



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIEROS  
INDUSTRIALES VALENCIA

**TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA EN TECNOLOGÍAS  
INDUSTRIALES**

# **CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES RETICULADOS METAL-ORGÁNICOS TIPO MIL-125(TI) COMO SEMICONDUCTORES CON APLICACIONES OPTOELECTRÓNICAS**

**AUTOR: ALBERTO GARCÍA PLA**

**TUTORA: ROSA BELÉN FERRER RIBERA**

**COTUTORA: MARIA MERCEDES ÁLVARO RODRÍGUEZ**

**Curso Académico: 2016-2017**



## AGRAÏMENTS

Aplegat a aquest moment de la meua vida, només puc agrair en tot el meu cor el suport que els meus pares m'han donat. L'ambient universitari i de responsabilitat en el que tant el meugemà com jo hem sigut criats, ha despertat en nosaltres l'interès per l'estudi de les ciències i de les humanitats. Ens han atorgat uns límits ètics i un pensament moral molt valuós a l'hora d'aplicar al món laboral els coneixements obtinguts al llarg dels meus 21 anys. Gràcies mamà, gràcies papà i gràcies germanet. No m'oblidge d'avisar oncles que no han parat de preguntar el meu estat a la carrera.

Mirant enrere a aquestos quatre anys, recorde els nervis d'un nou món que s'obria davant meua. Mirant enrere a aquestos quatre anys, m'alegra pensar la companyia que els amics fets a la carrera m'han aportat, els viatges a esquiar dels "POLLOS", els sopars, i com no de les tertúlies i tafanejos a la tarongería. Pollets erem i esperit de pollets espere que ens quede, innocència essència de la nostra virtut. En especial, anomenar a dos angelets que m'han suportat a classe Nuria i Belén, un plaer haver fet el grau amb vosaltres. No me n'oblidge d'una de les parelles espere més ven avingudes de la historia, Adrián i Irene, un plaer molt gran la biblioteca, les explicacions i els CAFENETS! A tots ells els duré en el cor.

Es inherent a estos agraiments no anomenar a la reina del departament, a la majestuosa i gran Andrea Santiago Portillo. M'ho he passat fenomenal amb ella, ha sigut un pilar al laboratori, ha fet que aquest TFG haja sigut un regal de déu, només per conèixer-la. La seva amistat queda en mi per a tota la vida. Visca la RIBERA! Com no i per al final, agrair de tot cor a la meua tutora Belén per donar-me l'oportunitat de desenvolupar aquest TFG amb ella. Ha sigut tot un privilegi i una font de saviesa molt gran. Gràcies Belén.

Per últim desitge dedicar aquest treball fi de grau al meu iaio Quico i a la meua besàvia, la visa.

*Tota pedra fa paret.*



## RESUMEN

El presente trabajo fin de grado se basa en la caracterización fotoquímica de los MOFs tipo MIL-125(TI) con la finalidad de estudiar la fotogeneración del estado de separación de cargas para su posible aplicación como material fotoactivo en dispositivos optoelectrónicos. Se ha introducido un grupo amino en el ligando orgánico del MOF y se ha incorporado el polímero PEDOT con el propósito de aumentar su absorción en el rango visible. Por otro lado, con la incorporación de PEDOT como elemento conductor, se pretende aumentar el tiempo del estado de separación de cargas fotogenerado tras la excitación con láser. El objetivo final es aumentar el tiempo de vida útil del material para actuar como semiconductor en celdas solares.

**Palabras clave:** semiconductor, materiales reticulados metal-orgánicos (MOFs), fotogeneración de estados de separación de cargas, dispositivo optoelectrónico.

## RESUM

El present treball fi de grau, es basa en la caracterització fotoquímica dels MOFs tipus MIL-125(TI) amb la finalitat d'estudiar la fotogeneració de l'estat de separació de càrregues per a la seva possible aplicació en dispositius optoelectrònics. S'ha introduït un grup amino en el lligand orgànic del MOF i s'ha incorporat el polímer PEDOT amb el propòsit d'augmentar l'absorció en l'interval visible. D'altra banda, amb la incorporació de PEDOT com un element conductor, es pretén augmentar el temps de l'estat de separació de càrregues fotogenerat després de l'excitació amb làser. L'objectiu final és augmentar el temps de vida útil del material per actuar com a semiconductor en cèl·lules solars.

**Paraules Clau:** semiconductor, materials reticulats metal-orgànics (MOFs), fotogeneració d'estats de càrrega, dispositiu optoelectrònic.

## ABSTRACT

This final degree paper is based on the photochemical characterization of MIL-125 (Ti) MOFs in order to study the photogeneration of the charge separation state for its possible application as photoactive material in optoelectronic devices. An amino group has been introduced into the organic ligand of the MOF and the PEDOT polymer has been incorporated for the purpose of increasing its absorption in the visible range. On the other hand, with the incorporation of PEDOT as a conductive element, it is intended to increase the time of the photogenerated charge separation state after the laser excitation. The ultimate goal is to increase the lifetime of the material to act as a semiconductor in solar cells.

**Key Words:** semiconductor, metal-organic frameworks (MOFs), photogeneration of charge separate state, optoelectronic devices.

# ÍNDICE

MEMORIA.....	13
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	15
INTRODUCCIÓN.....	17
OBJETIVO.....	25
MOTIVACIÓN.....	25
JUSTIFICACIÓN.....	26
CAPÍTULO II: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	27
INTRODUCCIÓN.....	29
PREPARACIÓN DE LA MUESTRA Y REALIZACIÓN DE MEDIDAS EN EL ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ULTRAVIOLETA VISIBLE POR REFLECTANCIA DIFUSA.....	30
PREPARACIÓN DE LA MUESTRA PARA REALIZAR LAS MEDIDAS EN EL EQUIPO DE FOTOLISIS DE DESTELLO LÁSER.....	31
PREPARACIÓN DE LAS CELDAS FOTOVOLTAICAS.....	33
CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	37
ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN ULTRAVIOLETA VISIBLE POR REFLECTANCIA DIFUSA. ...	39
FOTÓLISIS DE DESTELLO LÁSER.....	41
DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS.....	56
CAPÍTULO IV: CONCLUSIÓN.....	63
CAPÍTULO V: BIBLIOGRAFÍA.....	67
CAPÍTULO VI: PRESUPUESTO.....	71
UNIDADES DE OBRA.....	73
PRECIOS UNITARIOS.....	75
PRECIOS DESCOMPUESTOS.....	77
PRESUPUESTOS PARCIALES.....	82
ANEXOS.....	85
ANEXO I: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN FOTOFÍSICA Y TÉCNICAS DE MEDICIÓN DE LOS DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS.....	87
INTRODUCCIÓN.....	89
ESPECTROSCOPÍA ULTRAVIOLETA-VISIBLE.....	89
ESPECTROSCOPÍA DE FOTÓLISIS DE DESTELLO LÁSER.....	90
SIMULACIÓN SOLAR.....	92

## ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1. Primer MOF sintetizado, MOF-5.....	17
Ilustración 2. Pixelated Cathode Substrate S171. ....	18
Ilustración 3. Algunos ejemplos de ligandos orgánicos.....	18
Ilustración 4. Algunos ejemplos de iones metálicos donde se puede observar su forma poliédrica.....	19
Ilustración 5. Ilustración sobre conductor, semiconductor y aislante. ....	23
Ilustración 6. Funcionamiento de un dispositivo optoelectrónico. ....	24
Ilustración 7. Área de aplicación de la capa densa de titanio. ....	33
Ilustración 8. Área de aplicación de la capa de material. ....	34
Ilustración 9. Double Sided Cathode Mask Small or Single Pixel for pixelated Cathode Substrate System E345 .....	34
Ilustración 10. Equipo de espectroscopia ultravioleta-visible Jalisco V-650.....	90
Ilustración 11. Pantalla principal del Spectra Manager. ....	90
Ilustración 12. Láser y espejos para dirigir el haz.....	91
Ilustración 13. Módulo LFP, porta-cubetas, fibra óptica, lámpara de Xenón y conducto de ventilación.....	91
Ilustración 14. Osciloscopio y amplificador.....	91
Ilustración 15. Simulador Solar. ....	92
Ilustración 16. Soporte de medición y conmutador del simulador solar.....	92



## ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica número 1. Perfil temporal de la señal registrada a 612 nm tras la excitación a 355 nm de una disolución de Xanthona bajo atmósfera inerte. ....	32
Gráfica número 2. Perfil temporal de la señal registrada a 350 nm tras la excitación a 532 nm de una disolución de Rutenio bajo atmósfera inerte.....	32
Gráfica número 3. Espectro de absorción UV-visible por reflectancia difusa de los materiales sin PEDOT.....	39
Gráfica número 4. Espectro de absorción UV-visible por reflectancia difusa del PEDOT.....	39
Gráfica número 5. Espectro de absorción UV-visible por reflectancia difusa de los materiales con PEDOT.....	40
Gráfica número 6. Espectro de absorción UV-visible por reflectancia difusa de los materiales con PEDOT.....	40
Gráfica número 7. Perfil temporal de la señal de especie transitoria registrada a 300nm, a 400nm, a 500nm y a 600nm bajo atmósfera inerte del MOF MIL-125(TI) tras la excitación con láser de 532nm. ....	41
Gráfica número 8. Espectro de absorción de especie transitoria del material MIL-125(TI) @ PEDOT registrado a distintos tiempos tras la excitación con láser de 532 nm bajo atmósfera inerte.....	42
Gráfica número 9. Espectro de absorción de especie transitoria del material MIL-125(TI) @ PEDOT registrado a distintos tiempos tras la excitación con láser de 532 nm bajo atmósfera inerte.....	42
Gráfica número 10.1, 10.2, 10.3, 10.4, 10.5, 10.6 (de izquierda a derecha y de arriba abajo). Espectros de absorción de especie transitoria y perfiles temporales del material MIL-125(TI) @ PEDOT registrado a distintos tiempos y a 400nm respectivamente purgados con metanol, oxígeno y diclorometano tras la exdtación con láser de 532 nm.....	43
Gráfica número 11. Espectro de absorción de especie transitoria del material MIL-125(TI)-NH <sub>2</sub> registrado a distintos tiempos tras la excitación con láser de 355 nm bajo atmósfera inerte. ...	44
Gráfica número 12. Perfil temporal de la señal de especie transitoria registrada a 400nm bajo atmósfera inerte del MOF MIL-125(TI)-NH <sub>2</sub> tras la excitación con láser a 355nm. ....	45
Gráfica número 13. Perfil temporal de la señal de especie transitoria registrada a 300nm, a 400nm, a 500nm y a 600nm bajo atmósfera inerte del MOF MIL-125(TI)-NH <sub>2</sub> tras la excitación con láser a 532nm. ....	45
Gráfica número 14.1, 14.2, 14.3, 14.4, 14.5, 14.6 (de izquierda a derecha y de arriba a abajo). Espectros de absorción de especie transitoria y perfiles temporales del material MIL-125(TI)-NH <sub>2</sub> registrado a distintos tiempos y a 400nm respectivamente purgados con metanol, oxígeno y diclorometano tras la excitación con láser de 355 nm.....	46
Gráfica número 15. Espectro de absorción de especie transitoria del material MIL-125(TI)-NH <sub>2</sub> @ PEDOT-1 registrado a distintos tiempos tras la excitación con láser de 355nm bajo atmósfera inerte.....	47
Gráfica número 16. Perfil temporal de la señal de especie transitoria registrada a 400nm bajo atmósfera inerte del MOF MIL-125(TI)-NH <sub>2</sub> @ PEDOT-1 tras la excitación con láser a 355nm. ....	48
Gráfica número 17.1, 17.2 (de izquierda a derecha). Espectro de absorción de especie transitoria y perfil temporal del material MIL-125(TI)-NH <sub>2</sub> @ PEDOT-1 registrado a distintos tiempos y a 400nm respectivamente purgados con metanol tras la excitación con láser de 355 nm.....	48

---

Gráfica número 18.1, 18.2, 18.3, 18.4 (de izquierda a derecha y de arriba a abajo). Espectros de absorción de especie transitoria y perfiles temporales del material MIL-125(TI)-NH <sub>2</sub> @ PEDOT-1 registrado a distintos tiempos y a 400nm respectivamente purgados con oxígeno y diclorometano tras la excitación con láser de 355 nm. ....	49
Gráfica número 19. Espectro de absorción de especie transitoria del material MIL-125(TI)-NH <sub>2</sub> @ PEDOT-1 registrado a distintos tiempos tras la excitación con láser de 532 nm bajo atmósfera inerte. ....	50
Gráfica número 20. Perfil temporal de la señal de especie transitoria registrada a 400nm bajo atmósfera inerte del MOF MIL-125(TI)-NH <sub>2</sub> @ PEDOT-1 tras la excitación con láser a 532nm. 51	
Gráfica número 21.1, 21.2, 21.3, 21.4, 21.5, 21.6 (de izquierda a derecha y de arriba abajo). Espectros de absorción de especie transitoria y perfiles temporales del material MIL-125(TI)-NH <sub>2</sub> @ PEDOT-1 registrado a distintos tiempos y a 400nm respectivamente purgados con metanol, oxígeno y diclorometano tras la excitación con láser de 532 nm. ....	52
Gráfica número 22.1, 22.2 (de arriba a abajo). Espectros de absorción de especie transitoria del material MIL-125(TI)-NH <sub>2</sub> @ PEDOT-1 y MIL-125(TI)-NH <sub>2</sub> @ PEDOT-2, registrados a distintos tiempos tras la excitación con láser de 532nm bajo atmósfera inerte. ....	53
Gráfica número 23. Comparación de los espectros de absorción de especie transitoria de los materiales MIL-125(TI)-NH <sub>2</sub> @ PEDOT-1 y MIL-125(TI)-NH <sub>2</sub> @ PEDOT-2, registrados tras la excitación con láser de 532nm bajo atmósfera inerte. ....	54
Gráfica número 24. Perfil temporal de la señal de especie transitoria registrada a 400nm bajo atmósfera inerte del PEDOT tras la excitación con láser a 532nm. ....	54

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Dispositivos electrónicos realizados listos para proceder a su medición en el simulador de luz solar.....	35
Tabla 2. Análisis estadístico del factor de forma. ....	57
Tabla 3. Análisis estadístico del voltaje .....	58
Tabla 4. Análisis estadístico de la intensidad máxima.....	58
Tabla 5. Análisis estadístico del voltaje del dispositivo optoelectrónico.....	59
Tabla 6. Análisis estadístico de la intensidad de los dispositivos optoelectrónicos. ....	59
Tabla 7. Análisis estadístico de la densidad de corriente. ....	60
Tabla 8. Análisis de la Varianza correspondiente al factor de forma.....	61
Tabla 9. Análisis de la Varianza correspondiente a la densidad de corriente.....	61
Tabla 10. Unidades de obra de la parte de caracterización de los materiales reticulados metal - orgánicos.....	73
Tabla 11. Unidades de obra de la parte de implementación de los dispositivos optoelectrónicos.....	74
Tabla 12. Precios unitarios de cada unidad de obra pertenecientes a la parte de caracterización.....	75
Tabla 13. Precios unitarios de cada unidad de obra perteneciente a la parte de implementación de los dispositivos optoelectrónicos. ....	76
Tabla 14. Precios descompuestos de la unidad de obra C.1 perteneciente a la parte de caracterización de los MOFs.....	77
Tabla 15. Precios descompuestos de la unidad de obra C.2 perteneciente a la parte de caracterización de los MOFs.....	78
Tabla 16. Precios descompuestos de las unidades de obras C.3 C.4 C.5 C.6 C. 7 C.8 C.9 C.10 pertenecientes a la parte de caracterización de los MOFs. ....	78
Tabla 17. Precios descompuestos de las unidades de obra C.11 C.12 C.13 C.14 C.15 C.16 C.17 C.18 C.19 C.20 C.21 C.22 C.23 pertenecientes a la parte de caracterización de los MOFs.....	79
Tabla 18. Precios descompuestos de la unidad de obra D.1 perteneciente a la parte de implementación de los dispositivos optoelectrónicos.....	80
Tabla 19. Precios descompuestos de la unidad de obra D.2 perteneciente a la parte de implementación de los dispositivos optoelectrónicos.....	80
Tabla 20. Precios descompuestos de las unidades de obra D.3 D.4 D.5 D.6 D.7 D.8 D.9 D.10 D.11 perteneciente a la parte de implementación de los dispositivos optoelectrónicos. ....	81
Tabla 21. Precios descompuestos de las unidades de obra D.12 D.13 D.14 D.15 D.16 D.17 perteneciente a la parte de implementación de los dispositivos optoelectrónicos.....	81
Tabla 22. Presupuesto parcial referido a la parte de caracterización de los MOFs.....	82
Tabla 23. Presupuesto parcial referido a la parte de implementación de los dispositivos optoelectrónicos.....	83
Tabla 24. Coste total del trabajo fin de grado.....	84



# MEMORIA



# **CAPÍTULO I**

## ***INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS***





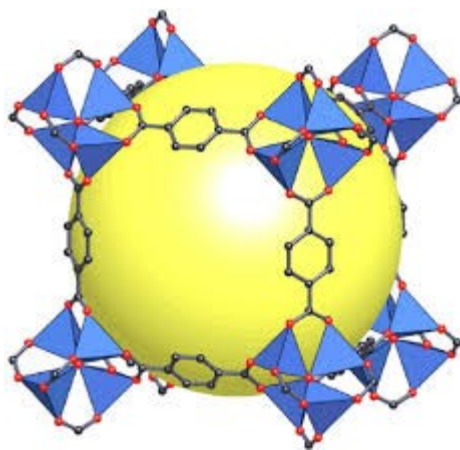
## 1. INTRODUCCIÓN.

### 1.1. ANTECEDENTES.

Desde que se sintetizó la primera estructura metal-orgánica en el año 1972 han pasado más de 40 años. Como es habitual en materiales de los que se espera una alta utilidad y un alto rendimiento en diversas y futuras aplicaciones que puedan mejorar nuestra vida cotidiana, ámbitos industriales o a niveles medicinales, han experimentado un crecimiento exponencial.

Estas estructuras metal-orgánicas (llamado en inglés metal-organic-frameworks, MOFs) están constituidas por la unión de elementos metálicos y orgánicos. Los elementos metálicos son unidades constructivas secundarias (SBUs) que se unen mediante ligandos orgánicos utilizando síntesis reticular para formar estructuras cristalinas de tres dimensiones con una alta porosidad. Las SBUs están formadas por formas geométricas rígidas como pueden ser tetraedros u octaedros y los ligandos orgánicos están formados comúnmente por estructuras bencénicas. La gran variedad tanto de unidades metálicas como de ligandos orgánicos permiten la continua aparición de nuevas y muy diversas estructuras metal-orgánicas. Así pues, no es de extrañar el amplio abanico de campos de investigación que se han abierto en el estudio de la química de materiales.

Una de las características más interesante de estos materiales es la gran porosidad que presentan. Para ello las formas rígidas de los elementos metálicos han sido claves puesto que permiten crear estructuras isoreticulares en 3D con una apertura de poro inusual en otros materiales porosos. Gracias a su porosidad, sus principales aplicaciones son el almacenamiento de gases, liberación de medicamentos y otras. Por otro lado, la presencia de ligandos orgánicos permite la aparición de respuesta frente a estímulos fotoquímicos, electroquímicos o químicos. Estas últimas propiedades son las que se han utilizado para la realización de este trabajo final de grado pues permiten, tras la absorción de luz, la fotogeneración del estado de separación de cargas con electrones y huecos actuando así como semiconductor. La separación de carga se



*Ilustración 1. Primer MOF sintetizado, MOF-5.  
Los puntos negros son carbonos, los puntos rojos son oxígenos y los cationes metálicos corresponden a óxido de Zinc*

produce cuando tras la excitación con luz, el material es capaz de transferir un electrón desde el ligando orgánico a la zona de transición del catión metálico con la generación de un hueco positivo en la parte no metálica del elemento y un electrón atrapado en la zona de transición del catión metálico con diferentes estados energéticos. La clave reside en qué en el estado de separación de cargas, el electrón puede moverse libremente por la banda de conducción, aportando así un comportamiento como material conductor.

Diversos materiales han sido estudiados en este aspecto, como son el primer MOF sintetizado, el MOF-5 o MOFs comerciales como  $\text{Al}_2(\text{BDC})_3$ . Siguiendo un proceso natural de avance en el estudio de MOFs como semiconductores, se ha determinado que los MOFs con metales de transición como el Titanio (Ti) o el circonio (Zr) con el orbital  $d^0$  desocupado aumentan la sinergia

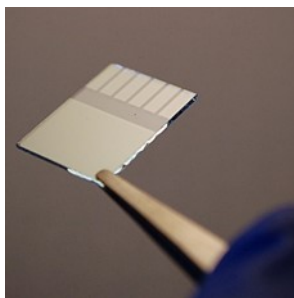


Ilustración 2. Pixelated Cathode Substrate S171. La zona más plateada se corresponde al ITO.

entre el ion metálico y el ligando orgánico para que el material funcione como semiconductor. Este hecho favorece el empleo de este tipo de materiales para la construcción de celdas fotovoltaicas.

Para la implementación de las celdas solares se suele utilizar un material conductor llamado ITO. El ITO es un material comúnmente usado en la industria electrónica en el montaje de numerosas pantallas táctiles, OLED y LCD funcionando como electrodos por su gran capacidad de conducción y su estabilidad térmica. Se suele aplicar en capas finas y una de sus características más importantes es la transparencia en la región de absorción del ultravioleta visible junto con la adherencia al material.

Uno de los elementos que se incorporan al MOF en este estudio es el polímero Poli(3,4-etilenodioxitiofeno). Este polímero es muy usado como conductor en pantallas LCDs al igual que el ITO y en células fotovoltaicas. Es transparente ópticamente cuando se sitúa en conducción. Es muy estable con un potencial de reducción bajo. Su band gap, es decir la diferencia de energía entre la capa de valencia y la de conducción, es moderado. Este material posee propiedades muy interesantes para el campo de la electroanálisis. Estos materiales se suelen utilizar como revestimientos de los electrodos ya que posiblemente activan procesos redox electrocatalíticos.

## 1.2. LA ESTRUCTURA DE LOS MOFs.

La estructura de los MOFs se asemeja a un apilamiento de cubos, donde las aristas son ligandos orgánicos y donde los vértices son cationes metálicos. Este conjunto de elementos forma estructuras cristalinas y muy porosas con un área superficial muy grande. Este tipo de estructura la podemos apreciar en la ilustración número 1.

Los ligandos orgánicos suelen ser cadenas de ácidos dicarboxílicos. Existe un amplio rango de longitud en estas cadenas. Podemos encontrar ligandos muy cortos como son el ácido oxálico, ácido fumárico, H<sub>2</sub>BDC o H<sub>4</sub>DOT (2,5-ácido dihidroxidoterftálico). Por otro lado, se pueden encontrar ligandos muy largos como son H<sub>6</sub>BTETCA, H<sub>4</sub>DH<sub>9</sub>PhDC o H<sub>4</sub>DH<sub>11</sub>PhDC. El policarboxilato aromático tereftalato (BDC) y el carboxilato aromático de anillos condensados naftaleno son dos de los ligandos más usados actualmente.

No se deben olvidar los cationes metálicos. Es de vital importancia para crear estructuras isoreticulares que estos tengan forma poliédrica. Hay tanta variedad como poliedros existen. Entre los iones metálicos más usados podemos encontrar el Aluminio, el Cobre y los llamados metales de transición como, el Zirconio, el Hafnio y el utilizado en este

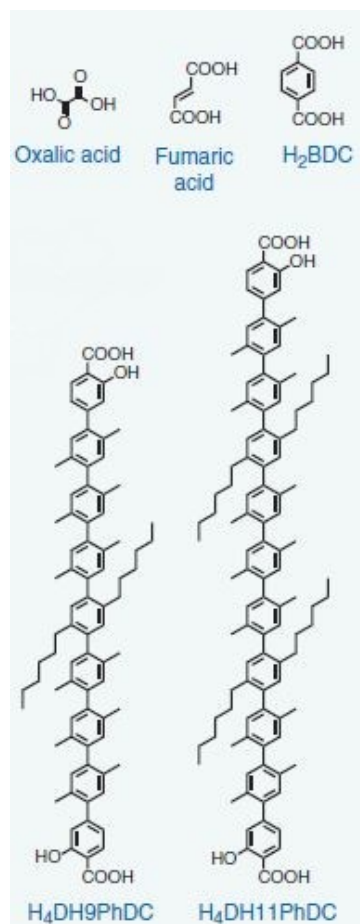


Ilustración 3. Algunos ejemplos de ligandos orgánicos.



*Ilustración 4. Algunos ejemplos de iones metálicos donde se puede observar su forma poliédrica.*

trabajo final de grado, el Titanio. Ya se ha comentado anteriormente la importancia de que los metales de transición tengan el orbital  $d^0$  desocupado.

### 1.3. SÍNTESIS DE LOS MOFs.

Existen diferentes métodos de síntesis de los MOFs. Se ha visto que los MOFs tienen una estructura reticular, es decir, se pueden ir haciendo pequeños bloques y ensamblándolos poco a poco. Esta síntesis se denomina síntesis reticular. Se han ido diseñando y construyendo bloques de características rígidas y posteriormente se

han ido ensamblando mediante fuertes enlaces. Una vertiente de esta síntesis es la llamada síntesis isoreticular. Consiste en ir variando los ligandos para obtener tamaños de poro más grandes utilizando un mismo clúster metálico. Existen diversos métodos para sintetizar MOFs.

#### 1.3.1. Métodos Termales.

Se disuelven las sales de los metales y el ligando orgánico en un disolvente orgánico dentro de un recipiente cerrado y se calienta entre 353 K y 533 K. Este es el método más común y seguro para obtener MOFs.

#### 1.3.2. Síntesis por sonicación.

Como principal característica tiene la rapidez con la que se calienta y se enfría la reacción. Este método de sonicación hace que las burbujas creadas por la irradiación sonoquímica exploten en la disolución dando temperaturas extremadamente altas junto con una alta presión. Esto deriva en la formación de cristales de MOF muy pequeños mucho más rápido que en el método termal.

#### 1.3.3. Síntesis por microondas.

Este método permite controlar la estructura y el tamaño del MOF variando la potencia de las ondas. Permite alcanzar altas temperaturas en periodos cortos de tiempo. Así pues, también sería un método más rápido que el método más tradicional, el térmico.

#### 1.3.4. Método sin disolvente.

Este método prescinde de utilizar disolventes, a diferencia de los otros tres anteriores. Simplemente se mezclan los componentes en un recipiente en unas condiciones determinadas. Se podría decir, que es el método más simple y más nuevo.

## 1.4. PROPIEDADES DE LOS MOFs.

La primera propiedad que destaca de los MOFs es su alta porosidad. La porosidad de estos materiales se empezó a investigar en los años noventa. Su estudio consistía en forzar la entrada de partículas de gas dentro de las cavidades porosas (elemento amarillo de la figura número 1) a alta presión. La primera muestra de una porosidad permanente se obtuvo insertando a alta presión dióxido de carbono y nitrógeno de forma isoterma en un MOF de Zinc con ligandos de tereftalato. La clave para preparar materiales con un alto porcentaje de porosidad y un área de BET (Brunauer-Emmett-Teller surface area) alta consiste en aumentar la capacidad de almacenamiento por unidad de peso. Para ello, la mejor opción es aumentar la longitud del ligando. Ligandos más largos provocan un aumento del volumen de almacenamiento así como un aumento de la capacidad de adsorción. Bien es cierto, que el aumento de la longitud del ligando puede favorecer la aparición de subestructuras dentro de los poros más grandes. Una de las formas para evitar la formación de estas subestructuras es crear materiales con diferentes

topologías, es decir, la necesidad de crear una segunda estructura diferente que se una con la primera estructura de forma alterna. También es importante mantener la apertura del poro por debajo del rango de los 2nm. Algunos de los MOFs más porosos hasta la fecha son, el MOF-200 ( $Zn_4O(BBC)_2$ ) y el MOF-210 ( $Zn_4O_3(BTE)_4(BPDC)_3$ ). El MOF-200 tiene una superficie BET de  $4530\text{m}^2/\text{g}$  y una porosidad del 90%. El MOF-210 tiene una superficie BET de  $6240\text{m}^2/\text{g}$  y una porosidad del 89%. Sin embargo, para la adsorción de gases es más importante y otorga más información calcular el área por volumen. En este caso, cabe destacar que el MOF-5 (figura número 1) es el que mayor área por volumen presenta con  $2200\text{m}^2/\text{cm}^3$ .

En cuanto a características térmicas, como los MOFs están compuestos por uniones fuertes, suelen mostrar una alta estabilidad térmica entre los  $250^\circ\text{C}$  y los  $500^\circ\text{C}$ . Por otro lado, carecen de una buena estabilidad química. Esto es debido a las reacciones de desplazamiento de los enlaces cuando los MOFs se encuentran bajo ambientes ácidos o en contacto con disolventes.

Dentro de las propiedades de los MOFs, se ha nombrado en el epígrafe “1.1.1.” la gran variedad de combinaciones posibles. Esta es una de las propiedades más importantes de estos materiales. No es de extrañar que uno mismo piense que cuanto más complejo sea un material, más aplicaciones tendrá este material. Lo mismo ocurre con los MOFs. Para aumentar la complejidad de su estructura, actualmente existen dos métodos muy conocidos. El primer método consiste en aumentar la complejidad geométrica de los MOFs. Consiste en unir un tipo de SBU en particular con ligandos de distintos grados de conectividad. Un ejemplo sería unir las SBUs con un ligando lineal (este ligando solo es capaz de conectar 2 SBUs) y otro ligando cuatritópico (este ligando es capaz de conectar 4 SBUs). Se ha hablado anteriormente de la interpenetración (crecimiento de subestructuras dentro de poros muy grandes). Pues bien, el procedimiento anteriormente descrito es una herramienta muy útil para crear tamaños de poro grande evitando el problema de interpenetración.

El segundo método para crear materiales más complejos es la modificación química. En los MOFs se tiene la suerte de que es posible modificar químicamente el material después de que se haya sintetizado, es decir, llevar a cabo reacciones químicas post-sintéticamente para modificar la estructura. Esta variación química de la estructura post-sintéticamente permite añadir nuevas funcionalidades en los ligandos sin modificar la estructura inicial de este material. Esta propiedad mejora en algunos casos la selectividad a la hora de realizar una adsorción de un gas determinado.

Otra forma de conseguir materiales más complejos, que no está muy desarrollada, es la incorporación de posibles centros dinámicos dentro de la estructura del MOF. Estos centros dinámicos suelen poseer una estructura robusta. Incorporando un centro dinámico robusto en un ligando se puede conseguir un MOF como receptor molecular. Un receptor molecular es aquella estructura que tiene la habilidad de acomplejar selectivamente mediante interacciones intermoleculares de algún tipo de sustrato molecular o algún tipo de sustrato iónico.

Por último, no se debe olvidar la propiedad fotoactiva de estos materiales. Esta actividad fotoactiva puede derivarse de la interacción entre los clústeres inorgánicos y los ligandos orgánicos. Otro modo de conseguir actividad fotoactiva es introducir cromóforos dentro de la estructura porosa del MOF. Será este cromóforo el que otorgue actividad fotoquímica. Por último la propiedad fotoactiva puede residir solamente en el ligando orgánico. De este modo, el ligando orgánico puede actuar como un receptor de radiación en el rango del visible. La función de receptor viene dada por los componentes metálicos que contiene el ligando. Así pues el ligando estaría funcionando como semiconductor debido a los puntos cuánticos creados por los

metales presentes en éste. De este modo, funcionando el MOF como semiconductor (separando las cargas), se puede llegar a obtener energía química gracias a la luz.

### **1.5. APLICACIONES.**

Debido a las propiedades que se han descrito antes, se puede deducir que existe una gran diversidad de aplicaciones de los MOFs. Las principales aplicaciones van desde la liberación controlada de medicamentos, el llamado drug delivery, hasta la aplicación de MOFs como material fotoactivo en células fotovoltaicas. Ésta última como aplicación principal de este trabajo final de grado.

#### **1.5.1. Liberación controlada de medicamentos (drug delivery).**

Debido a la capacidad de biodegradarse, de transportar grandes cargas de medicamentos dentro de sus poros y de su condición híbrida, han ido emergiendo como una muy buena plataforma para la liberación controlada de medicamentos. En primer lugar, son capaces de transportar medicamentos como el ibuprofeno o el ácido nítrico. En segundo lugar, se está investigando la reducción de escala de estos MOFs para llegar a los NMOFs, que son los MOFs de tamaño nanométrico. Estos materiales, son más viables como método de transporte y suministro selectivo de profármacos de cisplatino. Los medicamentos de cisplatino son muy utilizados para tratar sarcomas, linfomas y carcinomas mediante quimioterapia. Aunque sea un hecho la utilidad de este tipo de materiales en este ámbito, no será hasta dentro de cierto tiempo que puedan ser implantados con seguridad hacia el paciente.

#### **1.5.2. Reprocesamiento nuclear.**

Uno de los principales problemas de la generación de energía por medios nucleares son sus propios residuos. La aplicación de los MOFs en el ámbito nuclear estriba en el control de estos residuos y en la ayuda para volver a procesar el combustible. El reprocesamiento nuclear consiste en separar aquellos elementos que puedan volverse a utilizar, como son los materiales fisibles (uranio y plutonio), de los materiales fusibles que existan en el combustible utilizado en los reactores. De este modo, los materiales fisibles pueden ser reintroducidos mediante óxidos mezclados en nuevos elementos de combustible nuclear para ser utilizados. Así pues, la consecuencia es una reducción de los residuos nucleares.

La función de los MOFs en este proceso se basa en la adsorción y selección de los gases radiactivos más nocivos presentes en el residuo del combustible, como el yodo. Además, gracias a la selectividad de que se le puede dotar al MOF para absorber un gas determinado, se favorece a la reducción del volumen de aquellos residuos considerados más contaminantes. Por otro lado, el MOF también puede ser utilizado para realizar tareas de limpieza en caso de accidente nuclear. Cabe anotar que existen soluciones más caras y no tan efectivas, como tratar de eliminar el yodo con Zeolitas cargadas con plata.

#### **1.5.3. Catálisis Heterogénea.**

Aunque las sílices meso porosas y las zeolitas ofrecen un amplio campo de aplicación dentro de la catálisis heterogénea, la ventaja que presentan los MOFs es la posibilidad de incorporar centros metálicos catalíticos gracias a su naturaleza híbrida metal-orgánica. Otra gran ventaja que proporciona la utilización de estos materiales dentro de la catálisis heterogénea es la gran selectividad que poseen. Disminuyendo o aumentando el tamaño del poro y funcionalizando además los ligandos orgánicos se pueden seleccionar ciertos reactivos y productos de un modo más eficaz. Al estar los reactivos dentro de los poros de los MOFs, éstos pueden acceder a una mayor cantidad de centros activos. Por otro lado los MOFs que no poseen tamaño de poro suficiente para permitir el paso de reactivos o productos son igualmente útiles para realizar

catálisis. Esto se debe a la reacción que se produce en el exterior del MOF, y pueden ser alcanzados entornos de coordinación libres en los nodos metálicos.

Se debe tener en cuenta que por encima de los 250°C-500°C el MOF carecen de estabilidad térmica. Esto limita bastante el campo de aplicación como catalizadores, pues no pueden hacer frente a catálisis en condiciones duras. Por el contrario, son muy útiles a la hora de la producción para la química fina o para los enantiómeros.

Otra de las ventajas de utilizar MOFs en este ámbito es su capacidad de reciclaje y reutilización. Unos MOFs ya utilizados para catalizar una reacción, pueden ser otra vez utilizados para catalizar otra reacción.

#### **1.5.4. Separación y almacenamiento de gases.**

Esta es una de las principales y más antiguas aplicaciones de los MOFs. Principalmente, se utilizaban para la absorción de hidrógeno, dióxido de carbono y metano. Esto es debido a que su estructura, semejante a una techumbre construida mediante nudos articulados, permite la incorporación de elementos en su interior sin apenas necesidad de esfuerzo.

La separación de gases depende del tamaño del poro y de la aceptación química de los gases que van a ser absorbidos por el MOF. Se pueden distinguir dos tipos de MOFs. En primer lugar existen los MOFs de tipo flexible. En ellos la posible adsorción depende totalmente de la capacidad que tenga el MOF para deformarse. En segundo lugar se tienen los MOFs de tipo rígido. En este caso, se debe tener en cuenta que existe una diferencia a la hora de interactuar entre la parte adsorbente y la parte del adsorbato. Este hecho provoca que el MOF puede tener una selección preferencial por un gas o por otro. Este mecanismo también ha sido utilizado para separar hidrocarburos y en procesos de separación dinámicos.

Se está abriendo un nuevo campo de aplicación muy prometedor para los MOFs en la reducción del tipo de emisiones de los vehículos de combustión interna. Lo que se pretende es realizar la adsorción de dióxido de carbono. Son ya varios MOFs los que han dado resultados prometedores, MOF-177 y MOF-200. Sus aforos de adsorción son 1470mg/g a 3.5MPa y 2437mg/g a 5Mpa ambos a temperatura ambiente respectivamente. Una nueva puerta de investigación en el entorno de la absorción de dióxido de carbono, es la posibilidad de que el dióxido de carbono se absorba químicamente en la estructura del MOF. De este modo se formarían así carbonatos orgánicos. La ventaja de la formación de carbonatos orgánicos radica en la posibilidad de su reversibilidad.

La importancia de la adsorción de metano se halla en la capacidad de duplicar y triplicar la cantidad de gas que puede ser almacenado en un recipiente que no incluye el MOF en su interior. La empresa BASF ya comercializa este tipo de materiales con el fin de abastecer los depósitos de los vehículos. Los MOFs más utilizados son el MOF-200 y el MOF-210 con una capacidad de adsorción de 446mg/g y 476mg/g a 8MPa y temperatura ambiente respectivamente.

Por último, cabe enfatizar en los avances que el hidrógeno nos pueda otorgar en un futuro próximo. El hidrógeno se postula en muchos casos como el combustible del futuro, puesto que sus emisiones serían prácticamente nulas. Ya son varios los países que apuestan por el funcionamiento de un transporte público basado en la energía mediante hidrógeno. Uno de los ejemplos más recientes reside en Alemania. La empresa Alstom anunció en 2016 que estaba preparando un tren que funcionaría con pila de hidrógeno y sería funcional a partir de 2018 (Europa Press, 2016). Ya es oficial que las últimas pruebas han sido satisfactorias (Digital Trends,

2017). Por este hecho y visto que anteriores materiales porosos estudiados para poder almacenar este elemento no son satisfactorios, bien porque no poseen una buena desorción o porque no posean una buena adsorción, los MOFs con sus propiedades porosas y flexibles ofrecen un campo de estudio muy prometedor. El MOF con mayor capacidad de adsorción de hidrógeno hasta la fecha ha sido el UN-100.

### 1.5.5. MOFs como semiconductores.

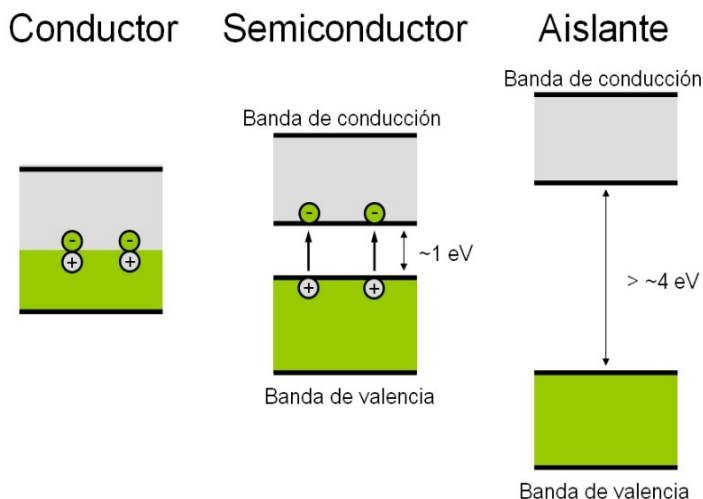


Ilustración 5. Ilustración sobre conductor, semiconductor y aislante.

Los MOFs pueden actuar tanto como aislantes como conductores, propiedad típica de materiales semiconductores. Cuando el MOF no está excitado, este funcionaría como un aislante mientras que si el MOF está excitado funcionaría como conductor. Cuando el material se excita, la presencia de ligandos orgánicos activos en transformaciones redox hacen posible la transferencia de un electrón a la parte metálica. De este modo se genera un hueco positivo en la parte perteneciente al ligando

orgánico y un electrón atrapado en la zona de transición del catión metálico con diferentes estados energéticos. Esta conducción es debida a la existencia de un tipo determinado de ligando orgánico y un tipo determinado de catión metálico. Pero existen otros dos caminos para hacer que un MOF tenga conductividad.

Una de las otras dos formas que existen se basa en la conducción iónica. La conducción iónica debe darse a través de distintas moléculas. Estas pueden ser clústeres de moléculas de agua residente dentro de las cavidades porosas del material en cuestión o incluso por medio de imidazoles. Otra vía para dar conductividad a estos materiales es mediante el apilamiento de moléculas aromáticas. Estas moléculas aromáticas deben de tener la característica de poseer una alta densidad de electrones. Para conseguir apilar las moléculas aromáticas en los MOFs se reducen moléculas de antraquinona en el entorno de la síntesis. Este hecho hace que sea posible anexar y agrupar un radical orgánico.

### 1.5.6. MOFs como fotocatalizadores.

El carácter semiconductor de los MOFs, es garantía de que puedan funcionar como fotocatalizador. Al poder crear separación de carga, pares hueco-electrón, los MOFs son aptos para formar radicales libres que puedan reaccionar en un segundo paso acelerando así la reacción. En concreto, cabe destacar que los materiales reticulados metal-orgánicos que contienen titanio o zirconio han sido empleados en un amplio rango de transformaciones fotocatalíticas como la reducción de dióxido de carbono y la evolución y oxidación de compuestos orgánicos. Por otro lado, muchos MOFs, como el que se estudia en este trabajo final de grado, basados en ligandos de tereftalato muestran una absorción óptica solo en la región ultravioleta, mientras que lo que se pretende conseguir en el ámbito de la fotocatalisis es la utilización de todo el espectro solar. Para hacer frente a este problema, se ha demostrado

en cantidad de artículos que la inclusión de un grupo amino en el ligando orgánico aumenta la absorción en la región visible (gráfica número 3). Este aumento de absorción al incorporar el grupo amino al ligando BDC mejora la actividad fotocatalítica del MOF.

Cabe distinguir que el primer MOF utilizado para investigar su actividad fotocatalítica fue el MOF-5. Este MOF-5 es muy utilizado para degradar el fenol. El fenol es un contaminante que se encuentra en el ambiente procedente de emisiones tanto naturales como de procesamientos en la industria. Este contaminante está formado por un anillo bencénico con un radical OH.

### 1.5.7. Aplicación de los MOFs en Dispositivos Optoelectrónicos.

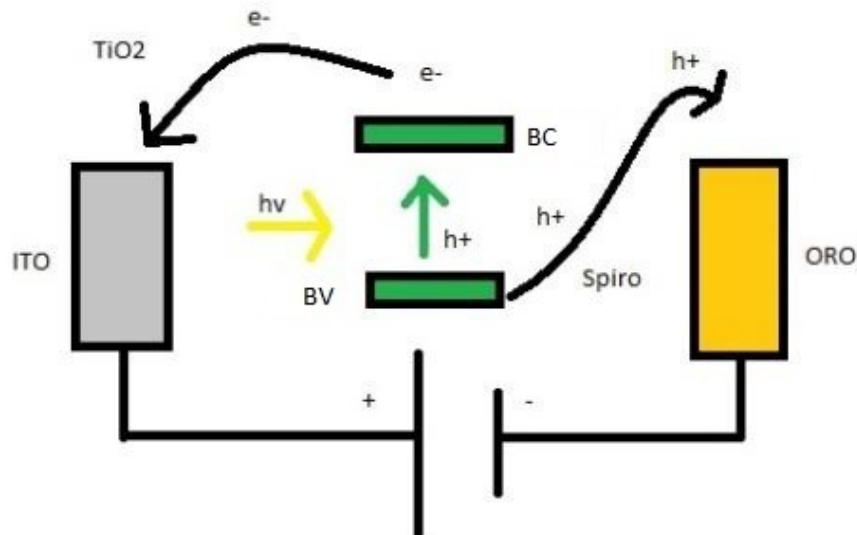


Ilustración 6. Funcionamiento de un dispositivo optoelectrónico.

Debido a la dualidad onda-corpúsculo de la luz. Cada haz de ondas individuales está formado por fotones de determinada energía, que es equivalente a la constante de Planck multiplicada por la frecuencia de la onda.

Los materiales reticulados metal-orgánicos, son capaces de generar separación de cargas tras la excitación con luz de longitud de onda adecuada. En combinación con un material que acepte electrones y otro material aceptor de huecos se puede generar una corriente, pues evitaría que al excitar el MOF, las especies transitorias, el estado de separación de carga, se recombinara. Se ha explicado en epígrafes anteriores la importancia del ITO en esta aplicación. Éste será el material que hará posible que el electrón pueda llegar al electrodo. Seguidamente, la capa de óxido de titanio se encarga de hacer de material aceptor de electrones. Por otro lado, el Spiro hará de aceptor de huecos y el MOF se sitúa en medio de los dos materiales aceptores. Por último, mediante el evaporador, se aplica la capa de oro que hará que el hueco llegue al electrodo.

Este tipo de dispositivos tiene aplicaciones tanto en nuestra vida cotidiana como aplicadas en la industria. Fotodiodos, fotorresistencias, fototransistores y células solares son algunos de los dispositivos optoelectrónicos más importantes. Esta última aplicación goza de gran importancia. El poder excitar el MOF mediante radiación solar, nos ofrece la posibilidad de obtener energía eléctrica a través de la energía química generada por la irradiación. Ésta es una aplicación no muy desarrollada en los MOFs, es relativamente nueva, y abre un importante abanico de posibilidades. Otro material que aparece como principal competidor de los materiales reticulados metal-orgánicos como fase fotoactiva de las celdas solares son las perovskitas.



## 2. OBJETIVO.

Visto el epígrafe de la introducción, puede entenderse que el objetivo del presente Trabajo Fin de Grado es el estudio de los materiales tipo MIL-125(Ti). El estudio consiste en caracterizar fotofísicamente los MOFs para poder detectar los espectros de absorción y los tiempos de vida de las especies transitorias que se generan tras la excitación. Para ello se emplea un equipo de fotólisis de destello láser.

Se estudiará la influencia de introducir dentro de sus cavidades porosas un polímero conductor llamado Pedot para determinar si produce una mejora en la absorción en la región visible y en los tiempos de vida de las especies transitorias de los distintos materiales. También se estudiará la influencia de incorporar un amino al ligando BDC.

Seguidamente, el segundo objetivo es la preparación de dispositivos optoelectrónicos empleando los distintos MOFs preparados como fase activa y el estudio de la intensidad, el voltaje, la densidad de corriente y el factor de forma de cada dispositivo y determinar la viabilidad de cada uno de ellos hacia una futura aplicación industrial.

Por último se determinará si ha sido eficaz incorporar tanto el grupo amino en el ligando como el PEDOT superponiendo los resultados obtenidos en la caracterización fotofísica y en la construcción y medida de los dispositivos.

## 3. MOTIVACIÓN.

El presente Trabajo Fin de Grado consta de muchas horas de laboratorio, de recopilación de artículos, de búsqueda de información, de aprendizaje para utilizar los distintos instrumentos. La escritura no es un trabajo fácil, porque uno siempre suele pensar que no está a la altura de esta circunstancia.

La ingeniería industrial abarca un abanico prácticamente infinito de posibilidades a las que dedicarse en un futuro. Es totalmente evidente que se adquiere una base muy grande de conocimientos científicos año tras año, asignatura tras asignatura. Estos conocimientos que la sociedad y nuestro entorno ha permitido que se estudien a nivel público, tienen inherente en su carácter el ser devueltos para mejorar la vida de todos aquellos que lo necesiten.

Es esta la motivación principal que le otorgo a este estudio. Cuando entré en la carrera quería desarrollar algo en mi vida futura que fuera totalmente útil para el resto de seres humanos. Estamos viviendo una época donde el terrorismo y las guerras van en aumento y no es de extrañar que un factor fundamental sea la crisis energética que se cierne sobre la humanidad. Ojalá, el presente trabajo fin de grado otorgue ventajas y sea útil para una futura energía más limpia y más asequible. Para fomentar un mundo donde la guerra y la violencia, la lucha por la supremacía energética, queden arrinconada en los libros de historia.

Por otro lado, la química siempre ha sido una de mis grandes pasiones. Los valiosos conocimientos que me ha otorgado estar en un laboratorio, el manejo de sofisticados equipos como el de fotólisis de destello láser, el uso de la cámara seca, las distintas técnicas de aplicación de cada material. El ámbito de la química es bastante desconocido dentro del perfil de la ingeniera industrial y sobretodo, el ámbito de la fotofísica. Era inherente en mi aprender más y más sobre química después de aquellas primera clases del segundo cuatrimestre de primero del Grado en Tecnologías Industriales.

Consecuencia de todo esto ha sido la realización de este Trabajo fin de Grado.

#### 4. JUSTIFICACIÓN.

En el mundo actual se vive una lucha de poder muy grande para dominar el potencial energético mundial, basado en el dominio de los combustibles fósiles, pues son recursos muy limitados para el nivel de crecimiento de la humanidad. A parte, estos combustibles generan gases y contaminantes que están afectando al clima de una forma muy drástica y prácticamente irreversible.

De todo lo anterior se deduce la necesidad de generar una energía limpia, barata, eficiente y de calidad que pueda solucionar todos los problemas que están generando todos aquellos métodos actuales de generación de energía contaminantes y perjudiciales para el medio ambiente.

Por otro lado, el empleo de materiales tipo MIL-125(TI) radica en la incorporación de titanio, un elemento de los llamados de transición, puesto que tiene el orbital  $d^0$  incompleto. Esto facilita como se ha visto anteriormente la generación de energía eléctrica a partir de la energía química.

La decisión de utilizar materiales que contuvieran en sus ligandos el grupo amino reside en la necesidad de aprovechar al máximo la región visible del espectro de luz solar. Se sabe que al introducir post-sintéticamente el amino, aumenta la absorción de los materiales MIL-125(TI) en la zona visible. Por otro lado, hay varios estudios que prueban que la incorporación del amino en el ligando BDC aumenta la actividad fotocatalítica del MOF. En este mismo sentido, se estudia la incorporación del PEDOT. Este material tiene un band gap moderado y un potencial de reducción bajo al igual que el titanio, el clúster que lo acompaña. De este modo se espera que ambas incorporaciones, tanto el amino como el PEDOT influyan positivamente en las aplicaciones optoelectrónicas descritas en epígrafes anteriores.

## **CAPÍTULO II**

### ***PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL***



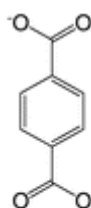
## 1. INTRODUCCIÓN.

### a. Descripción de los materiales utilizados.

Los MOFs empleados en este trabajo experimental con la finalidad de estudiar el efecto de la incorporación de PEDOT en sus propiedades fotofísicas son:

#### i. MIL-125(Ti).

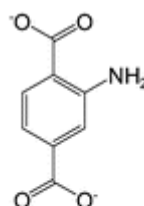
Es un MOF constituido por ligandos BDC (1,4 benceno dicarboxílico) uniendo octaedros bidimensionales de titanio ( $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)_6$ ) con disposición igual a la de un octaedro regular de forma cíclica. Este tipo de unión da lugar a una estructura pseudo-cúbica tridimensional tetragonal, compuesta por "jaulas" octaédricas (12.5Å) o tetraédricas (6Å).



BDC

#### ii. MIL-125(Ti)- NH<sub>2</sub>.

Este MOF se obtiene sustituyendo el ligando del MOF anterior por 2-amino benceno dicarboxílico ( $\text{H}_2\text{BDC}-\text{NH}_2$ ). Las características estructurales definidas son las mismas que tiene el MIL 125(Ti) a excepción de una reducción del tamaño del poro y del área causada por la presencia del grupo amino.



BDC-NH<sub>2</sub>

Los ligandos BDC son comúnmente usados para crear estas estructuras metálicas y orgánicas. Este ligando entra dentro del tipo de los ligandos policarboxilatos aromáticos, que ofrecen una gran robustez química. Esta robustez química permite una notable estabilidad térmica. El oxígeno con el que cuenta el ligando BDC permite una gran variedad de modos de coordinación así como beneficia a la antes nombrada estabilidad térmica. Así pues, ofrece unas ventajas muy interesantes para la creación de los MOFs. En el segundo MOF (MIL-125(Ti)- NH<sub>2</sub>), el objetivo de añadir el grupo amino al ligando es aumentar la absorción en la región visible.

Los MOFs descritos tienen el Titanio como ion metálico. Este metal forma parte de los llamados metales de transición, situados en la parte central de la tabla periódica (su número atómico es el 22). Tiene electrones en el orbital d, que se pueden perder muy fácilmente, de forma que puede llegar a tener potenciales de reducción negativos, ofreciendo así una gran resistencia a la corrosión. Por otro lado este tipo de metales son muy buenos catalizadores, cuentan con una gran dureza y pueden formar parte de aleaciones.

El polímero empleado para incorporar en el interior de los poros de los MOFs es el polímero conjugado (Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)) PEDOT. La principal característica por la que hemos utilizado este material es la capacidad de cargarse positivamente. De la última característica se deduce la aplicación en celdas solares. También cuenta con un potencial de reducción bajo, al igual que el ion metálico utilizado. Posee gran estabilidad y una diferencia entre la banda de valencia y la de conducción moderada (band gap).

El proceso para incorporar el PEDOT en los MOFs es el siguiente.

- Se activan 200mg del MOF a vacío a 100°C toda la noche.
- Al día siguiente se disuelven 135µl de EDOT en 4ml de hexano y se purga con nitrógeno.
- Se añade dónde está el MOF activándose y se deja en nitrógeno a temperatura ambiente 6 horas.
- Luego se filtra a vacío y posteriormente se polimeriza añadiendo una disolución de 465mg de cloruro de hierro en 4ml de acetonitrilo y se deja hasta el día siguiente.
- El día siguiente se centrifuga 6 veces hasta que se queda transparente y se lava con acetonitrilo.

b. Así pues los materiales que hemos caracterizado son:

- PEDOT.
- MIL-125(Ti).
- MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub>.
- MIL-125(Ti) @ PEDOT.
- MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-1.
- MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-2.

## **2. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA Y REALIZACIÓN DE MEDIDAS EN EL ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ULTRAVIOLETA VISIBLE POR REFLECTANCIA DIFUSA.**

En primer lugar se han tenido que preparar las disoluciones de cada material. Para ello se han pesado en la balanza dentro de un vial 2.5mg de cada muestra y a continuación se han añadido 5ml de agua destilada con la ayuda de una pipeta Eppendorf. Estas suspensiones se han introducido en el sonicador durante 15 minutos para favorecer la dispersión. Posteriormente se ha traspasado cada material a unas cubetas de cuarzo de (10x10 mm<sup>2</sup>) mediante una pipeta desechable, depositando unos 3ml de cada muestra en cada una de las cubetas. Hacer constar

que se utilizan cubetas de cuarzo suprasil puesto que estas no absorben en la región del ultravioleta visible.

Como la suspensión se ha realizado con agua destilada, se emplea agua destilada como blanco de las medidas. De este modo se ha conseguido caracterizar todos los materiales para observar sus bandas de absorción en la región del Ultra-Violeta Visible.

### **3. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA PARA REALIZAR LAS MEDIDAS EN EL EQUIPO DE FOTOLISIS DE DESTELLO LÁSER.**

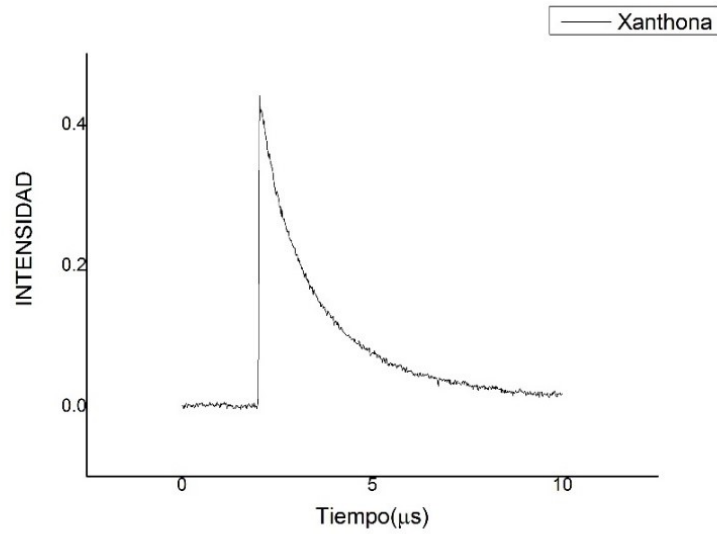
A partir de las suspensiones preparadas anteriormente se realiza la dilución necesaria para ajustar la absorbancia de las suspensiones a 0.3 para una longitud de onda de 355nm y a 0.6 para una longitud de onda de 532nm utilizando espectrofotómetro UV-Visible. Los materiales medidos a 355nm son aquellos que no contienen PEDOT; MIL-125(Ti) y MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub>. Los materiales medidos a 532nm son aquellos que contienen PEDOT; MIL-125(Ti) con PEDOT, MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub> con PEDOT, MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub> con más cantidad de PEDOT y por último, el PEDOT solo.

La tercera etapa para preparar las muestras es el purgado. Para realizar el purgado se utilizan dos agujas de diferente tamaño que se introducen en la cubeta a través del septum. La aguja larga (aguja de punción) se introduce en la disolución y se conecta a través de un conducto de plástico (cánula) a las salidas de gas (Ar,N,O<sub>2</sub>,Aire a presión). La aguja más corta (aguja intramuscular G21 Verde 0.8x25mm) se coloca traspasando unos milímetros el septum y de este modo se crea un circuito gas. El gas que se está utilizando para purgar la muestra entra por la aguja de punción y expulsa el aire de dentro de la cubeta al exterior. Este proceso se realiza durante diez minutos de modo que el gas que quede dentro de la cubeta y en contacto con la muestra sea el deseado. No olvidar el purgado con Metanol (CH<sub>3</sub>OH) y Diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Éste se realiza de forma diferente al anterior procedimiento descrito para el purgado con gases. Estos compuestos son líquidos a temperatura ambiente. Considerando que nuestras muestras son una suspensión del material en agua destilada, simplemente se han añadido unos 300µl de Metanol o Diclorometano con una pipeta de precisión Eppendorf. Así pues, una vez purgada una muestra con Metanol no puede ser utilizada para ser purgada con Diclorometano ni viceversa. Tener en cuenta que el purgado se utiliza solo para el equipo de destello láser.

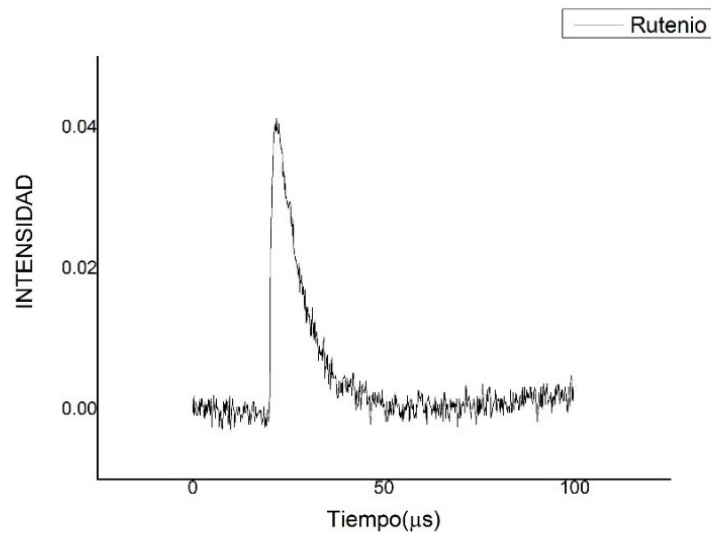
Antes de poder realizar las mediciones hay que alinear el equipo de fotólisis de destello láser y comprobar su buen funcionamiento. El alineamiento del rayo láser se realiza mediante espejos y con la ayuda de un papel térmico para comprobar en todo momento donde está impactando el láser. Terminamos de alinear el láser cuando vemos que el haz impacta y traspasa el porta cubetas del equipo.

La sustancia patrón empleada para la comprobación del buen funcionamiento del equipo depende de la longitud de onda a la que se van a realizar las mediciones. Si se van a realizar a 532nm se comprueba con una disolución acuosa de Ru(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> a una absorbancia dentro del rango [0.6, 0.7] a dicha longitud de onda. Para realizar la comprobación a 355nm se utiliza Xanthona disuelta en acetonitrilo (CH<sub>3</sub>CN) con una absorbancia en el rango [0.2, 0.3] a dicha longitud de onda. Ambas muestras deben ser purgadas con un gas inerte (Argón o Nitrógeno). La longitud de onda a la que se registra la señal también depende del compuesto empleado. Debe ser una longitud de onda a la que absorba la especie transitoria generada tras excitar el compuesto con el láser. Así pues, para la Xanthona se registró la señal a 612nm ya que el estado

excitado triplete de la Xanthona absorbe a dicha longitud de onda. En cambio, para el  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$  a 380 nm ya que el estado excitado triplete del  $\text{Ru}^{2+}$  absorbe a esta longitud de onda.



Gráfica número 1. Perfil temporal de la señal registrada a 612 nm tras la excitación a 355 nm de una disolución de Xanthona bajo atmósfera inerte.



Gráfica número 2. Perfil temporal de la señal registrada a 350 nm tras la excitación a 532 nm de una disolución de Rutenio bajo atmósfera inerte.

En este equipo se han realizado cuatro ensayos para cada material.

- Purgado con gas inerte.
- Purgado con Oxígeno.
- Purgado con Diclorometano.
- Purgado con Metanol.



Todas las medidas realizadas con el equipo de fotólisis de destello láser comparten:

- a. Los perfiles temporales se han medido a:
  - Voltaje por división: 20mV.
  - Escala de tiempo 50 microsegundos.
- b. Los Espectros se han realizado empleando:
  - Rango de 800-300 nm.
  - Número de disparos por toma de medida entre 5 y 10 dependiendo de la respuesta del material o el estado del láser el día que se realizó. Es un intervalo razonable para obtener medidas con una buena relación señal/ruido.
  - Se han recogido datos cada 10nm.

#### 4. PREPARACIÓN DE LAS CELDAS FOTOVOLTAICAS.

La preparación de las celdas fotovoltaicas ha requerido de un procedimiento experimental especialmente meticuloso debido a la delicadeza de los dispositivos con la base de ITO. El ITO es un compuesto químico que está formado por óxido de indio y óxido de estaño. La placa utilizada es la S171 Pixelated Cathode Substrates de la casa Ossila.

##### 4.1. PREPARACIÓN DE LA CAPA DENSA DE TITANIO.

La capa densa de titanio se prepara a partir de una disolución de isopropóxido de titanio (IV) ( $C_{12}H_{28}O_4Ti$ ) en acetil acetona ( $C_5H_8O_2$ ), en las siguientes proporciones: 1.025 ml de acetil acetona y 1.524 ml de isopropóxido de Ti (IV). Hay que tener en cuenta que el isopropóxido de Ti (IV) se hidroliza en presencia de la humedad del ambiente por lo que se debe extraer bajo atmosfera inerte. Se vierte en un vial en el que previamente se ha introducido la acetil acetona. La reacción es exotérmica por lo que se debe hacer con extrema precaución y bajo campana de extracción como medida de precaución a la inhalación de los vapores generados. Seguidamente, se diluye la disolución anterior 1/10 en etanol ( $C_2H_5OH$ ). Empleando 2ml de la disolución de isopropóxido de Ti (IV) en acetil acetona y 18ml de etanol, habrá cantidad suficiente para poder preparar 12 dispositivos.

Esta disolución en etanol se aplica sobre los dispositivos de ITO. La aplicación se realiza a 450°C, por tanto se lleva a cabo dentro de la campana extractora y sobre una placa calefactora cerámica. Por otra parte, los dispositivos de ITO se depositan de tres en tres en la anterior placa y se cubren mediante dos portaobjetos dejando una región de 4x15mm (color negro de la figura número 7). A una distancia de 20cm de altura en paralelo al vector superficie de las plaquitas, se procede al pintado de éstas con el aerógrafo mediante flujo de nitrógeno. La cantidad de disolución a dispensar cada tres dispositivos es de 4.5ml.

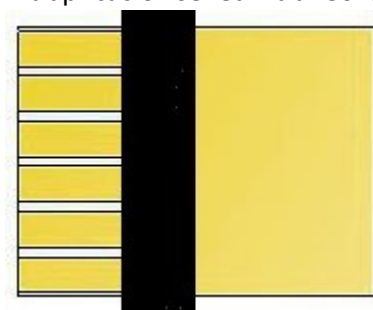


Ilustración 7. Área de aplicación de la capa densa de titanio.

Una vez se ha realizado la aplicación, se hace un tratamiento de recocido en la mufla con una rampa de 0°C a 450°C en media hora. Se mantienen a 450°C

durante media hora más para luego dejar enfriar hasta temperatura ambiente. Con este tratamiento lo que se pretende es reducir la dureza de la capa de titanio.

#### 4.2. DEPOSICIÓN DEL MATERIAL FOTOACTIVO SOBRE EL DISPOSITIVO.

Se ha preparado una pasta para poder depositar los materiales fotoactivos. Para su preparación primero se pesan 50mg de material fotoactivo. Seguidamente se añaden 1.5ml de una disolución preparada previamente con 10ml de acetona ( $C_3H_6O$ ) y 5ml de terpineol ( $C_{10}H_{18}O$ ). Luego las pastas se dejan en el agitador evaporando la acetona.

Debido a que la tensión superficial de la pasta impide una aplicación uniforme, ésta se ha realizado en una placa cerámica a 70°C, que permite que se evapore el terpineol y que aumente su viscosidad. Para ello se ha colocado el dispositivo sobre un papel de aluminio tapando los píxeles superiores y parte del electrodo inferior de ITO. De este modo queda una franja de material un poco más extensa que la capa densa (color naranja de la figura 8). Tras la aplicación, se deja cada dispositivo en la placa hasta que se haya secado y adherido el material (una hora y media aproximadamente).



Ilustración 8. Área de aplicación de la capa de material.

#### 4.3. APLICACIÓN DEL SPIRO.

El SPIRO-MeOTAD > 99.5% se aplica en disolución mediante la técnica del Spin Coating para obtener una capa fina que cubra el dispositivo. Primero se prepara una disolución de 170mg de sal de Litio (trifluorometano sulfonamida Sal de Litio) en 1ml de acetonitrilo ( $C_2H_3N$ ). En segundo lugar, se utilizan 10ml de clorobenceno ( $C_6H_5Cl$ ), 76.9µl de tert butyl piridina y 166µl de la disolución de sal de litio. En tercer lugar, se toman 0.5ml de esta disolución y se le añade 100mg de Spiro. De esta última disolución se depositan mediante la técnica del Spin Coating 35µl en cada dispositivo. Una vez aplicado el SPIRO, se deja calentar durante una hora a 110°C para eliminar cualquier rastro de disolvente. La aplicación del Spiro mediante la técnica del Spin Coating, como el paso posterior, se han realizado dentro de la cámara seca.

#### 4.4. APLICACIÓN DEL ORO.

El oro se aplica mediante la técnica de la evaporación en una campana de vacío. La función principal del oro es conectar el material con los electrodos (píxeles) de la placa. Para que exista una buena conexión se debe limpiar de material esta zona del soporte, si se ha pintado como se indica en la franja naranja de la figura anterior no es necesario realizar esta limpieza. Una vez se hayan limpiado los dispositivos se introducen en la máscara E345 Double sided cathode mask small or single pixel for pixelated cathode substrate system de la casa Ossila. La máscara se deposita en la campana de vacío del evaporador.



Ilustración 9. Double Sided Cathode Mask Small or Single Pixel for pixelated Cathode Substrate System E345

#### 4.5. SIMULADOR SOLAR.

Una vez preparados los dispositivos se miden las correspondientes curvas de intensidad voltaje irradiándolos en el simulador solar. Existe un soporte rectangular donde hay cinco electrodos. Un electrodo se destina solamente para la parte inferior del soporte, la más grande (ver figura número 2). Así pues los cuatro electrodos sobrantes, se deben de centrar en cada uno en los píxeles centrales situados a la parte de arriba del soporte (ver figura número 2 y anexo).

#### 4.6. DISPOSITIVOS OPTOELETÓNICOS FINALIZADOS.

	<p>Dispositivos optoelectrónicos correspondientes al MOF MIL-125(TI).</p> <p>Se puede apreciar el color blanco característico de este material.</p>
	<p>Dispositivos optoelectrónicos correspondientes al MOF MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub>.</p> <p>Se aprecia el color amarillo aportado por el grupo amino que va incorporado en el ligando orgánico.</p>
	<p>Dispositivos optoelectrónicos correspondientes al MOF MIL-125(TI) @ PEDOT.</p> <p>Se observa el color azul oscuro. Este color está aportado por el polímero PEDOT que se ha incluido en su interior.</p>
	<p>Dispositivos optoelectrónicos correspondientes al MOF MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-1.</p> <p>Se observa un color que tiende a verde oscuro. El color verde oscuro proviene del color amarillo característico del grupo amino y del color azul oscuro característico del PEDOT.</p>
	<p>Dispositivos optoelectrónicos correspondientes al MOF MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-2.</p> <p>Se puede observar un color verde más oscuro que el del material con la primera cantidad de PEDOT. El aumento de la oscuridad se basa en el aumento de PEDOT en el MOF.</p>

Tabla 1. Dispositivos electrónicos realizados listos para proceder a su medición el simulador de luz solar.



## **CAPÍTULO III**

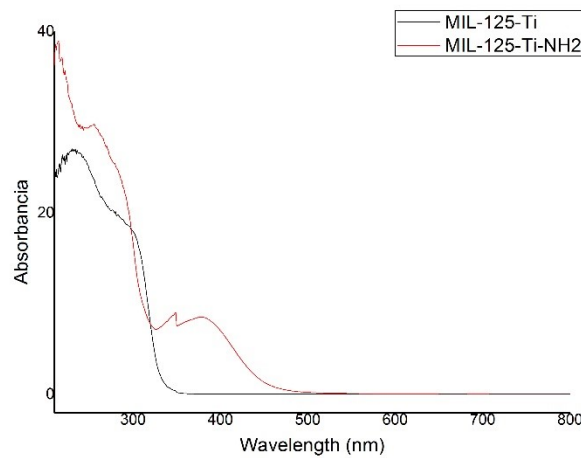
# ***RESULTADOS Y DISCUSIÓN***



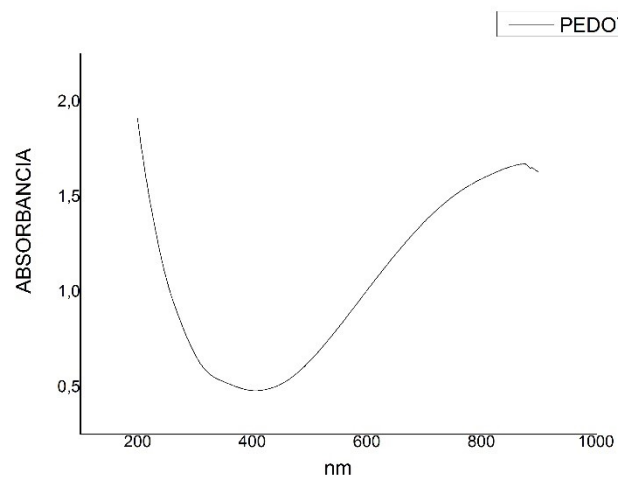
## 1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ULTRAVIOLETA VISIBLE POR REFLECTANCIA DIFUSA.

Se ha registrado el espectro de absorción UV-Vis por R.D de todos los materiales con el objetivo de determinar el rango de longitud de onda en el que absorbe cada material.

En la gráfica 3, se observa que los espectros de absorción de los MOFs MIL-125(Ti) y MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub> presentan una banda que va desde 225 nm hasta 300 nm que es debida al Ti<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>4</sub> y a la estructura bencénica del ligando tereftalato. También, podemos observar la influencia del cambio del ligando BDC por el 2-amino benceno dicarboxílico (H<sub>2</sub>BDC-NH<sub>2</sub>) en el espectro de absorción del MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub>. En este caso se observa una nueva banda de absorción centrada a 400nm que se debe a la presencia del grupo amino en el ligando.



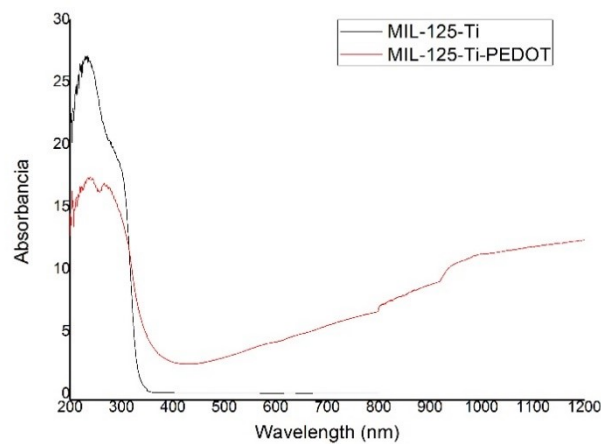
Gráfica número 3. Espectro de absorción UV-visible por reflectancia difusa de los materiales sin PEDOT.



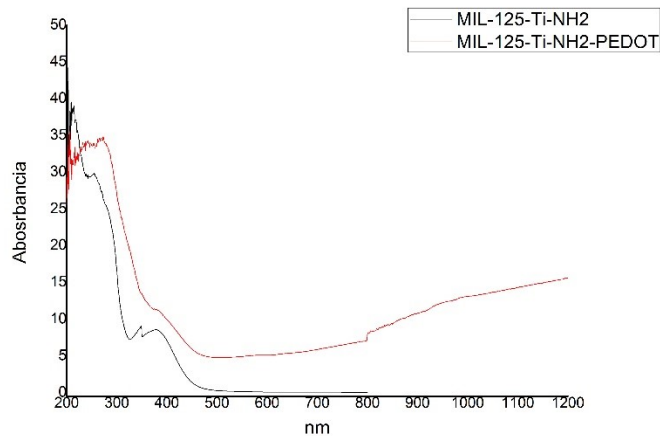
Gráfica número 4. Espectro de absorción UV-visible por reflectancia difusa del PEDOT.

En la gráfica número 4 se observa que el espectro de absorción del PEDOT presenta una banda de absorción que empieza a crecer a 400 nm hasta obtener un máximo relativo hacia los 820 nm.

En la gráfica 5 se puede observar que la incorporación del PEDOT en el MIL-125(Ti) provoca la aparición de una nueva banda de absorción desde 400 nm hasta 1200 nm. Del mismo modo, en la gráfica número 6 se puede observar que la incorporación del PEDOT en el MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub> provoca la aparición de una nueva banda de absorción que se extiende desde 500 hasta 1200 nm. Esta nueva banda de absorción que se extiende más allá de la región del visible, confirma la presencia de PEDOT en los MOFs, MIL-125(Ti) @ PEDOT y MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT y además asegura que dichas muestras presentan absorción a 532nm requisito indispensable para poder ser excitadas con el láser de 532nm.



Gráfica número 5. Espectro de absorción UV-visible por reflectancia difusa de los materiales con PEDOT.



Gráfica número 6. Espectro de absorción UV-visible por reflectancia difusa de los materiales con PEDOT.

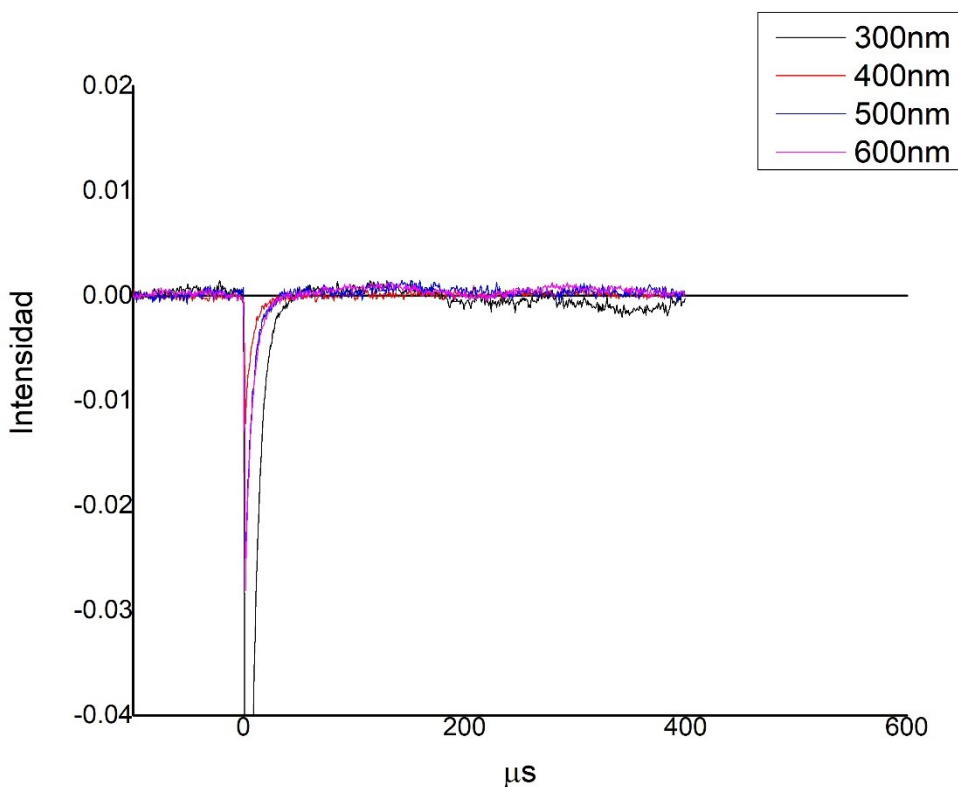


## 2. FOTÓLISIS DE DESTELLO LÁSER.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en las medidas de fotólisis de destello láser de cada material. Todas las medidas se han realizado empleando una suspensión acuosa de los materiales, por lo que la señal en el equipo de fotólisis de destello láser se ha registrado por transmisión.

### 2.1. MIL 125(TI) y MIL 125(TI) @ PEDOT.

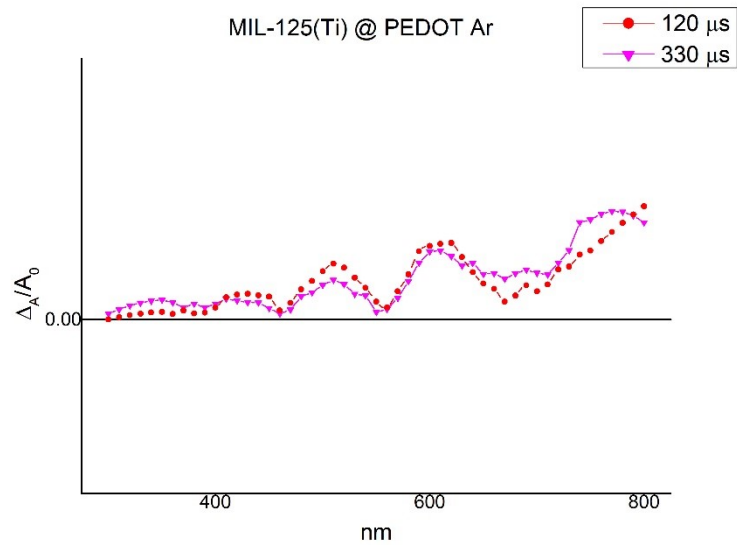
Cabe destacar que el material MIL 125(TI) no da señal tras la excitación con láser de 355 nm ni con láser de 532 nm, debido a la falta de absorción a dichas longitudes de onda, como se muestra en los espectros de absorción UV-visible por reflectancia difusa.



Gráfica número 7. Perfil temporal de la señal de especie transitoria registrada a 300nm, a 400nm, a 500nm y a 600nm bajo atmósfera inerte del MOF MIL-125(TI) tras la excitación con láser de 532nm.

Como se puede observar en esta gráfica, la excitación con láser de 532nm, no provoca la generación de especie transitoria. Esto es consecuencia de no contener el polímero. El polímero permitiría que el material pudiera absorber en estas longitudes de onda.

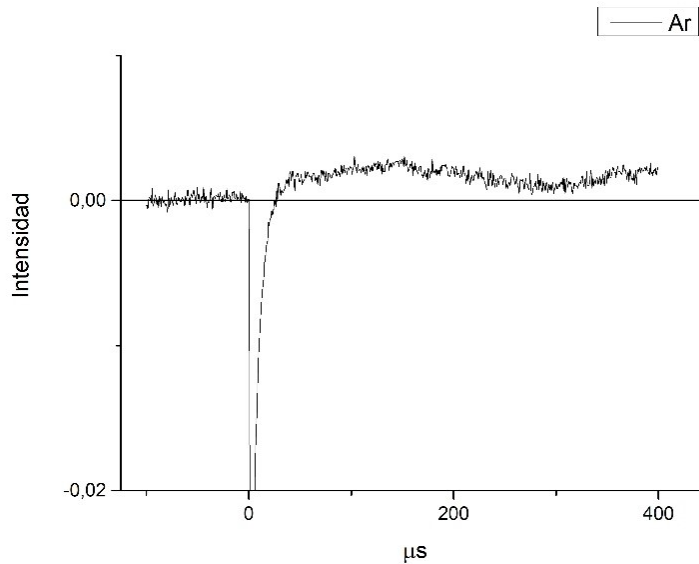
### 2.1.1. Espectro MIL 125(Ti) @ PEDOT.



Gráfica número 8. Espectro de absorción de especie transitoria del material MIL-125(Ti) @ PEDOT registrado a distintos tiempos tras la excitación con láser de 532 nm bajo atmósfera inerte.

El espectro de absorción de especie transitoria del MIL-125(Ti) @ PEDOT, muestra en el rango de las longitudes de onda medidas de 300 a 800nm, un continuo de absorción cuya intensidad aumenta a longitudes de onda largas.

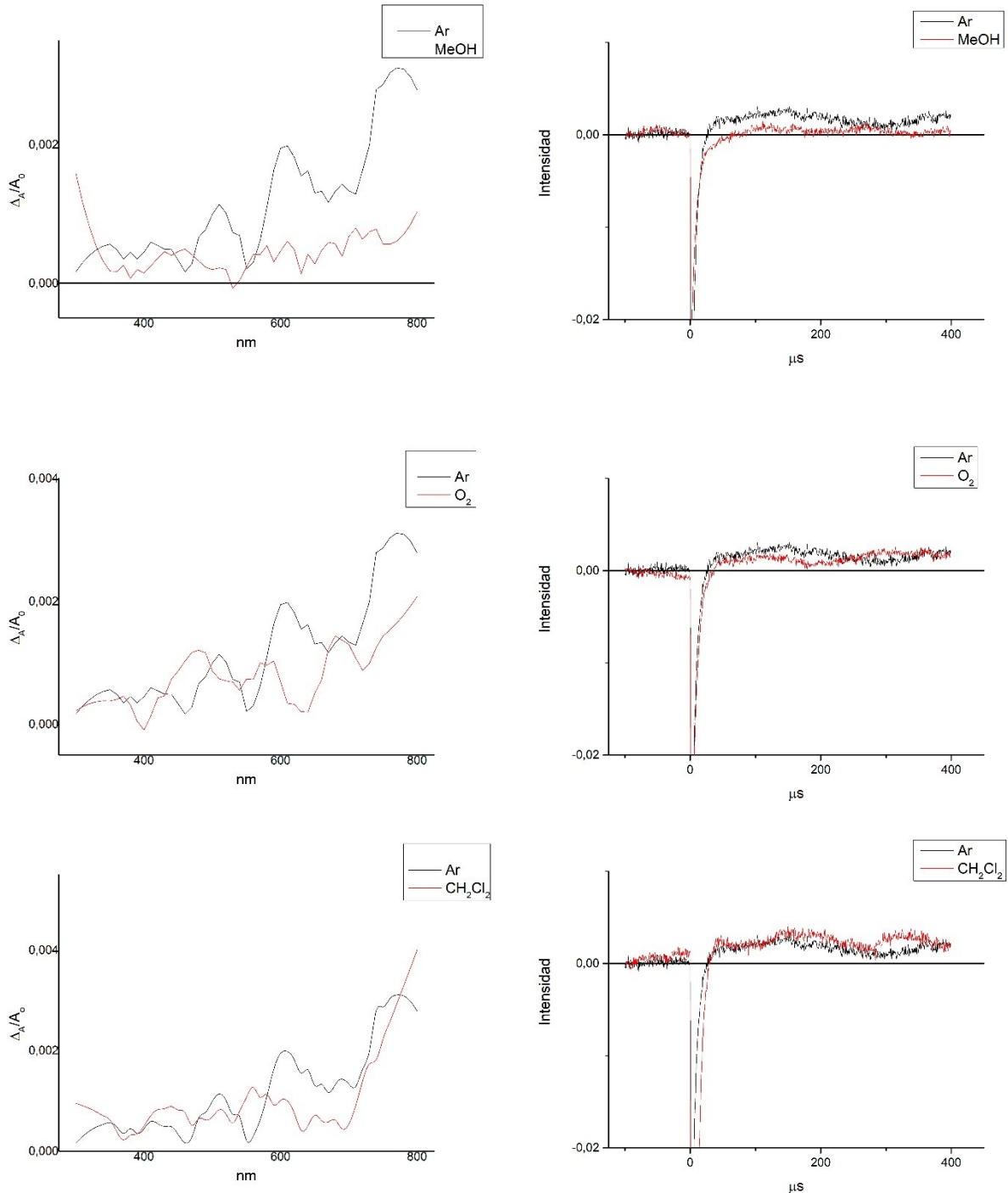
### 2.1.2. Tiempo de vida MIL-125(TI) @ PEDOT.



Gráfica número 9. Espectro de absorción de especie transitoria del material MIL-125(TI) @ PEDOT registrado a distintos tiempos tras la excitación con láser de 532 nm bajo atmósfera inerte.

La gráfica número 9, muestra el perfil temporal de la señal registrada a 400 nm para este material. La especie transitoria fotogenerada, no muere incluso 400  $\mu\text{s}$  después de la excitación, que es el tiempo más largo disponible en la configuración utilizada. La señal obtenida no se ha podido ajustar a una curva exponencial para determinar el tiempo de vida completo.

### 2.1.3. Desactivación MIL-125(TI) @ PEDOT.

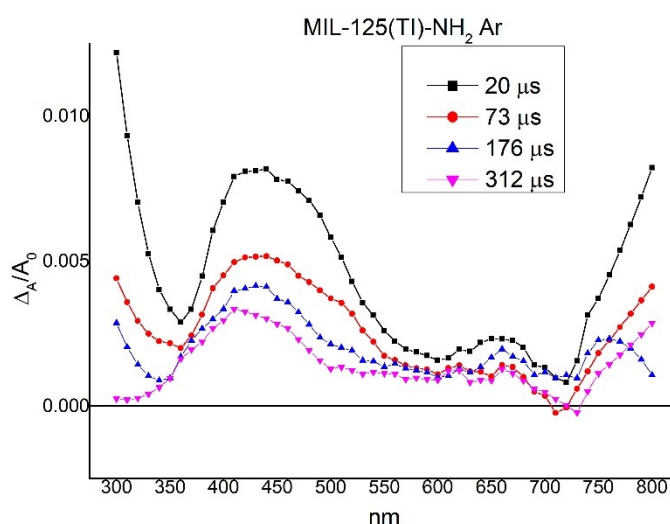


Gráfica número 10.1, 10.2, 10.3, 10.4, 10.5, 10.6 (de izquierda a derecha y de arriba abajo). Espectros de absorción de especie transitoria y perfiles temporales del material MIL-125(TI) @ PEDOT registrado a distintos tiempos y a 400nm respectivamente purgados con metanol, oxígeno y diclorometano tras la excitación con láser de 532 nm.

Para determinar la naturaleza de la especie transitoria fotogenerada tras la excitación del MIL-125(TI) @ PEDOT, se han realizado experimentos de desactivación. Para ellos se ha empleado oxígeno y diclorometano, que son conocidos como atrapadores de electrones, y metanol, que es conocido como atrapador de huecos. En las gráficas números 10.1 y 10.2, se puede observar que el metanol desactiva la señal de especie transitoria registrada desde 300 a 800 nm. Como el metanol es un atrapador de huecos, se puede concluir que la banda de absorción entre 300 y 800 nm corresponde mayoritariamente a la absorción de los huecos fotogenerados tras la excitación con láser. Por otro lado, también se ha purgado la muestra con oxígeno y con diclorometano, que atrapan los electrones. En las gráficas número 10.3, 10.4, 10.5 y 10.6, se puede observar que tanto el espectro de absorción como el perfil temporal de la señal registrada a 400 nm en atmósfera inerte no se ven alterados por la presencia de oxígeno o diclorometano. Este resultado indica que los electrones fotogenerados no contribuyen a la banda de absorción transitoria registrada entre 300 y 800 nm. Los resultados de los experimentos de desactivación permiten concluir que la excitación del MIL-125(TI) @ PEDOT a 532 nm, (quien absorbe la luz a esta longitud de onda es el PEDOT) provoca la fotogeneración del estado de separación de cargas con huecos en la banda de valencia y electrones en la banda de conducción. Estos huecos fotogenerados son los responsables del espectro de absorción de especie transitoria y viven más de 400  $\mu\text{s}$ . La explicación a este hecho podría ser que tras la generación del estado de separación de cargas fotoexcitado, los electrones se mueven rápido por la banda de conducción del polímero y migran hacia los clústeres inorgánicos  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4$  del MOF, que es conocido que albergan fácilmente los electrones. Entonces los huecos que se han quedado en el lugar donde se generaron, al no tener a los electrones cerca para recombinarse, viven más tiempo y se pueden detectar en la escala de microsegundos.

## 2.2. MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> y MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-1-2.

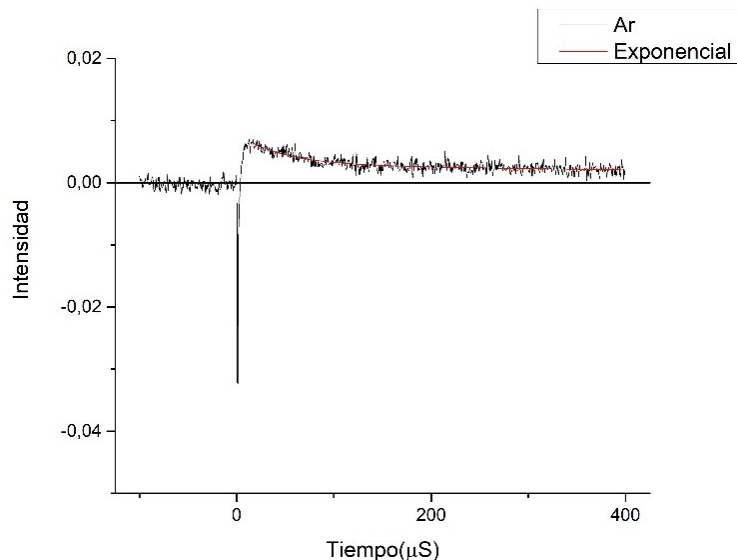
### 2.2.1. Espectros MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub>.



Gráfica número 11. Espectro de absorción de especie transitoria del material MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> registrado a distintos tiempos tras la excitación con láser de 355 nm bajo atmósfera inerte.

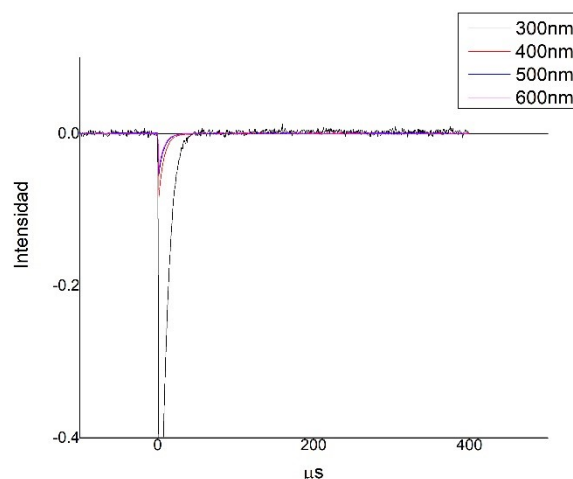
El espectro de absorción de especie transitoria del MOF MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> muestra una banda de absorción intensa centrada a 440 nm. También se observa una absorción creciente centrada alrededor de 800nm.

### 2.2.2. Tiempo de vida MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub>.



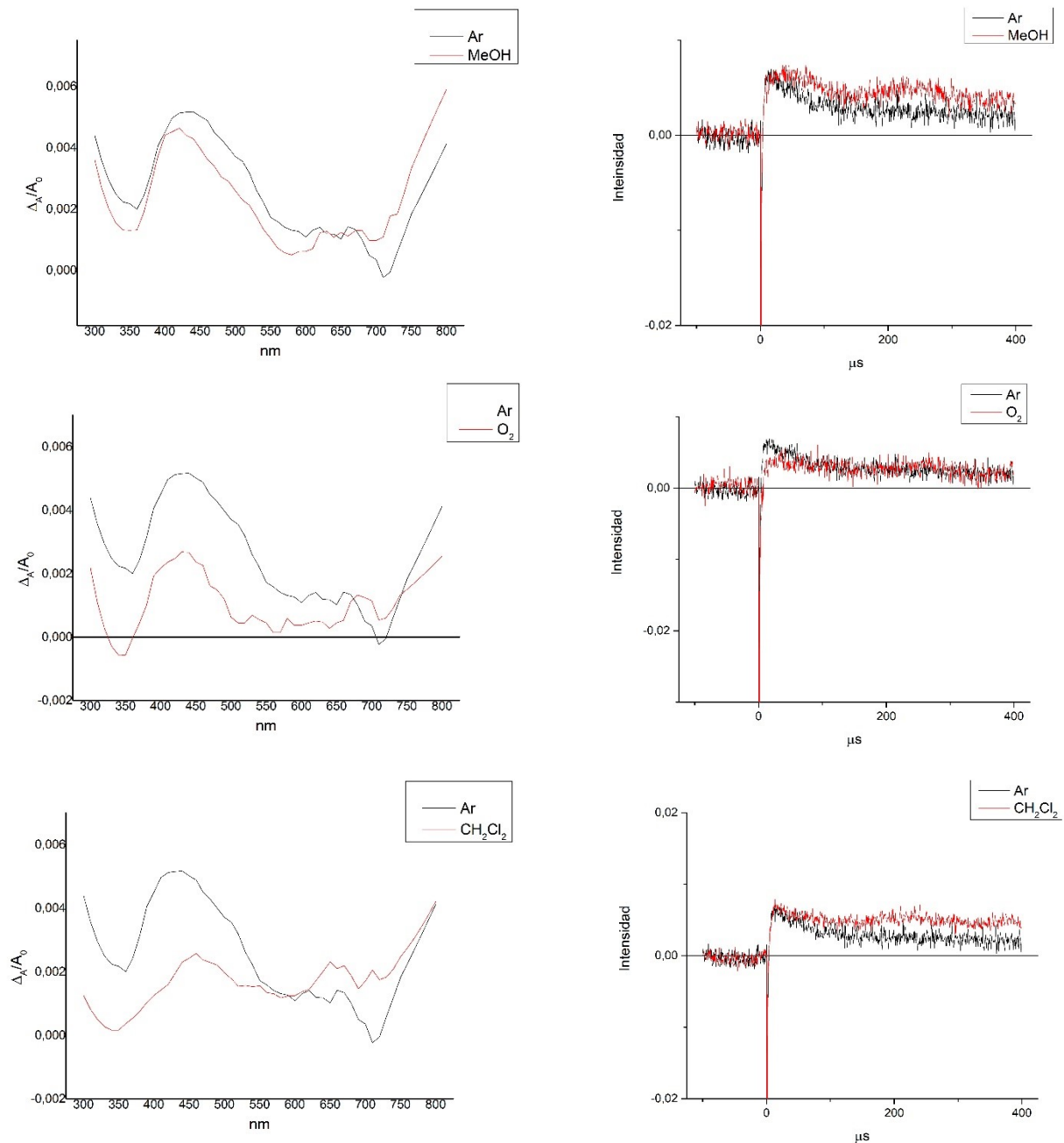
Gráfica número 12. Perfil temporal de la señal de especie transitoria registrada a 400nm bajo atmósfera inerte del MOF MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> tras la excitación con láser a 355nm.

La gráfica número 12. muestra el perfil temporal de la señal registrada a 400nm. El ajuste cinético de la curva a una suma de dos exponenciales de primer orden permite obtener los tiempos de vida de las especies generadas.  $T_1=46.897 \mu\text{s}$  y  $T_2>400 \mu\text{s}$ .



Gráfica número 13. Perfil temporal de la señal de especie transitoria registrada a 300nm, a 400nm, a 500nm y a 600nm bajo atmósfera inerte del MOF MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> tras la excitación con láser a 532nm.

En la gráfica 13 se observa que el material MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> no genera una especie transitoria tras excitar con láser de 532nm. Esto se debe a que no absorbe a esta longitud de onda.

2.2.3. Desactivación MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub>.

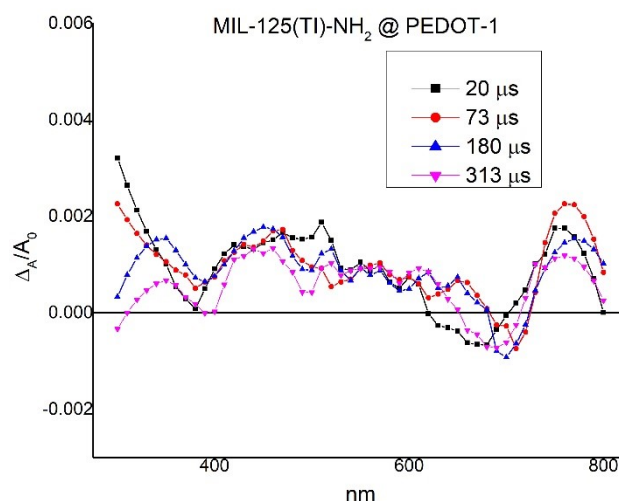
Gráfica número 14.1, 14.2, 14.3, 14.4, 14.5, 14.6 (de izquierda a derecha y de arriba a abajo). Espectros de absorción de especie transitoria y perfiles temporales del material MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> registrado a distintos tiempos y a 400nm respectivamente purgado con metanol, oxígeno y diclorometano tras la excitación con láser de 355 nm.

Para determinar la naturaleza de las especies transitorias fotogeneradas, se realizaron los correspondientes experimentos de desactivación. En las gráficas 14.3, 14.4, 14.5 y 14.6, se puede observar que la banda de absorción centrada a 440 nm se desactiva en presencia de oxígeno y diclorometano, que atrapan los electrones, pero sigue quedando una señal residual. Las gráficas 14.1 y 14.2 muestran que la intensidad de dicha banda de absorción disminuye ligeramente en presencia de metanol, que atrapa los huecos. Este resultado permite conducir

que las especies transitorias que contribuyen a la absorción observada entre 350 y 700 nm son principalmente los electrones fotogenerados tras la excitación y también, los huecos en menor medida. En las gráficas 14.1 y 14.3, también se puede observar que la banda de absorción centrada a 800nm se desactiva en presencia de oxígeno y aumenta en presencia de metanol, lo que indica que corresponde a la absorción de los electrones fotogenerados.

Basándonos en los precedentes bibliográficos, en los que se describe que tras la absorción de luz se produce un proceso de transferencia electrónica fotoinducida desde el ligando hacia el clúster inorgánico, los electrones fotogenerados responsables de la absorción entre 350 y 700 nm podrán estar localizados en los clústeres inorgánicos de MOF  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4$ , mientras que los huecos que absorben en esta misma zona del espectro se encontrarían localizados en el átomo N del grupo amino del ligando orgánico. Los electrones responsables de la absorción a 800 nm podrían ser electrones solvatados por el disolvente, procedentes del átomo N del grupo amino, tras un proceso de fotoexpulsión.

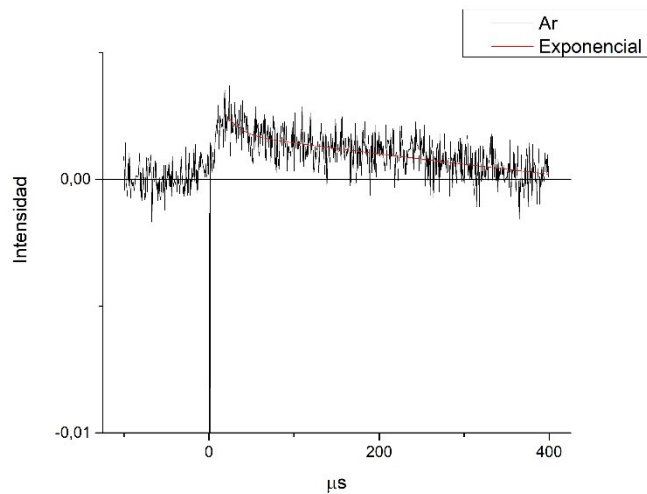
#### 2.2.4. Espectros MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-1 a 355nm.



Gráfica número 15. Espectro de absorción de especie transitoria del material MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-1 registrado a distintos tiempos tras la excitación con láser de 355nm bajo atmósfera inerte.

En la gráfica número 15, se puede observar que el espectro de absorción de especie transitoria del MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-1 muestra una banda centrada a 440nm. Esta banda se extiende desde 370 nm hasta los 700n nm. La forma que muestra este espectro es similar al espectro registrado para el MOF sin PEDOT. En la comparación se observa que en el espectro sin PEDOT esta banda es más pronunciada y definida que en el espectro con PEDOT. También se observa la banda centrada a 800 nm.

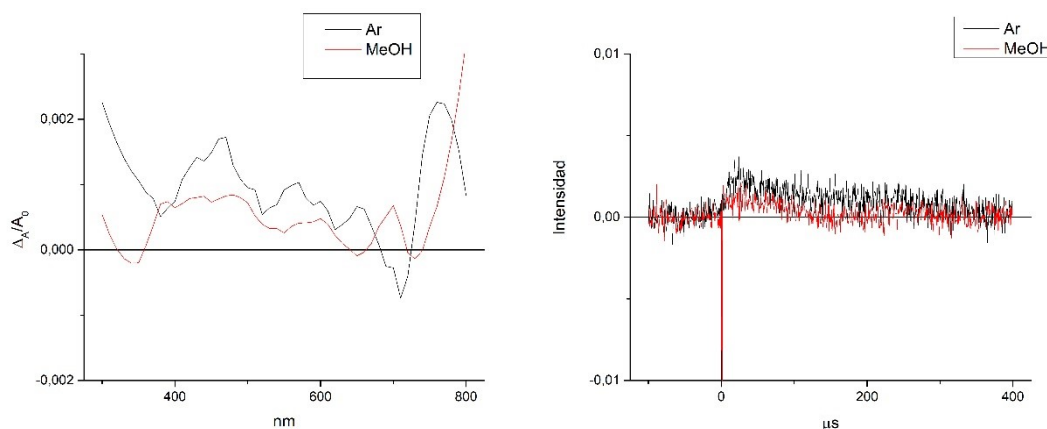
### 2.2.5. Tiempo de vida MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-1 a 355nm.



Gráfica número 16. Perfil temporal de la señal de especie transitoria registrada a 400nm bajo atmósfera inerte del MOF MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-1 tras la excitación con láser a 355nm.

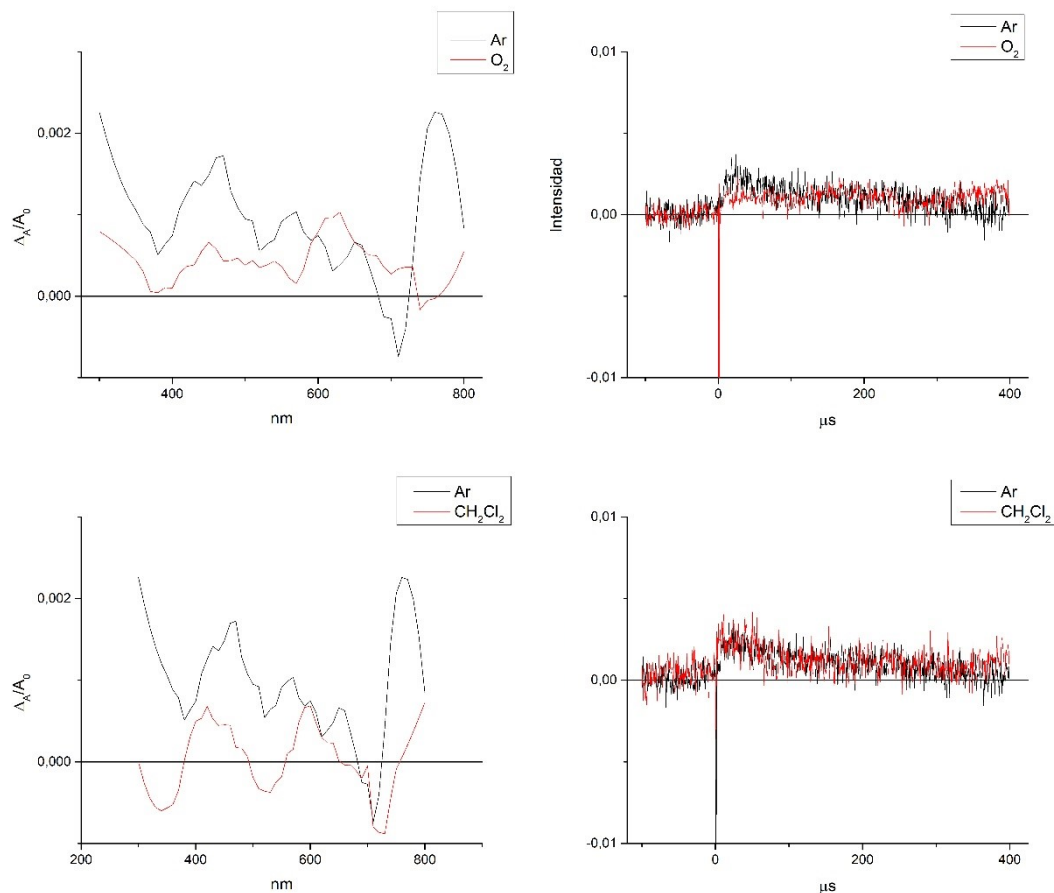
La gráfica número 16 muestra el perfil temporal de la señal registrada a 400 nm. Se puede observar que a diferencia de la gráfica número 12, en la gráfica número 16 la especie transitoria muere prácticamente en la escala de tiempo disponible en nuestra configuración. Se ha ajustado la señal a una exponencial de primer orden y el tiempo resultante es  $T_1=16.12 \mu\text{s}$ . Se observa que este tiempo de vida es menor que los obtenidos en la gráfica número 12. Se puede concluir que la incorporación del PEDOT en el MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> disminuye el tiempo de vida de las especies transitorias fotogeneradas.

### 2.2.6. Desactivación MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-1 a 355 nm.



Gráfica número 17.1, 17.2 (de izquierda a derecha). Espectro de absorción de especie transitoria y perfil temporal del material MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-1 registrado a distintos tiempos y a 400nm respectivamente purgado con metanol tras la excitación con láser de 355 nm.





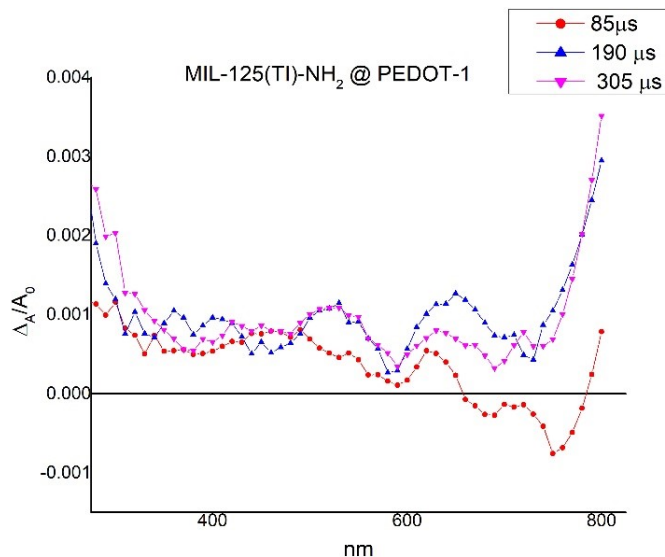
Gráfica número 18.1, 18.2, 18.3, 18.4 (de izquierda a derecha y de arriba a abajo). Espectros de absorción de especie transitoria y perfiles temporales del material MIL-125(Tl)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-1 registrado a distintos tiempos y a 400nm respectivamente purgados con oxígeno y diclorometano tras la excitación con láser de 355 nm.

Para determinar la naturaleza de las especies transitorias se realizaron los correspondientes experimentos de desactivación. En las gráficas número 17.1, 17.2, 18.1, 18.2, 18.3 y 18.4 se observa que, al igual que ocurría para el MOF sin PEDOT, las especies responsables de la banda de absorción centrada a 440 nm se desactivan tanto en presencia de oxígeno y diclorometano como en presencia de metanol, por tanto las asignamos a electrones y huecos. También en este caso la banda centrada a 800 nm se desactiva en presencia de oxígeno y diclorometano y aumenta de intensidad en presencia de metanol, por lo que la asignamos a la absorción de los electrones. En las gráficas números 17.1 y 17.2, se puede observar que la señal del material purgado con metanol tiene una intensidad menor. Esto es indicador de que los huecos en este transitorio contribuyen a la absorción a esta longitud de onda. Las gráficas números 18.1 y 18.2 muestran que el oxígeno disminuye la intensidad de la señal, así pues, se intuye la presencia de electrones. En comparación con el material MIL-125(Tl)-NH<sub>2</sub>, el material MIL-125(Tl)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-1, la intensidad de las señales es menor y el espectro está menos definido. Por tanto, el estado de separación de cargas con huecos y electrones está menos localizado en el material MIL-125(Tl)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-1.

Basándonos en los precedentes bibliográficos, tras la excitación se produce un proceso de transferencia electrónica fotoinducida desde el grupo amino del ligando hasta la banda de

conducción del polímero generándose un hueco sobre el N del grupo amino y un electrón que se deslocaliza por la banda de conducción del polímero, recombinándose más rápidamente debido a la gran movilidad de los electrones en el polímero.

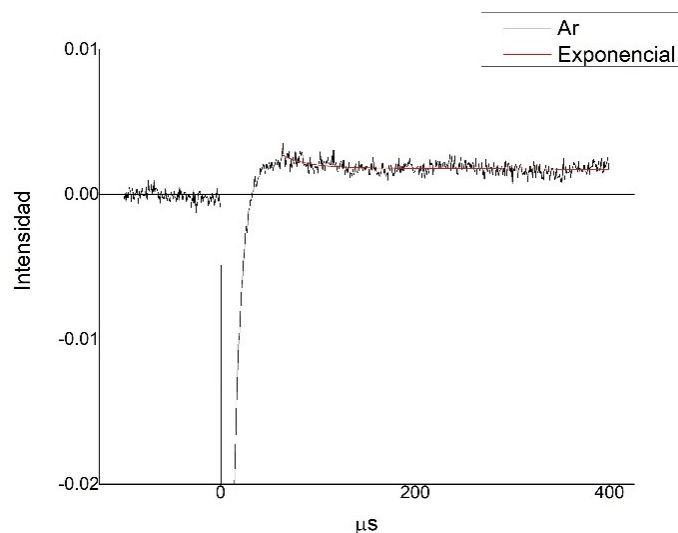
### 2.2.7. Espectros MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-1 a 532nm.



Gráfica número 19. Espectro de absorción de especie transitoria del material MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-1 registrado a distintos tiempos tras la excitación con láser de 532 nm bajo atmósfera inerte.

En la gráfica número 19, se puede observar un continuo de absorción cuya longitud de onda aumenta a longitudes de onda largas. Esta diferencia entre el espectro del MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-1 registrado a 355 nm y el espectro del MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-1 registrado a 532 nm, se debe a que a 532 nm lo que se está excitando es el PEDOT y no el MOF. También se observa la banda centrada a 800 nm.

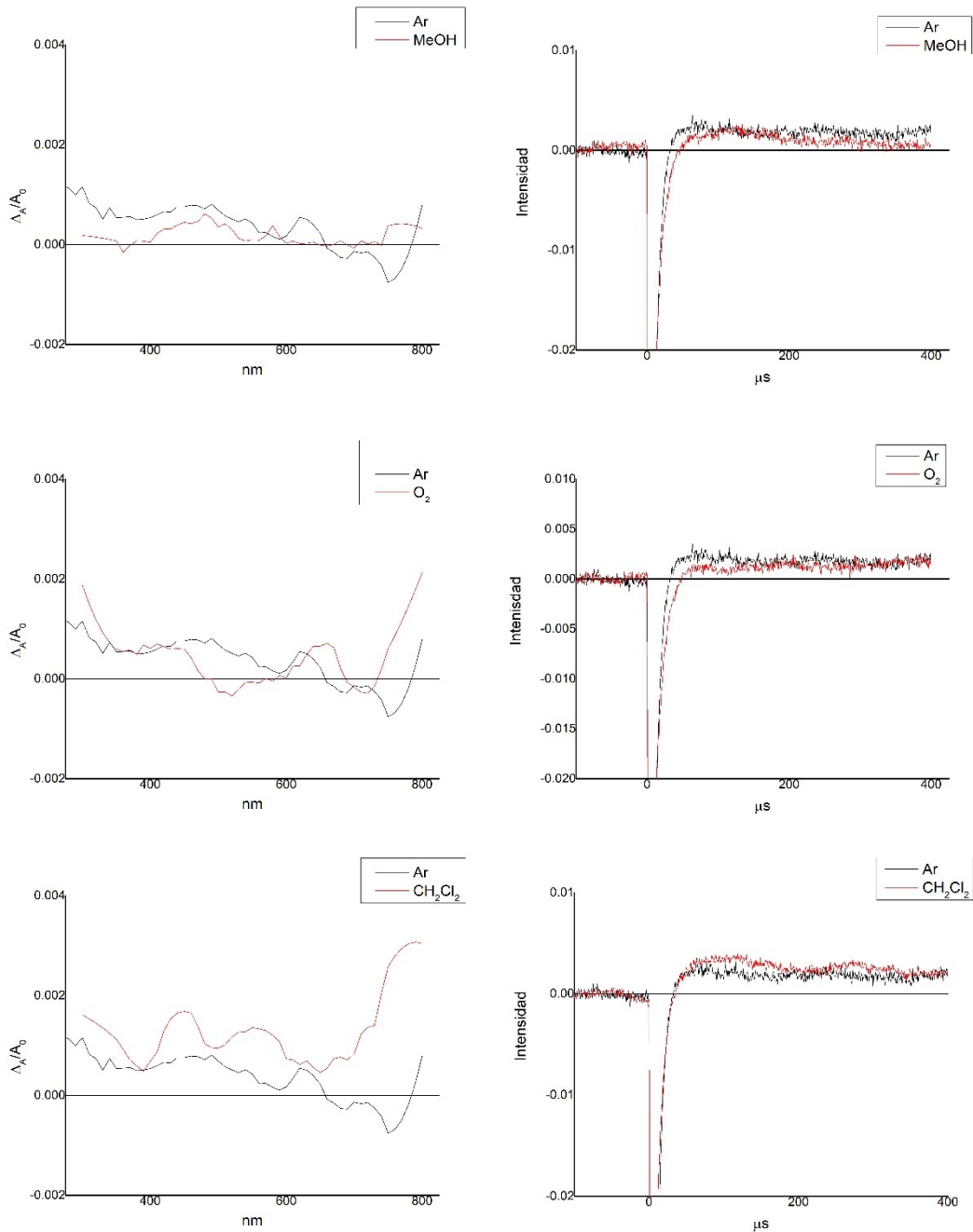
### 2.2.8. Tiempo de vida MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-1 a 532nm.



Gráfica número 20. Perfil temporal de la señal de especie transitoria registrada a 400nm bajo atmósfera inerte del MOF MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-1 tras la excitación con láser a 532nm.

En la gráfica número 20, se muestra el perfil temporal de la señal registrada a 400 nm. Se puede observar que a diferencia de la gráfica número 26, en la gráfica número 34 la especie transitoria no muere en la escala de tiempo disponible en nuestra configuración. El tiempo de vida es mayor de 400 μs. Se puede concluir que al excitar a 532 nm, el MOF MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> alarga el tiempo de vida de las especies transitorias fotogeneradas al excitar el PEDOT.

### 2.2.9. Desactivación MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-1 a 532nm.

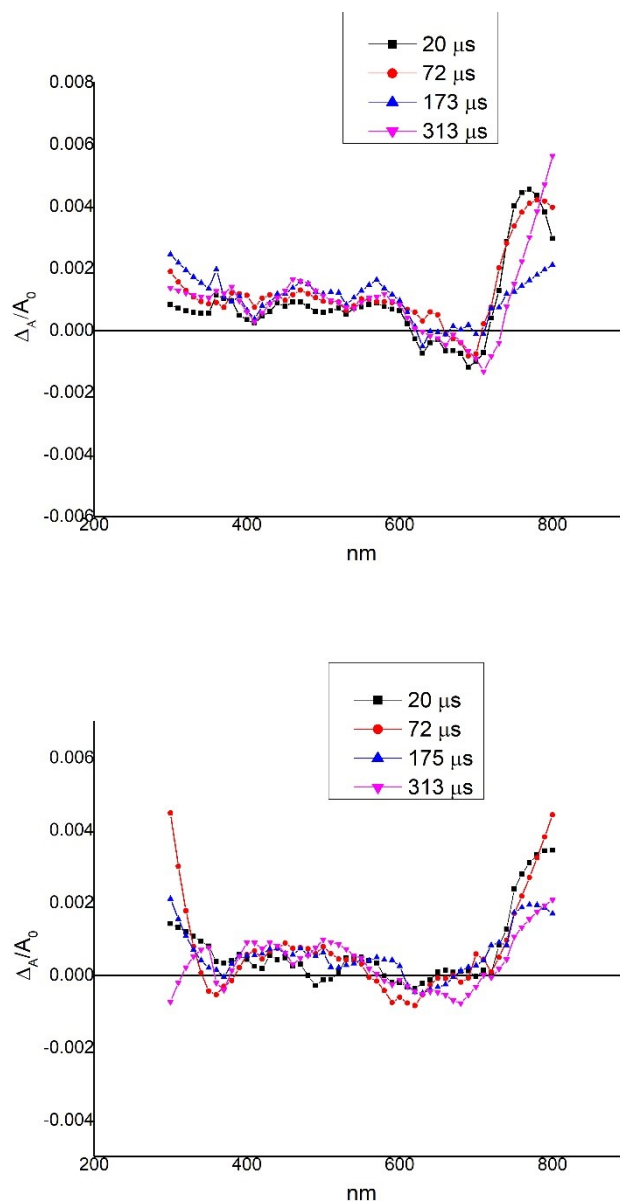


Gráfica número 21.1, 21.2, 21.3, 21.4, 21.5, 21.6 (de izquierda a derecha y de arriba abajo). Espectros de absorción de especie transitoria y perfiles temporales del material MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-1 registrado a distintos tiempos y a 400nm respectivamente purgados con metanol, oxígeno y diclorometano tras la excitación con láser de 532 nm.

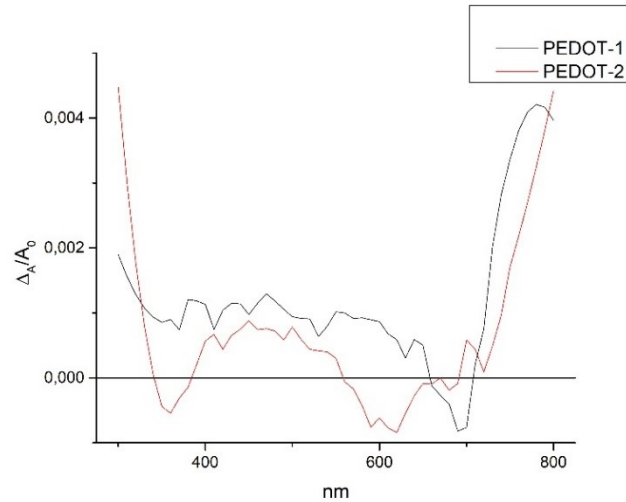
Para determinar la naturaleza de las especies transitorias se realizaron los correspondientes experimentos de desactivación. Las gráficas 21.1, 21.2, 21.3, 21.4, 21.5 y 21.6 muestran que el continuo de absorción se desactiva tanto en presencia de oxígeno, como en presencia de metanol, sin embargo, se activa en presencia de diclorometano. Los resultados de los experimentos de desactivación permiten concluir que la excitación del MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> PEDOT a 532 nm, quien absorbe luz a esta longitud de onda es el PEDOT, provoca la fotogeneración del

estado de separación de cargas con huecos en la banda de valencia y electrones en la banda de conducción. La explicación a este hecho podría ser que tras la generación del estado de separación de cargas fotoexcitado en los orbitales del polímero, los electrones se mueven rápido por la banda de conducción del polímero y migran hacia los clústeres inorgánicos de  $Ti_8O_8$ . Entonces, los huecos o bien se quedan en el lugar donde se han generado o migran hacia el N del grupo amino, que estabiliza las cargas positivas. De este modo, los huecos y electrones tardan más tiempo en recombinarse y por eso se pueden detectar en la escala de los microsegundos.

### 2.2.10. Comparación de las cantidades de PEDOT.



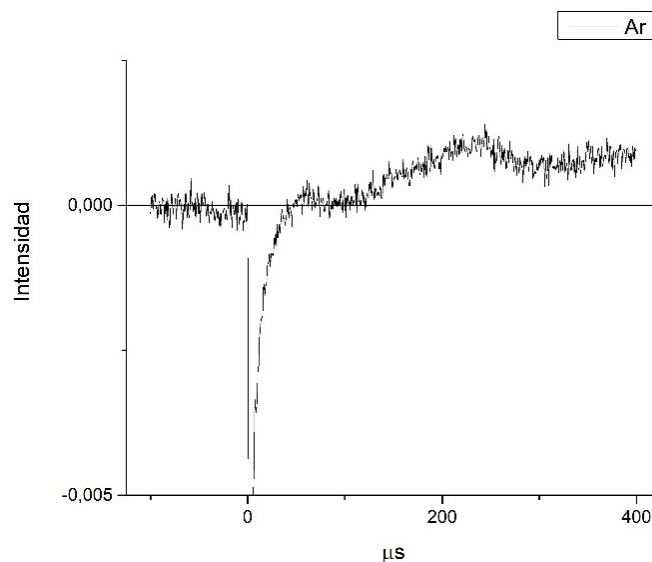
Gráfica número 22.1, 22.2 (de arriba a abajo). Espectros de absorción de especie transitoria del material MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-1 y MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-2, registrados a distintos tiempos tras la excitación con láser de 532nm bajo atmósfera inerte.



Gráfica número 23. Comparación de los espectros de absorción de especie transitoria de los materiales MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-1 y MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-2, registrados tras la excitación con láser de 532nm bajo atmósfera inerte.

El material MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-1 se corresponde con el MOF que menos Pedot contiene. Por el contrario, el material MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-2 es el MOF que más Pedot contiene. Si se observan los espectros de estos materiales, se puede llegar a la conclusión que a más cantidad de Pedot, menos pronunciada es la banda a centrada a 440 nm. Esto se puede deber, como se ha dicho anteriormente, a la gran capacidad conductora del polímero.

### 2.3. PEDOT.



Gráfica número 24. Perfil temporal de la señal de especie transitoria registrada a 400nm bajo atmósfera inerte del PEDOT tras la excitación con láser a 532nm.

El espectro de absorción de especie transitoria y el perfil temporal de la señal registrada a 400 nm del PEDOT se deben al ruido producido por el instrumento de medición, poniendo de manifiesto que la excitación del PEDOT da lugar a la fotogeneración de huecos y electrones que se recombinan rápidamente entre ellos, no pudiendo ser detectados en la escala de tiempos de los microsegundos.

### 3. DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS.

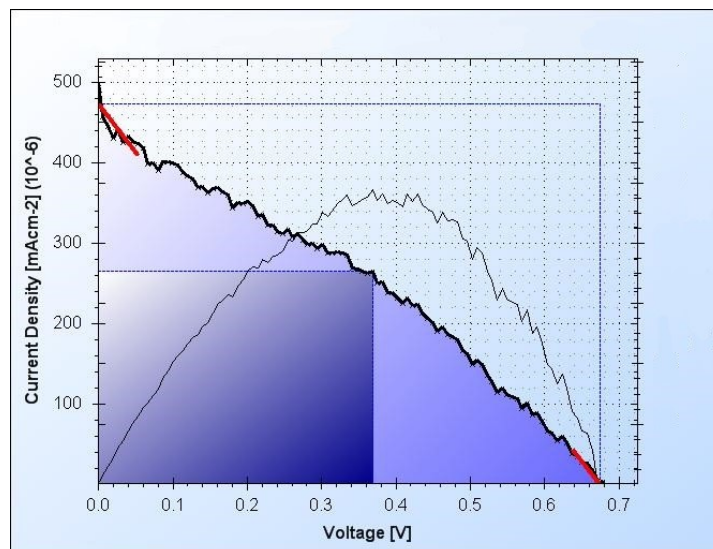
En este epígrafe se va a comentar la distinta “eficacia” de los dispositivos preparados con cada uno de los materiales antes caracterizados fotofísicamente. La “eficacia” se va a evaluar en base a los resultados de los cuatro parámetros que la definen:

- Intensidad de corriente.
- Densidad de Corriente.
- Voltaje.
- Factor de Forma.

El factor de forma se define como una relación entre el producto de la intensidad máxima y el voltaje máximo dividido por el producto de la intensidad y el voltaje entregados por los dispositivos optoelectrónicos.

$$FF = I_{max} \cdot V_{max} / I_{do} \cdot V_{do}$$

Esta relación define la forma rectangular de la curva J/V. La curva J/V es la representación de la densidad de corriente versus el voltaje. El valor del factor de forma se encuentra entre 0 y 1 puesto que luego se expresa en porcentaje. El objetivo de obtener el factor de forma reside en que es un indicador fundamental del rendimiento del dispositivo pues nos indica y cuantifica la presencia de pérdidas electrónicas. Es la relación entre la potencia máxima que puede proporcionar el dispositivo optoelectrónico y la potencia real que proporciona.



Gráfica número 45. Ejemplo curva J/V (Densidad de corriente-voltaje) del MIL-125(TI).

Los materiales empleados como fase activa en la construcción de los dispositivos son:

- MIL-125(Ti).
- MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub>.
- MIL-125(Ti) @ PEDOT.
- MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-1.
- MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-2.



Se han fabricado dos dispositivos con cada material en cada tanda y se han implementado dos tandas. Esto hace un total de veinte dispositivos que han sido medidos. Se han realizado 12 medidas de cada píxel de cada dispositivo. De este modo queda una muestra poblacional de 192 datos que en algunos casos se ha visto reducida por resultados infinitamente grandes y/o resultados infinitamente pequeños que han sido descartados, pues no representaban la realidad. Eso puede ser debido a errores accidentales causa de una fluctuación intensa de la corriente, efectos estroboscópicos de la lámpara y/o mala conexión entre los electrodos de la celda solar, entre otros. Así pues, se han realizado análisis basados en la estadística descriptiva de cada parámetro devuelto por el dispositivo. Los parámetros son:

- $I_{max}$
- $V_{max}$
- $I_{do}$
- $V_{do}$
- FF
- $J_{sc}$  (densidad de corriente).

### 3.1. FACTOR DE FORMA.

FF (%)	MIL-125(TI)	MIL-125(TI)-NH2	MIL-125(TI) @ PEDOT	MIL-125(TI)-NH2 @ PEDOT - 1	MIL-125(TI)-NH2 @ PEDOT-2
<b>Media</b>	27.266	26.973	27.953	26.741	26.280
<b>Error típico</b>	0.190	0.483	0.309	0.188	0.129
<b>Mediana</b>	26.448	25.364	25.795	25.702	26.495
<b>Moda</b>					
<b>Desviación estándar</b>	2.627	5.802	3.725	2.551	1.673
<b>Varianza de la muestra</b>	6.900	33.661	13.877	6.508	2.799
<b>Curtosis</b>	0.388	-1.177	-0.946	1.004	-0.047
<b>Coficiente de asimetría</b>	1.012	0.400	0.931	1.267	-0.327
<b>Rango</b>	11.892	18.315	10.227	13.174	9.649
<b>Mínimo</b>	22.729	18.506	25.087	22.537	20.993
<b>Máximo</b>	34.621	36.821	35.314	35.712	30.643

Tabla 2. Análisis estadístico del factor de forma.

En este caso, no se ha podido obtener la moda, puesto que todos los datos de la población son distintos y no se puede determinar la frecuencia de aparición de cada uno de ellos. En todos los casos los coeficientes de asimetría no son demasiado grandes, tanto en asimetría positiva como en negativa y si se observa la curtosis, se aprecia que tampoco distan mucho del valor mesocúrtico. Así pues, se puede concluir que la distribución se acerca a una normal.

En cuanto al error típico o estándar, indica que la media muestral, no va a diferir mucho de la media poblacional. En tercer lugar, observando que la mediana, valor estadísticamente robusto,

no difiere mucho de la media, se puede acreditar una buena fiabilidad a la media del factor de forma.

### 3.2. VOLTAJE MÁXIMO E INTENSIDAD MÁXIMA.

<b>V<sub>max</sub> (V)</b>	<b>MIL-125(Ti)</b>	<b>MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub></b>	<b>MIL-125(Ti) @ PEDOT</b>	<b>MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-1</b>	<b>MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-2</b>
<b>Media</b>	0.250	0.205	0.187	0.179	0.139
<b>Error típico</b>	0.012	0.013	0.021	0.013	0.013
<b>Mediana</b>	0.268	0.132	0.037	0.117	0.040
<b>Moda</b>	0.141	0.127	0.017	0.023	0.015
<b>Desviación estándar</b>	0.166	0.158	0.247	0.173	0.164
<b>Varianza de la muestra</b>	0.027	0.025	0.061	0.030	0.027
<b>Curtosis</b>	-0.986	1.116	-0.987	2.759	0.909
<b>Coefficiente de asimetría</b>	0.216	1.528	0.958	1.664	1.280
<b>Rango</b>	0.572	0.630	0.638	0.975	0.677
<b>Mínimo</b>	0.007	0.070	0.016	0.018	0.013
<b>Máximo</b>	0.580	0.700	0.654	0.993	0.691

Tabla 3. Análisis estadístico del voltaje

En este caso, se observa que los coeficientes de curtosis se acercan suficientemente en prácticamente todos los materiales a valores reducidos. Por otro lado, el coeficiente de sesgo o asimetría de todos los materiales también se acerca al de una distribución más normal que muy asimétrica. Si es cierto, que la mediana y la media en el material MIL-125(Ti) @ PEDOT y en el material MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT distan bastante en comparación a los otros materiales. Observando la desviación típica se puede decir que hay dispersión. A pesar de ello, el MIL-125(Ti) ofrece una semejanza muy notable entre el rango medio y la media.

<b>I<sub>max</sub> (A)</b>	<b>MIL-125(Ti)</b>	<b>MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub></b>	<b>MIL-125(Ti) @ PEDOT</b>	<b>MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-1</b>	<b>MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-2</b>
<b>Media</b>	2.60E-07	6.31E-07	2.76E-07	1.37E-07	3.55E-07
<b>Error típico</b>	3.51E-08	6.44E-08	2.59E-08	1.89E-08	3.12E-08
<b>Mediana</b>	1.13E-08	5.90E-08	2.64E-08	8.82E-09	1.15E-08
<b>Moda</b>	1.06E-08	1.12E-08	8.46E-09	6.00E-09	8.23E-09
<b>Desviación estándar</b>	4.86E-07	7.73E-07	3.11E-07	2.57E-07	4.05E-07
<b>Varianza de la muestra</b>	2.37E-13	5.98E-13	9.70E-14	6.61E-14	1.64E-13
<b>Curtosis</b>	2.23E+00	-1.58E+00	-1.86E+00	6.09E-01	-1.40E+00
<b>Coefficiente de asimetría</b>	1.87E+00	5.88E-01	3.79E-01	1.56E+00	5.13E-01
<b>Rango</b>	1.74E-06	1.94E-06	7.17E-07	7.93E-07	1.15E-06
<b>Mínimo</b>	7.35E-09	1.10E-08	8.42E-09	5.32E-09	4.65E-09
<b>Máximo</b>	1.75E-06	1.96E-06	7.25E-07	7.98E-07	1.16E-06

Tabla 4. Análisis estadístico de la intensidad máxima.

En el caso de las intensidades máximas que puede dar el dispositivo, siguen habiendo dispersión en las medidas, como se puede ver realizando el rango medio y observando la desviación estándar. Los valores más frecuentes en todos los casos son los más bajos como se puede observar en la moda. El error típico, considerando la escala de los nano-amperios es bastante alto. Por todo esto, no se puede concluir con una gran certeza que los valores medios puedan representar la realidad, pero sí que se pueden utilizar las medias para determinar algunas conclusiones.

### 3.3. VOLTAJE, INTENSIDAD Y DENSIDAD DE CORRIENTE APORTADOS POR EL DISPOSITIVO OPTOELECTRÓNICO.

Vdo (V)	MIL-125(TI)	MIL-125(Ti)-NH2	MIL-125(TI) @ PEDOT	MIL-125(Ti)-NH2 @ PEDOT-1	MIL-125(TI)-NH2 @ PEDOT-2
Media	0.441	0.367	0.338	0.314	0.232
Error típico	0.020	0.021	0.037	0.019	0.019
Mediana	0.493	0.257	0.062	0.231	0.081
Moda	0.016	0.223	0.032	0.037	
Desviación estándar	0.271	0.256	0.440	0.260	0.247
Varianza de la muestra	0.073	0.065	0.194	0.068	0.061
Curtosis	-1.013	0.699	-1.154	-0.129	-1.212
Coefficiente de asimetría	0.022	1.472	0.902	1.086	0.799
Rango	0.962	0.911	1.026	0.861	0.713
Mínimo	0.015	0.128	0.032	0.037	0.029
Máximo	0.977	1.039	1.058	0.898	0.741

Tabla 5. Análisis estadístico del voltaje del dispositivo optoelectrónico.

Ido (A)	MIL-125(TI)	MIL-125(Ti)-NH2	MIL-125(TI) @ PEDOT	MIL-125(Ti)-NH2 @ PEDOT-1	MIL-125(TI)-NH2 @ PEDOT-2
Media	5.10E-07	8.57E-07	5.48E-07	2.70E-07	7.12E-07
Error típico	6.85E-08	1.05E-07	5.24E-08	3.78E-08	6.10E-08
Mediana	2.18E-08	6.86E-08	5.10E-08	1.59E-08	2.26E-08
Moda	1.72E-08	2.30E-08		1.36E-08	1.48E-08
Desviación estándar	9.50E-07	1.26E-06	6.31E-07	5.14E-07	7.91E-07
Varianza de la muestra	9.02E-13	1.58E-12	3.98E-13	2.64E-13	6.26E-13
Curtosis	2.01E+00	-8.63E-01	-1.83E+00	6.65E-01	-1.50E+00
Coefficiente de asimetría	1.83E+00	1.00E+00	4.18E-01	1.59E+00	4.49E-01
Rango	3.29E-06	3.41E-06	1.45E-06	1.56E-06	2.12E-06
Mínimo	1.62E-08	1.55E-08	1.45E-08	1.11E-08	1.27E-08
Máximo	3.31E-06	3.42E-06	1.46E-06	1.57E-06	2.13E-06

Tabla 6. Análisis estadístico de la intensidad de los dispositivos optoelectrónicos.

<b>Jsc (A/m<sup>2</sup>)</b>	<b>MIL-125(Ti)</b>	<b>MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub></b>	<b>MIL-125(Ti) @ PEDOT</b>	<b>MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-1</b>	<b>MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-2</b>
<b>Media</b>	1.28E-05	2.40E-05	1.37E-05	6.84E-06	1.78E-05
<b>Error típico</b>	1.71E-06	2.69E-06	1.31E-06	9.42E-07	1.53E-06
<b>Mediana</b>	5.46E-07	2.21E-06	1.27E-06	3.97E-07	5.56E-07
<b>Moda</b>	4.97E-07			3.40E-07	3.75E-07
<b>Desviación estándar</b>	2.37E-05	3.23E-05	1.58E-05	1.28E-05	1.98E-05
<b>Varianza de la muestra</b>	5.64E-10	1.04E-09	2.49E-10	1.64E-10	3.91E-10
<b>Curtosis</b>	2.01E+00	-1.21E+00	-1.83E+00	5.26E-01	-1.50E+00
<b>Coefficiente de asimetría</b>	1.83E+00	8.18E-01	4.18E-01	1.55E+00	4.47E-01
<b>Rango</b>	8.24E-05	8.47E-05	3.61E-05	3.90E-05	5.29E-05
<b>Mínimo</b>	4.06E-07	3.96E-07	3.62E-07	2.77E-07	3.18E-07
<b>Máximo</b>	8.28E-05	8.50E-05	3.65E-05	3.93E-05	5.33E-05

Tabla 7. Análisis estadístico de la densidad de corriente.

Procediendo como en epígrafes anteriores, se establece que la mediana y la moda están muy igualadas y la media es la que dista más en las tablas números 4, 5 y 6, como en las ocasiones anteriores. También como en ocasiones anteriores, el material que más datos estables otorga es el MIL-125(Ti) y el MIL-125(Ti) @ PEDOT, aunque en el caso de la densidad de corriente, podríamos incluir al material con el amino, sin el PEDOT (MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT). Aunque no se puede asegurar en un porcentaje alto que la media representa fielmente la realidad, sí que se puede utilizar esta, con precaución, para representar la “realidad”.

### 3.4. CONCLUSIÓN ANÁLISIS ESTADÍSTICO.

Los dispositivos electrónicos se realizan de uno en uno. Aunque se intenta trabajar lo más homogéneamente posible, es imposible realizarlos todos con las mismas características estructurales. Ni el espesor de la capa densa de titanio, ni el espesor del MOF, ni el espesor de la capa de Spiro, ni tampoco la capa de oro van a ser iguales en la propia distribución superficial de la cada celda. Teniendo en cuenta que se miden cuatro píxeles, de cuatro celdas de cinco materiales distintos, caben infinitas imperfecciones que por menudas que sean, crean diferencias sustanciales en los datos recogidos. Ya se sabe que al hablar de nanotecnología, es inherente hablar de precisión a nivel de nanómetros.

Este hecho, puede explicar la variabilidad de los resultados obtenidos en las tablas anteriores. Sin embargo cabe destacar, que en la tabla correspondiente al factor de forma, sí se tiene una respuesta más uniforme. Se ha definido anteriormente el factor de forma, como uno de los factores más determinantes para medir la calidad de un dispositivo. El factor de forma determina el número de pérdidas electrónicas presentes en cada dispositivo y cuanto mayor sea éste, menores pérdidas. Se observa que los mejores factores de forma corresponden a los materiales MIL-125(Ti), MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub> y MIL-125(Ti) @ PEDOT. Por otro lado, aunque exista cierta variabilidad, otro de los factores determinantes en el funcionamiento de un dispositivo es la densidad de corriente generada. Como se ha comentado anteriormente, los datos que en este orden otorgan cierta fiabilidad son los correspondientes a los MOFs MIL-125(Ti), MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub> y MIL-125(Ti) @ PEDOT, que se corresponden con los mejores resultados también para la

densidad de corriente. Cabe destacar como excepción, la obtención de un buen resultado para el MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-2 en el parámetro de la densidad de corriente. Teniendo en cuenta los resultados para los voltajes y las intensidades, no cabe duda que los materiales con mejores resultados son los nombrados en los dos párrafos anteriores. Si se observan las tablas número 3, número 4, número 5 y número 6 se puede determinar que los materiales que no contienen PEDOT son capaces de generar mayores voltajes y mayores intensidades. Observando más detenidamente las tablas para los materiales sin polímero, se puede apreciar que los mayores voltajes se corresponden al MOF MIL-125(Ti) y las mayores intensidades al MOF MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub>. Por último, en referencia a las intensidades, en la tabla número 7, se puede observar que el material con mayor densidad de corriente también es el MOF MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub>.

<b>ANÁLISIS DE VARIANZA FACTOR DE FORMA DE LOS MOFs MIL-125(TI), MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub>, MIL-125(TI) @ PEDOT.</b>						
<b>Origen de las variaciones</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Grados de libertad</b>	<b>Promedio de los cuadrados</b>	<b>F</b>	<b>Probabilidad</b>	<b>Valor crítico para F</b>
Entre grupos	67.754425	2	33.8772125	1.87235235	0.155015868	3.01674938
Dentro de los grupos	7762.06689	429	18.093396			
Total	7829.82132	431				

Tabla 8. Análisis de la Varianza correspondiente al factor de forma.

<b>ANÁLISIS DE VARIANZA DENSIDAD DE CORRIENTE DE LOS MOFs MIL-125(TI), MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub>, MIL-125(TI) @ PEDOT Y MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-2.</b>						
<b>Origen de las variaciones</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Grados de libertad</b>	<b>Promedio de los cuadrados</b>	<b>F</b>	<b>Probabilidad</b>	<b>Valor crítico para F</b>
Entre grupos	1.2816E-08	3	4.2718E-09	7.71567324	4.63965E-05	2.62048288
Dentro de los grupos	3.1669E-07	572	5.5366E-10			
Total	3.2951E-07	575				

Tabla 9. Análisis de la Varianza correspondiente a la densidad de corriente.

Se ha realizado el análisis de la varianza para determinar si se puede aceptar la hipótesis nula y constatar que tanto las medias del factor de forma y las medias de la densidad de corriente de los materiales nombrados anteriormente y que figuran en los encabezados de las tablas son iguales o diferentes.

Como se observa en la tabla número 7, el Test de Fisher otorga un valor inferior al valor crítico. Esto implica que con un porcentaje de error estadístico de tipo 1 de valor 0.05, es decir, con un error del 5% se puede aceptar la hipótesis nula y decir que en cuanto a factor de forma no hay grandes diferencias entre uno de estos tres materiales.

Por otro lado, en la tabla número 8, el Test de Fisher muestra que la hipótesis nula ha de ser rechazada, puesto que el valor crítico es menor que el valor mostrado por el Test de Fisher. Esto implica que en todos los materiales existen diferencias significativas entre las muestras tomadas para cada uno de estos MOFs y que por tanto las medias no pueden ser consideradas como homogéneas.

Por todos estos resultados puede concluirse que en cuanto a factor de forma no difiere mucho uno del otro, pero en cuanto a densidad de corriente e intensidad el que más valor proporciona es el MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub>. Por todo esto, es el material que mayor separación de carga produce. En cuanto a voltaje en circuito abierto (el voltaje que entrega el MOF), el material que más entrega es el MIL-125(Ti).

Se ha observado que los MOFs que no contienen PEDOT son los que más separación de carga generan y los que más voltaje entregan. Este es debido a que el PEDOT facilita la recombinación de las especies fotogeneradas, provocando que el estado de separación de cargas viva menos.

Por último, queda comentar la eficiencia de estos dispositivos. La eficiencia es el cociente entre la potencia máxima que entrega el dispositivo y la potencia que incide en el dispositivo.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{incidente}} \cdot 100$$

Las eficiencias de todos los dispositivos han dado valores por debajo del 0.01%, lo cual es un valor muy reducido para los rendimientos solares encontrados actualmente en los paneles solares, entre un 25% los más costosos a nivel comercial y un 10% los de más bajo coste a nivel comercial.

Sin embargo, este proyecto final de grado, ha constatado que estos materiales, sí que pueden utilizarse como semiconductores y en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos ya que son capaces de generar estados de separación de cargas al incidir sobre ellos luz natural.

## **CAPÍTULO IV**

## ***CONCLUSIÓN***





## CONCLUSIÓN

De las medidas realizadas se puede concluir que el PEDOT tiene una movilidad de cargas muy rápida. Los electrones y los huecos fotogenerados tras la excitación del PEDOT se recombinan tan rápido que no se pueden detectar en la escala de tiempo de los microsegundos. En cambio, los MOFs al ser excitados con una luz de una longitud de onda adecuada, se comportan como semiconductores, generando el estado de separación de cargas detectable en la escala de tiempo de los microsegundos. Al estar las cargas más localizadas, se mueven peor y se recombinan de forma separada. Este hecho hace que la especie transitoria viva más tiempo y pueda ser detectada en la escala de tiempos de los microsegundos. Cuando se incorpora el polímero dentro de los MOFs, el polímero provoca que las cargas fotogeneradas tras la excitación del MOF se muevan más rápidamente (mayor movilidad) por lo que se recombinan antes y el estado de separación de cargas vive menos tiempo.

Por tanto, los resultados de las medidas fotofísicas permiten concluir que el MOF por sí mismo, presenta mejor separación de cargas que el conjunto de MOF y PEDOT cuando quien absorbe la luz e inicia el proceso de separación de cargas es el MOF. Sin embargo, una de las ventajas de la incorporación del PEDOT, es la existencia de fotoactividad a 532 nm (región visible). Se ha observado que los MOFs MIL-125(TI) y MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> no presentan fotoactividad a 532 nm y que estos mismos materiales con PEDOT (MIL-125(TI) @ PEDOT, MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-1 y MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-2) sí presentan fotoactividad a 532 nm cuando quien absorbe la luz es el polímero, PEDOT, la presencia del MOF aumenta el tiempo de vida y estabiliza el estado de separación de cargas, proporcionando agrupaciones de átomos que albergan y estabilizan los huecos y electrones fotogenerados.

Por otro lado, respecto a las mediciones realizadas de los dispositivos optoelectrónicos y observando el análisis de estadística descriptiva y los ANOVAS realizados a los parámetros más característicos de estas celdas fotovoltaicas, el MOF que mejor se postula en este ámbito es el MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> por ser el que proporciona una mayor densidad de corriente.

Cabe destacar que, aunque la hipótesis inicial de este trabajo fin de grado era incorporar el polímero PEDOT dentro del MOF para aumentar el tiempo de vida del estado de separación de cargas y de este modo aumentar el rendimiento de los materiales estudiados como fase activa para su aplicación optoelectrónica, se ha observado que el MOF presenta mejores propiedades semiconductoras que el MOF con PEDOT. Esto abre un amplio abanico de posibilidades para la aplicación en la industria o mejorar aquellos que ya están implantados.



**CAPÍTULO V**

***BIBLIOGRAFÍA***



- 
- [1] Felipe Gándara. Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades. *An Quím.* **2012**.
- [2] Hermenegildo García and Belén Ferrer Ribera. Photocatalysis by MOFs Chapter 12. **2013**. Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC, Universidad Politécnica de Valencia, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Spain; Departamento de Química, Universidad Politécnica de Valencia.
- [3] Hiroyasu Furukawa et al. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science* 341, **2013**. DOI:10.1126/science.1230444.
- [4] Maxim A. Nasalevich, Maarten G. Goesten, Tom J. Savenije, Freek Kapteijn and Jorge Gascon. Enhancing optical absorption of metal-organic frameworks for improved visible light photocatalysis. *Chem Commun*, **2013**.
- [5] Maykel de Miguel, Florence Ragon, Thomas Devic, Christian Serre, Patricia Horcajada, and Hermenegildo García. Evidence for photoinduced charge separation in MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub>. Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC and Departamento de Química, Universidad Politécnica de Valencia. Institut Lavoisier CNRS UMR 8180, Université de Versaille Saint Quentin en Yvelines. **2015**.
- [6] Maxim A. Nasalevich, Christopher H. Hendon, Jara G Santaclara, Katrin Svane, Bart van der Liden, Sergey L. Veber, Matvey V. Fending, Arjan J. Houtepen, Monique A. van der Veen, Freek Kapteijn, Aron Walsh & Jorge Gascon. Electronic origins of photocatalytic activity in d<sup>0</sup> metal organic frameworks. *Scientific Reports*, **2016**.
- [7] Hugo A. Lopez, Amarajothi Dhakshinamoorthy, Belen Ferrer, Pedro Atienzar, Mercedes Alvaro, and Hermenegildo García. Photochemical Response of Commercial MOFs: Al<sub>2</sub>(BDC)<sub>3</sub> and Its Use As Active Material in Photovoltaic Devices. *The Journal of Physical Chemistry*, **2011**.
- [8] Rachel C. Huxford, Joseph Della Rocca, Wenbin Lin. Metal-Organic Frameworks as potential drug carriers. Department of Chemistry, University of North Carolina. *Current Opinion in Chemical Biology*. **2010**.
- [9] Inés Gutiérrez. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo, **2015**.
- [10] José Domingo Santos Rodríguez. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, **2013**



# **CAPÍTULO VI**

## ***PRESUPUESTO***





## 1. UNIDADES DE OBRA.

El código que empieza por la letra C corresponde a las unidades de obra de la parte experimental de caracterización fotoquímica. Por consiguiente, las unidades de obra cifradas con el código que empieza por D se corresponden a las unidades de obra de la parte experimental de la preparación y medición de los dispositivos optoelectrónicos.

### 1.1. UNIDADES DE OBRA DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS MOFs.

CÓDIGO UD DE OBRA	MAGNITUD	DESCRIPCIÓN
C.1	hr	MOFs sintetizados que posteriormente serán utilizados para la caracterización fotoquímica y la implementación de los dispositivos optoelectrónicos. Los MOFs requieren de una planificación por parte de los técnicos del laboratorio, pues su elaboración es muy costosa.
C.2	hr	Aparatos de caracterización fotofísica. Requieren de tiempo para que los responsables de estos elementos entrenen al alumno sobre cómo utilizarlos.
C.3	gr	Xanthona 97% CAS-90-47-1
C.4	gr	Rutenio 99.99% CAS-7440-18-8
C.5	mL	Acetonitrilo 99.98% CAS-75-05-8
C.6	mL	Metanol 99.98% CAS-65-56-1
C.7	mL	Diclorometano 99.98% CAS-75-09-2
C.8	mL	Oxígeno Gas CAS-7782-44-7
C.9	mL	Nitrógeno Gas CAS-7727-37-9
C.10	mL	Argón Gas CAS-7440-37-1
C.11	Ud	Bata de laboratorio
C.12	Ud	Viales de Vidrio
C.13	Ud	Septums
C.14	Ud	Pepitas de precisión Eppendorf
C.15	Ud	Cubeta de cuarzo para los espectrofotómetro de destello láser y UV-Vis.
C.16	Ud	Agujas de punción intramuscular
C.17	Ud	Agujas largas
C.18	Ud	Puntas de pipetas de precisión
C.19	Ud	Pipetas Pasteur 5ml
C.20	Ud	Guantes de Nitrilo
C.21	Ud	Espátula
C.22	Ud	Soportes
C.23	Ud	Pinzas metálicas

Tabla 10. Unidades de obra de la parte de caracterización de los materiales reticulados metal-orgánicos.

## 1.2. UNIDADES DE OBRA DE LOS DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS.

UNIDADES DE OBRA DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS		
CÓDIGO UD DE OBRA	MAGNITUD	DESCRIPCIÓN
D.1	hr	Aparatos necesarios para la implementación de los dispositivos optoelectrónicos. Se requiere un entrenamiento previo por parte del técnico de laboratorio.
D.2	hr	Aparatos necesarios para la realización de la simulación solar. Se requiere de un entrenamiento previo por parte del técnico de laboratorio.
D.3	gr	Spiro-MeOTAD 99% CAS-207739-72-8
D.4	mL	Acetona CAS-67-64-1
D.5	mL	Terpineol CAS-98-55-5
D.6	mL	Isopropóxido IV (Ti) 98% CAS-546-68-9
D.7	mL	Acetil acetona CAS-123-54-6
D.8	mL	Clorobenceno 99.8% CAS-108-90-7
D.9	mL	Tertbutylpiridina CAS-3978-81-2
D.10	gr	Sal de Litio
D.11	nm	Oro
D.12	Ud	ITO Substrates for Photovoltaics (Pixelated Cathode)
D.13	Ud	Gafas de Protección
D.14	Ud	Pistola de Spray
D.15	m	Celo
D.16	m	Papel de aluminio
D.17	Ud	Imán agitador

Tabla 11. Unidades de obra de la parte de implementación de los dispositivos optoelectrónicos.

## 2. PRECIOS UNITARIOS.

### 2.1. PRECIOS UNITARIOS DE LAS UNIDADES DE OBRA DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS MOFs.

CÓDIGO UD DE OBRA	MAGNITUD	DESCRIPCIÓN	PRECIO UNITARIO
C.1	hr	MOFs sintetizados que posteriormente serán utilizados para la caracterización fotoquímica y la implementación de los dispositivos optoelectrónicos. Los MOFs requieren de una planificación por parte de los técnicos del laboratorio, pues su elaboración es muy costosa.	64.38 €
C.2	hr	Aparatos de caracterización fotofísica. Requieren de tiempo para que los responsables de estos elementos entrenen al alumno sobre cómo utilizarlos.	103.00 €
C.3	gr	Xanthona 97% CAS-90-47-1	1.28 €
C.4	gr	Rutenio 99.99% CAS-7440-18-8	210.50 €
C.5	mL	Acetonitrilo 99.98% CAS-75-05-8	0.64 €
C.6	mL	Metanol 99.98% CAS-65-56-1	0.66 €
C.7	mL	Diclorometano 99.98% CAS-75-09-2	0.62 €
C.8	mL	Oxígeno Gas CAS-7782-44-7	0.12 €
C.9	mL	Nitrógeno Gas CAS-7727-37-9	0.12 €
C.10	mL	Argón Gas CAS-7440-37-1	0.12 €
C.11	Ud	Bata de laboratorio	20.00 €
C.12	Ud	Viales de Vidrio	0.49 €
C.13	Ud	Septums	0.60 €
C.14	Ud	Pepitas de precisión Eppendorf	50.82 €
C.15	Ud	Cubeta de cuarzo para los espectrofotómetro de destello láser y UV-Vis	300.00 €
C.16	Ud	Agujas de punción intramuscular	0.32 €
C.17	Ud	Agujas largas	0.71 €
C.18	Ud	Puntas de pipetas de precisión	1.08 €
C.19	Ud	Pipetas Pasteur 5ml	0.05 €
C.20	Ud	Guantes de Nitrilo	0.08 €
C.21	Ud	Espátula	2.35 €
C.22	Ud	Soportes	12.56 €
C.23	Ud	Pinzas metálicas	3.16 €

Tabla 12. Precios unitarios de cada unidad de obra pertenecientes a la parte de caracterización.

## 2.2. PRECIOS UNITARIOS DE LAS UNIDADES DE OBRA DE LOS DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS.

PRECIOS UNITARIOS UNIDADES DE OBRA DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS			
CÓDIGO UD DE OBRA	MAGNITUD	DESCRIPCIÓN	PRECIO UNITARIO
D.1	hr	Aparatos necesarios para la implementación de los dispositivos optoelectrónicos. Se requiere un entrenamiento previo por parte del técnico de laboratorio.	59.93 €
D.2	hr	Aparatos necesarios para la realización de la simulación solar. Se requiere de un entrenamiento previo por parte del técnico de laboratorio.	93.07 €
D.3	gr	Spiro-MeOTAD 99% CAS-207739-72-8	304.00 €
D.4	mL	Acetona CAS-67-64-1	0.04 €
D.5	mL	Terpineol CAS-98-55-5	1.45 €
D.6	mL	Isopropóxido IV (Ti) 98% CAS-546-68-9	0.44 €
D.7	mL	Acetil acetona CAS-123-54-6	29.30 €
D.8	mL	Clorobenceno 99.8% CAS-108-90-7	0.77 €
D.9	mL	Tertbutylpiridina CAS-3978-81-2	0.20 €
D.10	gr	Sal de Litio	3.69 €
D.11	nm	Oro	0.02 €
D.12	Ud	ITO Substrates for Photovoltaics (Pixelated Cathode)	4.82 €
D.13	Ud	Gafas de Protección	15.00 €
D.14	Ud	Pistola de Spray	72.30 €
D.15	m	Celo	1.50 €
D.16	m	Papel de aluminio	1.50 €
D.17	Ud	Imán agitador	2.35 €

Tabla 13. Precios unitarios de cada unidad de obra perteneciente a la parte de implementación de los dispositivos optoelectrónicos.

### 3. PRECIOS DESCOMPUESTOS.

En el siguiente apartado los cálculos de los precios de los reactivos se han obtenido de catálogos como el de la empresa Sigma-Aldrich. Los cálculos relativos a los útiles de laboratorio se han obtenido también mediante catálogos. Cabe enfatizar que los cálculos relativos a los costes de los aparatos tanto analíticos, como el espectrofotómetro de destello láser o el simulador solar y los aparatos no analíticos, como la estufa y la mufla se han obtenido mediante estimaciones.

Los rendimientos que se han tomado son 1 para aquellas unidades de obra que constan de reactivos y útiles. Los rendimientos de los aparatos se han obtenido estimándolos.

Los costes directos complementarios se han estimado en un 0.03. Se ha pensado que puede haber costes no incluidos (en las unidades de obra en las que se aplica) que no pueden ser cuantificados.

#### 3.1. PRECIOS DESCOMPUESTOS DE LAS UNIDADES DE OBRA DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS MOFs.

C.1					
C.1	Descripción Unidad de Obra: MOFs que posteriormente serán utilizados para la caracterización fotoquímica y la implementación de los dispositivos optoelectrónicos. Los MOFs requieren de una planificación por parte de los técnicos del laboratorio, pues su elaboración es muy costosa.				
	Rendimiento	Magnitud	Descripción	Precio	Importe
C.1.1	1	gr	MOF sin sintetizar.	15	15.00 €
C.1.2	0.5	hr	Técnico de laboratorio.	25	12.50 €
C.1.3	0.7	hr	Alberto García Pla	50	35.00 €
Precio total del material y de la mano de obra					62.50 €
C.1.4		%	Costes Directos Complementarios	0.03	1.88 €
Precio total de la unidad de obra					64.38 €

Tabla 14. Precios descompuestos de la unidad de obra C.1 perteneciente a la parte de caracterización de los MOFs.

C.2					
C.2	Descripción Unidad de Obra: Aparatos de caracterización fotofísica. Requieren de tiempo para que los responsables de estos elementos entrenen al alumno sobre cómo utilizarlos.				
	Rendimiento	Magnitud	Descripción	Precio	Importe
C.2.1	0.7	hr	Espectrofotómetro UV-Vis.	25	17.50 €
C.2.2	0.7	hr	Espectrofotómetro Destello Láser	50	35.00 €
C.2.3	0.7	hr	Alberto García Pla	50	35.00 €
C.2.4	0.5	hr	Técnico de laboratorio	25	12.50 €
Precio total de los aparatos y mano de obra					100.00 €
C.2.5		%	Costes Directos Complementarios	0.03	3.00 €
Precio total de la unidad de obra					103.00 €

Tabla 15. Precios descompuestos de la unidad de obra C.2 perteneciente a la parte de caracterización de los MOFs.

REACTIVOS CARACTERIZACIÓN					
Precios totales de las siguientes unidades de obra					
	Rendimiento	Magnitud	Descripción	Precio	Importe
C.3	1	gr	Xanthona 97% CAS-90-47-1	1.28	1.28 €
C.4	1	gr	Rutenio 99.99% CAS-7440-18-8	210.5	210.50 €
C.5	1	mL	Acetonitrilo 99.98% CAS-75-05-8	0.642	0.64 €
C.6	1	mL	Metanol 99.98% CAS-65-56-1	0.664	0.66 €
C.7	1	mL	Diclorometano 99.98% CAS-75-09-2	0.617	0.62 €
C.8	1	mL	Oxígeno Gas CAS-7782-44-7	0.12	0.12 €
C.9	1	mL	Nitrógeno Gas CAS-7727-37-9	0.12	0.12 €
C.10	1	mL	Argón Gas CAS-7440-37-1	0.12	0.12 €

Tabla 16. Precios descompuestos de las unidades de obras C.3 C.4 C.5 C.6 C.7 C.8 C.9 C.10 pertenecientes a la parte de caracterización de los MOFs.

UTILES CARACETIRZACIÓN					
Precios totales de las siguientes unidades de obra					
	Rendimiento	Magnitud	Descripción	Precio	Importe
C.11	1	Ud	Bata de laboratorio	20	20.00 €
C.12	1	Ud	Viales de Vidrio	0.49	0.49 €
C.13	1	Ud	Septums	0.6	0.60 €
C.14	1	Ud	Pepitas de precisión Eppendorf	50.82	50.82 €
C.15	1	Ud	Cubeta de cuarzo para los espectofotómetro de destello láser y UV-Vis	300	300.00 €
C.16	1	Ud	Agujas de punción intramuscular	0.32	0.32 €
C.17	1	Ud	Agujas largas	0.71	0.71 €
C.18	1	Ud	Puntas de pipetas de precisión	1.08	1.08 €
C.19	1	Ud	Pipetas Pasteur 5ml	0.05	0.05 €
C.20	1	Ud	Guantes de Nitrilo	0.08	0.08 €
C.21	1	Ud	Espátula	2.35	2.35 €
C.22	1	Ud	Soportes	12.56	12.56 €
C.23	1	Ud	Pinzas metálicas	3.16	3.16 €

Tabla 17. Precios descompuestos de las unidades de obra C.11 C.12 C.13 C.14 C.15 C.16 C.17 C.18 C.19 C.20 C.21 C.22 C.23 pertenecientes a la parte de caracterización de los MOFs.

### 3.2. PRECIOS DESCOMPUESTOS UNIDADES DE OBRA DE LOS DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS.

D.1					
D.1	Descripción Unidad de Obra: Aparatos necesarios para la implementación de los dispositivos optoelectrónicos. Se requiere un entrenamiento previo por parte del técnico de laboratorio.				
	Rendimiento	Magnitud	Descripción	Precio	Importe
D.1.1	0.2	hr	Estufa	2	0.40 €
D.1.2	0.25	hr	Spin Coater	15	3.75 €
D.1.3	0.2	hr	Caja Seca	20.35	4.07 €
D.1.4	0.2	hr	Mufla	12.32	2.46 €
D.1.5	0.7	hr	Alberto García Pla	50	35.00 €
D.1.6	0.5	hr	Técnico de laboratorio	25	12.50 €
Precio total de los aparatos y mano de obra					58.18 €
D.1.7		%	Costes Directos Complementarios	0.03	1.75 €
Precio total de la unidad de obra					59.93 €

Tabla 18. Precios descompuestos de la unidad de obra D.1 perteneciente a la parte de implementación de los dispositivos optoelectrónicos.

D.2					
D.2	Descripción Unidad de Obra: Aparatos necesarios para la realización de la simulación solar. Se requiere de un entrenamiento previo por parte del técnico de laboratorio.				
	Rendimiento	Magnitud	Descripción	Precio	Importe
D.2.1	0.45	hr	Simulador solar	15.25	6.86 €
D.2.2	0.8	hr	Evaporador de oro	45	36.00 €
D.2.3	0.7	hr	Alberto García Pla	50	35.00 €
D.2.4	0.5	hr	Técnico de laboratorio	25	12.50 €
Precio total de los aparatos y mano de obra					90.36 €
D.2.5		%	Costes Directos Complementarios	0.03	2.71 €
Precio total de la unidad de obra					93.07 €

Tabla 19. Precios descompuestos de la unidad de obra D.2 perteneciente a la parte de implementación de los dispositivos optoelectrónicos.



REACTIVOS DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS					
Precios totales de las siguientes unidades de obra					
	Rendimiento	Magnitud	Descripción	Precio	Importe
D.3	1	gr	Spiro-MeOTAD 99% CAS-207739-72-8	304	304.00 €
D.4	1	mL	Acetona CAS-67-64-1	0.0385	0.04 €
D.5	1	mL	Terpineol CAS-98-55-5	1.446	1.45 €
D.6	1	gr	Isopropóxido IV (Ti) 98% CAS-546-68-9	0.436	0.44 €
D.7	1	mL	Acetil acetona CAS- 123-54-6	29.3	29.30 €
D.8	1	mL	Clorobenceno 99.8% CAS-108-90-7	0.773	0.77 €
D.9	1	mL	Tertbutylpiridina CAS- 3978-81-2	0.198	0.20 €
D.10	1	gr	Sal de Litio	3.692	3.69 €
D.11	1	nm	Oro	0.02	0.02 €

Tabla 20. Precios descompuestos de las unidades de obra D.3 D.4 D.5 D.6 D.7 D.8 D.9 D.10 D.11 perteneciente a la parte de implementación de los dispositivos optoelectrónicos.

UTILES DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS					
Precios totales de las siguientes unidades de obra					
	Rendimiento	Magnitud	Descripción	Precio	Importe
D.12	1	Ud	ITO Substrates for Photovoltaics (Pixelated Cathode)	4.8215	4.82 €
D.13	1	Ud	Gafas de Protección	15	15.00 €
D.14	1	Ud	Pistola de Spray	72.3	72.30 €
D.15	1	m	Celo	1.5	1.50 €
D.16	1	m	Papel de aluminio	1.5	1.50 €
D.17	1	Ud	Imán agitador	2.35	2.35 €

Tabla 21. Precios descompuestos de las unidades de obra D.12 D.13 D.14 D.15 D.16 D.17 perteneciente a la parte de implementación de los dispositivos optoelectrónicos.

## 4. PRESUPUESTOS PARCIALES.

### 4.1. PRESUPUESTO PARCIAL DE LA PARTE DE CARACTERIZACIÓN DE LOS MOFs.

PRESUPUESTO PARCIAL CARACTERIZACIÓN					
CÓDIGO UD DE OBRA	MAGNITUD	DESCRIPCIÓN	PRECIO UNITARIO	CANTIDAD	IMPORTE
C.1	Ud	MOFs sintetizados que posteriormente serán utilizados para la caracterización fotoquímica y la implementación de los dispositivos optoelectrónicos. Los MOFs requieren de una planificación por parte de los técnicos del laboratorio, pues su elaboración es muy costosa.	64.38 €	12	772.56 €
C.2	hr	Aparatos de caracterización fotofísica. Requieren de tiempo para que los responsables de estos elementos entrenen al alumno sobre cómo utilizarlos.	103.00 €	35	3,605.00 €
C.3	gr	Xanthona 97% CAS-90-47-1	1.28 €	0.01	0.01 €
C.4	gr	Rutenio 99.99% CAS-7440-18-8	210.50 €	0.01	2.11 €
C.5	mL	Acetonitrilo 99.98% CAS-75-05-8	0.64 €	25	16.05 €
C.6	mL	Metanol 99.98% CAS-65-56-1	0.66 €	25	16.60 €
C.7	mL	Diclorometano 99.98% CAS-75-09-2	0.62 €	25	15.43 €
C.8	mL	Oxígeno Gas CAS-7782-44-7	0.12 €	1500	180.00 €
C.9	mL	Nitrógeno Gas CAS-7727-37-9	0.12 €	750	90.00 €
C.10	mL	Argón Gas CAS-7440-37-1	0.12 €	750	90.00 €
C.11	Ud	Bata de laboratorio	20.00 €	1	20.00 €
C.12	Ud	Viales de Vidrio	0.49 €	15	7.35 €
C.13	Ud	Septums	0.60 €	10	6.00 €
C.14	Ud	Pepitas de precisión Eppendorf	50.82 €	3	152.46 €
C.15	Ud	Cubeta de cuarzo para los espectrofotómetro de destello láser y UV-Vis	300.00 €	4	1,200.00 €
C.16	Ud	Agujas de punción intramuscular	0.32 €	4	1.28 €
C.17	Ud	Agujas largas	0.71 €	4	2.84 €
C.18	Ud	Puntas de pipetas de precisión	1.08 €	12	12.96 €
C.19	Ud	Pipetas Pasteur 5ml	0.05 €	20	1.00 €
C.20	Ud	Guantes de Nitrilo	0.08 €	20	1.60 €
C.21	Ud	Espátula	2.35 €	1	2.35 €
C.22	Ud	Soportes	12.56 €	1	12.56 €
C.23	Ud	Pinzas metálicas	3.16 €	1	3.16 €
<b>TOTAL CARACTERIZACIÓN</b>					<b>6,211.31 €</b>

Tabla 22. Presupuesto parcial referido a la parte de caracterización de los MOFs.

#### 4.2. PRESUPUESTO PARCIAL DE LA PARTE CORRESPONDIENTE A LOS DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS.

PRESUPUESTO PARCIAL DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS					
CÓDIGO UD DE OBRA	MAGNITUD	DESCRIPCIÓN	PRECIOS UNITARIO	CANTIDAD	IMPORTE
D.1	Ud	Aparatos necesarios para la implementación de los dispositivos optoelectrónicos. Se requiere un entrenamiento previo por parte del técnico de laboratorio.	59.93 €	50	2,996.50 €
D.2	Ud	Aparatos necesarios para la realización de la simulación solar. Se requiere de un entrenamiento previo por parte del técnico de laboratorio.	93.07 €	25	2,326.75 €
D.3	gr	Spiro-MeOTAD 99% CAS-207739-72-8	304.00 €	0.1	30.40 €
D.4	mL	Acetona CAS-67-64-1	0.04 €	200	7.70 €
D.5	mL	Terpineol CAS-98-55-5	1.45 €	15	21.69 €
D.6	mL	Isopropóxido IV (Ti) 98% CAS-546-68-9	0.44 €	3.5	1.53 €
D.7	mL	Acetilacetona CAS-123-54-6	29.30 €	2.2	64.46 €
D.8	mL	Clorobenceno 99.8% CAS-108-90-7	0.77 €	30	23.19 €
D.9	mL	Tertbutylpiridina CAS-3978-81-2	0.20 €	0.01	0.00 €
D.10	gr	Sal de Litio	3.69 €	0.35	1.29 €
D.11	nm	Oro	0.02 €	4	0.08 €
D.12	Ud	ITO Substrates for Photovoltaics (Pixelated Cathode)	4.82 €	24	115.72 €
D.13	Ud	Gafas de Protección	15.00 €	1	15.00 €
D.14	Ud	Pistola de Spray	72.30 €	1	72.30 €
D.15	m	Celo	1.50 €	0.5	0.75 €
D.16	m	Papel de aluminio	1.50 €	0.5	0.75 €
D.17	Ud	Imán agitador	2.35 €	1	2.35 €
<b>TOTAL DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS</b>					<b>5,680.46 €</b>

Tabla 23. Presupuesto parcial referido a la parte de implementación de los dispositivos optoelectrónicos.

### 4.3. COSTE TOTAL DEL TRABAJO FIN DE GRADO.

En esta tabla, no se ha tenido en cuenta el beneficio industrial, puesto que lo que se ha pretendido mostrar es el coste total a la universidad del trabajo fin de grado.

<b>COSTES TOTALES</b>		
<b>REFERENCIA</b>	<b>DESCRIPCIÓN</b>	<b>IMPORTE</b>
C	COSTE TOTAL CARACTERIZACIÓN DE LOS MOFS	6,211.31 €
D	COSTE TOTAL IMPLEMENTACIÓN DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS	5,680.46 €
	PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN	11,891.77 €
	GASTOS GENERALES (15%)	1,783.77 €
	COSTE DE EJECUCIÓN DEL ESTUDIO	13,675.54 €
	IVA (21%)	2,871.86 €
<b>COSTE TOTAL DEL TRABAJO FIN DE GRADO</b>		<b>16,547.40 €</b>

*Tabla 24. Coste total del trabajo fin de grado.*

El presupuesto total del trabajo fin de grado asciende a **DIECISEIS MIL QUINIENTOS CUARENTA Y SIETE EUROS CON CUARENTA CÉNTIMOS.**

# ANEXOS



## **ANEXO I**

# ***TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN FOTOFÍSICA Y TÉCNICA DE MEDICIÓN DE LOS DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS.***





## 1. INTRODUCCIÓN.

En el presente trabajo fin de grado se han utilizado diversos equipos para la caracterización fotofísica de los MOFs MIL-125(TI), MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub>, MIL-125(TI) @ PEDOT, MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-1 y MIL-125(TI)-NH<sub>2</sub> @ PEDOT-2. Estos equipos son: espectroscopia ultravioleta-visible y espectroscopia de fotólisis de destello láser. Por otro lado se ha utilizado un simulador solar para irradiar los dispositivos optoelectrónicos cuyo funcionamiento se ha medido empleando un osciloscopio.

## 2. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE.

La espectroscopia ultravioleta-visible consiste en irradiar moléculas con longitudes de onda situadas en la región UV-visible, estas longitudes de onda están comprendidas entre los 200 nm y los 900 nm. Esta técnica destaca por usar radiación electromagnética de las longitudes de onda comprendidas dentro de la luz infrarroja cercana (NIR) y ultravioleta cercana (UV) del espectro electromagnético.

Cabe destacar que lo que se excita a estas longitudes de onda son los electrones de los enlaces moleculares, que suelen ser enlaces triples o dobles, así como enlaces de los grupos aromáticos. Esta técnica sirve para determinar qué tipo de enlaces están presentes en los diferentes grupos cromóforos.

- Breve descripción del espectro electromagnético. El espectro electromagnético está compuesto por infinitas longitudes de onda que emiten o absorben algunas sustancias. Este consta de longitudes de onda muy altas, como las ondas de radio y las ondas infrarrojas, pasando por longitudes de onda medianas presentes en la luz visible y ultravioleta, hasta llegar a longitudes de onda muy bajas presentes en los rayos X, Gamma o cósmicos.

El principio de funcionamiento del equipo se basa en comparar la luz absorbida por un determinado soluto con una cantidad de soluto determinada y la luz absorbida por una disolución de referencia, que suele ser el disolvente empleado. Este principio se rige por la ecuación de Beer-Lambert.

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-klc}$$

- El parámetro  $I_t$  se corresponde con la intensidad de luz después de atravesar la disolución situada dentro de la cubeta de cuarzo.
- El parámetro  $I_0$  se corresponde con la intensidad de luz antes de que atraviese la cubeta de cuarzo
- La  $k$  es la capacidad para captar el haz provocado por el campo electromagnético.
- La longitud de la cubeta de cuarzo corresponde al parámetro  $l$ .
- El parámetro  $c$  se corresponde con la cantidad de soluto que hay dentro de la cubeta de cuarzo.



Ilustración 10. Equipo de espectroscopia ultravioleta-visible Jasco V-650

El instrumento que ha sido utilizado en el presente trabajo fin de grado se corresponde con la versión Jasco V-650 y se ha utilizado un software denominado spectra manager dónde se puede controlar el equipo, observar los resultados y hacer un breve tratamiento de datos.

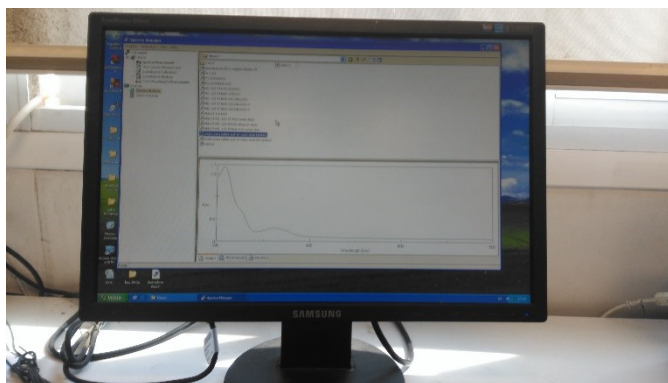


Ilustración 11. Pantalla principal del Spectra Manager.

### 3. ESPECTROSCOPIA DE FOTÓLISIS DE DESTELLO LÁSER.

La espectroscopia de fotólisis de destello láser se trata de una técnica para poder registrar el estado excitado y la desactivación del estado excitado, volviendo al estado fundamental. La muestra se excita con un pulso de láser de 10 nanosegundos de alta intensidad. Por último, la lámpara pulsada de Xenón registra el espectro de absorción del estado excitado.

Los elementos de que consta el equipo son:

- Módulo LFP.
- Espejos.
- Láser.
- Amplificador.
- Osciloscopio.
- Conductos de ventilación.

Por otro lado, el programa que recoge los datos en la pantalla del ordenador, es un programa sencillo realizado con la herramienta LabView. Desde las ventanas del programa es posible controlar todos los parámetros posibles para realizar un buen registro temporal. Entre las funciones más importantes se encuentran:

- Controlar la escala de tiempo del perfil temporal.
- Controlar las longitudes de onda, tanto de los perfiles temporales como de los espectros.
- Controlar los tiempos de registro de los espectros de absorción.

El láser tiene una longitud de onda de 1064 nm ajustable a sus armónicos de 266 nm, 355 nm y 532 nm. El láser es de Neodimium-Yag.

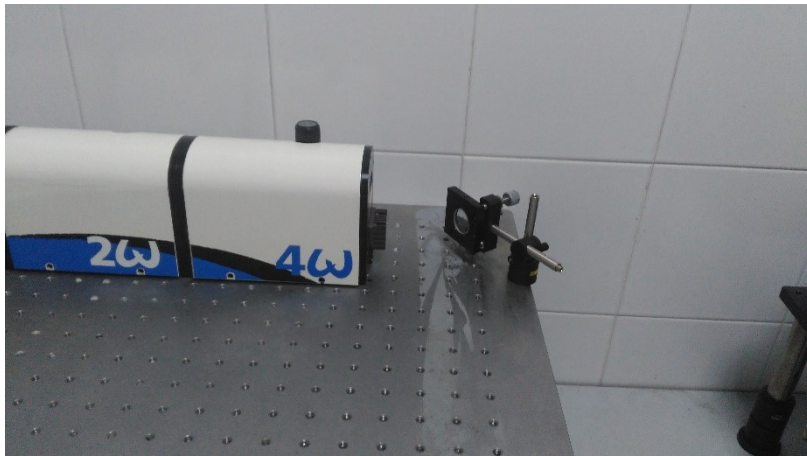


Ilustración 12. Láser y espejos para dirigir el haz.



Ilustración 13. Módulo LFP, porta-cubetas, fibra óptica, lámpara de Xenón y conducto de ventilación.



Ilustración 14. Osciloscopio y amplificador.

#### 4. SIMULACIÓN SOLAR.

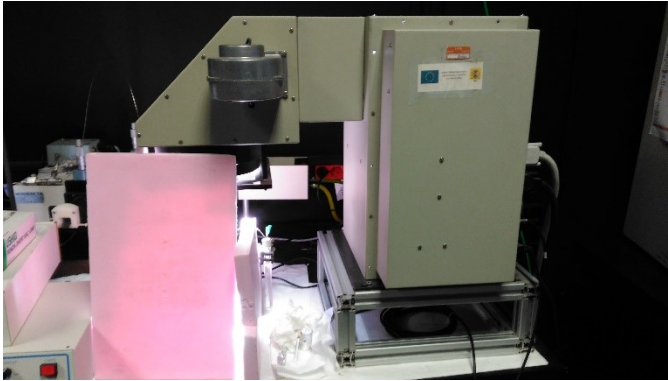


Ilustración 15. Simulador Solar.

Se ha utilizado un simulador solar para irradiar los dispositivos optoelectrónicos.

Existen tres tipos de simuladores solares, simulador solar continuo, simulador solar de destello y simulador solar pulsado. El primer tipo de simulador solar, que es el utilizado en este estudio, consta de una luz constante en el tiempo. El segundo tipo, el simulador de destello es cualitativamente similar a

la fotografía con flash y utiliza tubos de destello. Tiene duraciones de milisegundos y puede entregar intensidades equivalentes a mil soles. Se suele utilizar para que los dispositivos optoelectrónicos no sufran demasiados calentamientos innecesarios durante el proceso de medición. Por último, el simulador pulsado utiliza un obturador para cubrir y descubrir la lámpara de luz en intervalos que varían entre 100 y 800 milisegundos. Tiene una salida constante como ventaja al simulador por destello, pero como desventaja cuenta con un consumo de potencia eléctrica muy elevado para las intensidades relativamente bajas que devuelve.

Los simuladores solares cuentan con cuatro tipos distintos de lámparas

- Lámpara de arco de Xenón (utilizada en este trabajo fin de grado).
- Lámparas de haluro metálico.
- Lámparas de halógenos.
- Lámparas de LED.

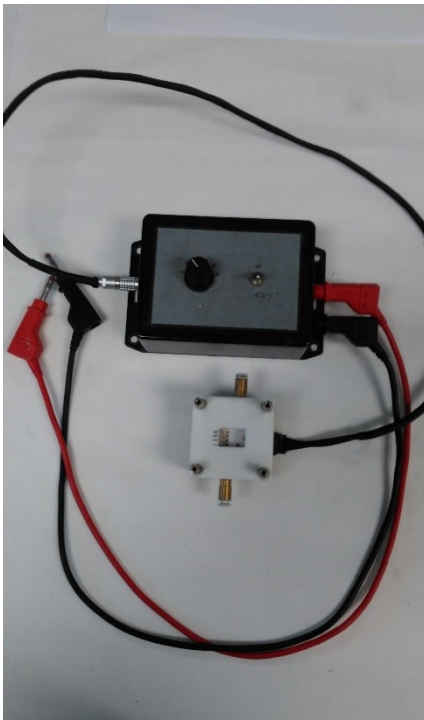


Ilustración 16. Soporte de medición y conmutador del simulador solar.

Para medir los dispositivos optoelectrónicos, estos se han depositado en el porta blanco de la fotografía. Este dispositivo tiene dos conductor para establecer un flujo de nitrógeno a modo de refrigeración y por otro lado consta de cuatro electrodos que pueden ser conmutados gracias al conmutador presente también en la fotografía. Los cables van conectados a un adaptador (que también hace la función de lector) para transferir los datos al programa Trace.

A partir de este programa se pueden obtener las mediciones y tratar los datos posteriormente.