisource Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition (AACVD) Method. *Advanced Materials Technologies*, 7(5), 2100657. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/admt.202100657>
- Cao, J., Li, X., & Tian, H. (2020). Metal-Organic Framework (MOF)-Based Drug Delivery. *Current Medicinal Chemistry*, 27(35), 5949–5969. <https://doi.org/10.2174/0929867326666190618152518>
- Getachew, N., Chebude, Y., Diaz, I., & Sanchez-Sanchez, M. (2014). Room temperature synthesis of metal organic framework MOF-2. *Journal of Porous Materials*, 21(5), 769–773. <https://doi.org/10.1007/s10934-014-9823-6>
- Li, D., Xu, H.-Q., Jiao, L., & Jiang, H.-L. (2019). Metal-organic frameworks for catalysis: State of the art, challenges, and opportunities. *EnergyChem*, 1(1),



100005.
<https://doi.org/10.1016/j.enchem.2019.100005>
- Lock, N., Wu, Y., Christensen, M., Cameron, L. J., Peterson, V. K., Bridgeman, A. J., Kepert, C. J., & Iversen, B. B. (2010). Elucidating Negative Thermal Expansion in MOF-5. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(39), 16181–16186. <https://doi.org/10.1021/jp103212z>
- McKinstry, C., Cathcart, R. J., Cussen, E. J., Fletcher, A. J., Patwardhan, S. V., & Sefcik, J. (2016). Scalable continuous solvothermal synthesis of metal organic framework (MOF-5) crystals. *Chemical Engineering Journal*, 285, 718–725. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.023>
- McKinstry, C., Cussen, E. J., Fletcher, A. J., Patwardhan, S. V., Sefcik, J., Cussen, E. J., & Fletcher, A. J. (2013). *Effect of Synthesis Conditions on Formation Pathways of Metal Organic Framework (MOF-5) Crystals*. <http://pubs.acs.org>
- Mondal, S. S., Behrens, K., Matthes, P. R., Schönfeld, F., Nitsch, J., Steffen, A., Primus, P.-A., Kumke, M. U., Müller-Buschbaum, K., & Holdt, H.-J. (2015). White light emission of IFP-1 by in situ co-doping of the MOF pore system with Eu³⁺ and Tb³⁺. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(18), 4623–4631. <https://doi.org/10.1039/C4TC02919D>
- Okuniewski, A., Rosiak, D., Chojnacki, J., & Becker, B. (2015). Coordination polymers and molecular structures among complexes of mercury(II) halides with selected 1-benzoylthioureas. *Polyhedron*, 90, 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.01.035>
- Peña-Rodríguez, R., Molina-González, J. A., Desirena-Enriquez, H., Armenta-Jaime, E., Rivera, J. M., & Castillo-Blum, S. E. (2021). Doping of a Zn-MOF with Eu³⁺ and Tb³⁺ for application in the manufacture of a WLED. *Journal of Materials Chemistry C*, 9(44), 15891–15899. <https://doi.org/10.1039/D1TC03454E>
- Peña-Rodríguez, R., Molina-González, J. A., Desirena-Enriquez, H., Rivera-Villanueva, J. M., & Castillo-Blum, S. E. (2019). Tunable luminescence modulation and warm light emission of Zn-MOF (4,4'-bipyridyl and zinc acetate) doped with Eu³⁺ and Tb³⁺. *Materials Chemistry and Physics*, 223, 494–502. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.11.017>
- Perednis, D., & Gauckler, L. J. (2005). Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis. In *Journal of Electroceramics* (Vol. 14). Springer Science + Business Media, Inc. Manufactured in The Netherlands.
- Ronda, C. (2017). Rare-Earth Phosphors: Fundamentals and Applications. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.02416-4>
- Singh, P., Shahi, P. K., Singh, S. K., & Rai, S. B. (2016). Photoluminescence, upconversion and quantum-cutting emission in Tm/Tb/Pr and Yb co-doped oxide phosphor: A comparative study. *Journal of Alloys and Compounds*, 681, 477–485. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.250>
- Tang, Y., Wu, H., Cao, W., Cui, Y., & Qian, G. (2021). Luminescent Metal–Organic Frameworks for White LEDs. In *Advanced Optical Materials* (Vol. 9, Issue 23). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/adom.202001817>
- Wang, Y., Huang, R., Zhang, J., Cheng, G., & Yang, H. (2018). Lanthanide(Tb³⁺, Eu³⁺)-functionalized a new one dimensional Zn-MOF composite as luminescent probe for highly selectively sensing Fe³⁺. *Polyhedron*, 148, 178–183. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.04.013>
- Wu, D., Liu, J., Jin, J., Cheng, J., Wang, M., Yang, G., & Wang, Y.-Y. (2019). New Doubly Interpenetrated MOF with [Zn₄O] Clusters and Its Doped Isomorphous MOF: Sensing, Dye, and Gas Adsorption Capacity. *Crystal Growth &*



Design, 19(11), 6774–6783.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b01193>

Zhang, Z. H., Liu, B., Xu, L., & Jiao, H. (2015). Combination effect of ionic liquid components on the structure and properties in 1,4-benzenedicarboxylate based zinc metal-organic frameworks. *Dalton Transactions*, 44(41), 17980–17989.
<https://doi.org/10.1039/c5dt02672e>

Zhu, S.-Q., Shu, J.-C., & Cao, M.-S. (2021). Tailorable MOF architectures for high-efficiency electromagnetic functions. *Materials Chemistry Frontiers*, 5(17), 6444–6460.
<https://doi.org/10.1039/D1QM00659B>

Zhu, X., Zheng, H., Wei, X., Lin, Z., Guo, L., Qiu, B., & Chen, G. (2013). Metal–organic framework (MOF): a novel sensing platform for biomolecules. *Chemical Communications*, 49(13), 1276. <https://doi.org/10.1039/c2cc36661d>