



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y
MATERIALES

**PREPARACIÓN DE REDES ORGÁNICAS COVALENTES BIDIMENSIONALES PARA SU
ESTUDIO DE PROPIEDADES MECÁNICAS EN LA NANOESCALA SOBRE
DIFERENTES SUPERFICIES**

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA,
MENCIÓN QUÍMICA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL QUÍMICA

BÁRBARA PILAR ANDRADE ROJAS

PROFESORA GUÍA:
ISADORA BERLANGA MORA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
ANDREAS ROSENKRANZ
VENKATA AEPURU

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por:
FONDECYT iniciación N° 11190841 y FONDEQUIP EQM190177

SANTIAGO DE CHILE
2024

RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL GRADO
DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA,
MENCION QUÍMICA Y MEMORIA PARA OPTAR
AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL QUÍMICA
POR: BÁRBARA PILAR ANDRADE ROJAS
FECHA: 2024
PROF. GUÍA: ISADORA BERLANGA MORA

PREPARACIÓN DE REDES ORGÁNICAS COVALENTES BIDIMENSIONALES PARA SU ESTUDIO DE PROPIEDADES MECÁNICAS EN LA NANOESCALA SOBRE DIFERENTES SUPERFICIES

Las redes orgánicas covalentes (COFs, en inglés, *Covalent Organic Frameworks*) son estructuras porosas muy ordenadas que conforma una parte de los polímeros 2D que pueden diseñarse y sintetizarse con control estructural a nivel molecular. La presencia de enlaces de hidrógeno puede mejorar significativamente la estabilidad química de los COFs y proporcionar una oportunidad para ajustar las propiedades mecánicas de los COFs a nivel molecular mediante la ingeniería de las interacciones entre capas. Solo se han realizado unos pocos estudios sobre COFs modificados para mejorar su aplicación de propiedades mecánicas. Por ende, es hora de explorar estos COFs para aprovechar sus bloques de construcción orgánicos para, por ejemplo, reforzar los nanocompuestos poliméricos en diferentes aspectos.

El presente trabajo se centra en la síntesis a partir de 2,2'-bipiridina-5,5'-diamina (Tp) y 2,4,6-trihidroxi-1,3,5-bencenotricarboaldehído (Bpy) del COF 2D TpBpy, con una posterior exfoliación para su estudio morfológico y de propiedades mecánicas como la adhesión, fuerza y elasticidad (módulo de Young) sobre superficies de mica, vidrio recubierto de óxido de indio y estaño y dióxido de silicio por microscopía de fuerzas atómicas. Las técnicas de exfoliación realizadas se basan en exfoliaciones combinadas (mecánica y por ultrasonidos). En todos los casos de *drop-casting* se utiliza la misma concentración de COF TpBpy de 0,1 mg/mL, variando el solvente (isopropanol, etanol y metanol), tiempos de molienda (30 y 60 min) y tiempos de sonicación (5 min, 2.5, 5 y 10 horas). Además, se probó depositar el mismo COF 2D TpBpy preparado con molienda 30 minutos y sonicación de 4 horas en etanol sobre vidrio recubierto con ITO con la técnica de *spray coating* a una concentración de 2 mg/mL y una temperatura de 80°C.

El COF 2D TpBpy exfoliado a partir de diferentes metodologías combinadas de molienda y sonicación con variables de tiempos y solventes entregaron un amplio repertorio de valores para la altura, longitud de lámina, adhesión, fuerza y módulo de Young, en los cuales se identifica una clara concentración de los datos, más precisamente los datos poseen una distribución positiva débil, por lo que se concluye que a menor espesor de lámina (0,25 a 0,6 μm) menores son la adhesión (10 a 40 nN), fuerza (50 a 150 nN) y módulo de Young (5 a 150 MPa). Se deja propuesto a futuro realizar un estudio de propiedades mecánicas que incluyan factores como el apilamiento de las láminas y la presencia de defectos estructurales con el objetivo de encontrar posibles correlaciones entre las características morfológicas y las propiedades mecánicas.

*A mi mamá que me tomó como a una pequeña semilla,
me cuidó y me cuidará con su amor de por vida.*

¡Te amo!

“Habrá personas en el camino que intentarán socavar tu éxito o atribuirse tus logros o tu fama, pero si te enfocas en el trabajo y no dejas que esas personas te desvíen, algún día, cuando llegues a donde vas, mirarás a tu alrededor y sabrás que fuiste tú y las personas que te aman quienes te llevaron allí. Y eso será el sentimiento más grandioso del mundo”

Taylor Swift

Agradecimientos

Al concluir esta etapa maravillosa de mi vida quiero extender mi profundo agradecimiento a quienes hicieron posible este sueño y me acompañaron en todo momento siendo mi inspiración, apoyo y fortaleza. En el 2017 sólo era una chica que llegó a Santiago a cumplir la meta de ser ingeniera química (lo del magíster surgió en el camino) y que tuve que aprender rápidamente a superar todos los obstáculos de estar lejos de mi casita en una nueva ciudad, nueva etapa estudiantil, nuevos amigos y nuevos desafíos. Luego de 7 años me encuentro en el proceso de titulación y me es difícil asimilar la cantidad de cosas que he vivido, aprendido y logrado.

Primeramente, agradezco a mi profesora guía Isadora Berlanga por recibirme como parte del laboratorio de nanomateriales y ser la mejor profesora guía que podría tener, siempre atenta a mi trabajo y disponible para responder el millón de dudas que le hacía. Igualmente agradezco a mi comisión formada por Andreas Rosenkranz y Venkata Aerupu por aceptar ser parte de la etapa final de mi carrera. Asimismo, agradezco a los proyectos FONDECYT iniciación N°11190841 y FONDEQUIP EQM190177, a Andrés Ibáñez del Laboratorio de Cristalografía y Difracción de Rayos X, al Proyecto FONDEQUIP EQM210016 con Adriana Blanco del Laboratorio de Catálisis y a Gloria Troncoso del Laboratorio de Caracterización de los Materiales.

Continuando con los agradecimientos no puedo olvidar a mi familia de Minions del laboratorio. A la jefa María José por siempre estar presente y dispuesta a ayudar, además de ser la persona con la que más conviví en el último tiempo acompañándonos en nuestra experiencia de terminar la tesis. A Joselyn, que aunque nunca nos presentó sus bailes, nos deslumbró con su alegría. A la Jael, mi compañera de exfoliaciones, probablemente la única persona que entenderá la difícil labor de medir en el AFM. Y a Vicente por cumplir fielmente su rol de padre ausente jaja. Todos son increíbles personas, gracias por comprender y aguantar mis locuras de laboratorio, les deseo un futuro brillante.

A continuación, uno de los agradecimientos más esperados, mis amigos. A lo largo de la vida he conocido a mucha gente y formado algunas amistades, pero nunca pensé que llegaría a apreciar tanto a mis amigos de la universidad que ya son parte de la vida. Aarón y JP los chiques que conocí en inducción que sin darnos cuenta terminamos en el mismo departamento de especialidad, quién diría que 7 años después seguimos acompañándonos (aguantándonos); en especial gracias al chaleco verde del Aarón extraviado que permitió que empezamos a conversar. Para ambos "*I was enchanted to meet you*".

Maripi y Joaquín son mi trenza, una pareja que me adoptó, me quiere y me acompaña, no olviden que seré la madrina de sus hijos. Continuando, pero no menos importante,

muchas gracias al Joaco, Martín, Chelo, Javier, Feñita, Nani y Mati. Todos son personas increíbles que quiero y espero nunca perder como amigos.

Finalmente agradezco a mi familia, somos una familia chiquita: mi mamá, mi hermanita Frana y mi abuela, también a mi cuñado Hugo, mi tío Jorge y Alejandro, en especial por todos los viajes que tuvieron que hacer a terminal. Mamá tú sabes cuanto te quiero, de todas formas me gustaría que sepas que eres la mejor madre que he podido tener, me siento feliz de que tú sola me hayas entregado toda tu dedicación, fortaleza y enseñanzas, soy una gran persona gracias a ti, por eso hoy y siempre te honro y te admiro.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Motivación	2
1.2. Redes Orgánicas Covalentes	2
1.2.1. Topología	3
1.2.2. Tipos de enlaces	4
1.2.3. Diferencia entre COF 3D y 2D	7
1.2.3.1. Redes Orgánicas Covalentes 2D en bases de Schiff	9
1.3. Preparación de Redes Orgánicas Covalentes 2D en la Nanoescala	9
1.3.1. Aproximación descendente (<i>Top down</i>)	10
1.3.1.1. Preparación <i>top down</i> de COF 2D en bases de Schiff	12
1.3.2. Aproximación ascendente (<i>Bottom up</i>)	14
1.3.2.1. Preparación <i>bottom up</i> de COF 2D en bases de Schiff	16
1.4. Propiedades Mecánicas de Materiales	18
1.4.1. Propiedades mecánicas de Redes Organicas Covalentes 2D	19
1.5. Técnicas de Caracterización de Materiales	23
1.5.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	23
1.5.2. Difracción de rayos X (DRX)	25
1.5.3. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)	26
1.5.4. Isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET)	27
1.5.5. Análisis termogravimétrico (TGA)	29
1.5.6. Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)	30
2. Objetivos	34
3. Metodología experimental	35
3.1. Síntesis COF TpBpy	36
3.2. Preparación de COF 2D TpBpy en la nanoescala	36
3.2.1. Preparación superficies	36
3.2.2. <i>Drop-casting</i>	37
3.2.3. <i>Spray coating</i>	38
3.3. Estudio morfológico y de propiedades mecánicas por AFM del COF 2D TpBpy	38
4. Resultados y discusiones	39
4.1. Síntesis COF TpBpy	39
4.1.1. Espectroscopía infrarroja (FTIR)	39
4.1.2. Difracción de rayos X (DRX)	40
4.1.3. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)	41
4.1.4. Isoterma Brunauer-Emmett-Teller (BET)	41

4.1.5. Análisis termogravimétrico (TGA)	42
4.2. Estudio Morfológico	44
4.2.1. Molienda 30 minutos y sonicado 5 minutos en IPA sobre mica	44
4.2.2. Molienda 30 y 60 minutos y sonicado 5 horas en IPA, EtOH y MeOH sobre mica	45
4.2.3. Molienda 30 minutos y sonicado 2,5 y 10 horas en IPA y EtOH sobre mica	48
4.2.4. Molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO y SiO ₂	51
4.2.5. Molienda 30 minutos y sonicado 4 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO con aérografo	52
4.3. Estudio propiedades mecánicas	54
4.3.1. Molienda 30 y 60 minutos y sonicado 5 horas en IPA y EtOH sobre mica	54
4.3.2. Molienda 30 minutos y sonicado 2,5 y 10 horas en IPA y EtOH sobre mica	58
4.3.3. Molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO y SiO ₂	62
4.3.4. Molienda 30 minutos y sonicado 4 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO	64
4.4. Resumen resultados de morfología y propiedades mecánicas	65
5. Conclusiones	69
Bibliografía	71
Anexos	81
A. Glosario	81
B. Materiales y Equipos	82
B.1. Materiales y precursores	82
B.2. Equipos e instrumentación	82
C. Metodología	83
D. Imágenes ópticas AFM	84
E. Estudio morfológico y de propiedades mecánicas de superficies	87
F. Imágenes morfología asociada en el estudio de propiedades mecánicas COF 2D	88
G. Imágenes adicionales morfología COF 2D	92
H. Imágenes adicionales propiedades mecánicas COF 2D	110
I. Investigación en Docencia	121

Índice de Tablas

1.1.	Propiedades mecánicas reportados para algunos materiales 2D.	18
3.1.	Tabla resumen metodologías implementadas con la técnica de <i>Drop-casting</i>	38
4.1.	Resumen según metodologías de la morfología.	53
4.2.	Resumen según metodologías de las propiedades mecánicas.	65
A.1.	Siglas	81
A.2.	Nomenclatura	81
E.1.	Resumen estudio morfológico y de propiedades mecánicas de superficies sin COF 2D TpBpy.	87
I.1.	Resumen estudiantes primavera 2022	121

Índice de Figuras

1.1.	Diagramas de topología que representan una base general para el diseño y la construcción de COF de 2D y 3D. Adaptado de [19].	3
1.2.	Diferentes tipos de apilamiento en COF 2D. (a) apilamiento AA eclipsado, (b) apilamiento AA inclinado, (c) apilamiento AA dentado y (d) apilamiento AB escalonado. Adaptado de [21].	4
1.3.	Autocondensación de ácido borónico para formar COFs. (a) Ejemplo de reacción de condensación molecular para generar anillo de anhídrido de boroxina. (b) Estructura de un poro de COF-1. (c) Diagrama de relleno de espacio de la estructura cristalina de COF-1, vista a lo largo del eje c. El carbono, el boro y el oxígeno son grises, amarillos y rojos, respectivamente. Los átomos de hidrógeno se omiten para mayor claridad [23].	5
1.4.	Condensaciones de tipos de enlaces ampliamente utilizados en los COFs: (a) boroxina, (b) éster borónico, (c) imina, (d) hidrazona, (e) azina, (f, g) β -cetoenamina y (h) imida. Adaptado de [18].	6
1.5.	Representaciones esquemáticas de la separación selectiva a través de la estructura de poros membrana láminar del COF TpBD [17].	7
1.6.	Síntesis diseñada de COF 2D TPB-H-BPTA y COF 3D TPB-H-BMTA [25].	8
1.7.	Diferentes metodologías sintéticas reportadas en la literatura para la obtención de COFs 2D mediante la aproximación <i>top-down</i> . (a) Sonicación, (b) Molienda mecánica, (c) Exfoliación química, (d) Autoexfoliación [28].	11
1.8.	COFs de la serie (a) TpPa y (b) TpBD con los sus respectivos monómeros enlazantes de diamina y los modelos que muestran el tamaño de los poros (tamaño del poro en orden ascendente) de las series TpPa correspondientes (15–18 Å) y las series TpBD (22–24 Å)[40].	13
1.9.	Representación esquemática de la formación de COFs 2D a partir de COFs sintetizados mediante exfoliación mecánica. Adaptado de [40].	14
1.10.	Diferentes metodologías sintéticas reportadas en la literatura para la obtención de COFs 2D mediante la aproximación <i>bottom up</i> . (a) síntesis en superficie, (b) síntesis asistida por sustratos, (c) síntesis interfacial y (d) síntesis interfacial asistida por tensoactivos. Adaptado de [31].	15
1.11.	(a) esquema de la síntesis de COF3PA-TT a partir de TAPA, TTDA . (b) Esquema del fenómeno electrocrómico del COF 2D 3PA-TT sobre ITO [48].	17
1.12.	Diagramas esquemáticos del proceso de preparación del COF 2D D-TA y una fotografía del mismo sobre en ITO. Adaptado de [49].	18
1.13.	Ilustraciones de las estructuras de las láminas (a) COF-5 y (b) COF TAPB-PDA. Las flechas rojas en el panel (a) muestran las fuerzas aplicadas a la hoja COF-5 cuando se estira en la dirección del zigzag. Adaptado de [60].	20

1.14.	Preparación de la capa de COF TAPB-DHTA. (a) Ilustración esquemática de la síntesis de COF TAPB-DHTA. (b) Esquemas para ilustrar la estructura de COFTAPB-DHTA. (c) Una imagen óptica para un pedazo de COF TAPB-DHTA cubierta sobre un sustrato de zafiro. (d) Imagen AFM de un COFTAPB-DHTA película con medición de espesor, donde el recuadro es el perfil de espesor a lo largo de la línea discontinua negra [5].	21
1.15.	(a) Esquema para la fabricación de láminas de COF en superficies de hidrogel basadas en las capas de agua confinadas. (B) Estructuras químicas de DHTA, TTA y COFTTA-DHTA. [63].	22
1.16.	(a) Esquema del COF TTA-DHTA sobre oblea de silicio estampada. (b) Esquema de determinación del módulo de Young por AFM. (c) Imágenes AFM del COF TTA-DHTA de 4,7 nm en la oblea de Si estampada con agujeros de 230 nm. (d) Curva de fuerza en función del desplazamiento obtenida en el centro del COF TTA-DHTA. [63].	23
1.17.	Bandas FTIR. Adaptado de [75].	24
1.18.	Izquierda: simplificación de una estructura tipo NaCl como un conjunto de planos paralelos entre sí. Centro: cuando estos planos se encuentran cumpliendo la condición que enuncia la Ley de Bragg, las ondas se suman y se produce una interferencia constructiva. Derecha: en todos los casos donde esta condición no se cumple, las ondas resultantes se anulan [77].	25
1.19.	Orbitales moleculares HOMO y LUMO junto con la banda de energía prohibida (en inglés, <i>band gap</i>) necesaria para excitar el estado de energía de los electrones [70].	26
1.20.	Tipos de isoterma de adsorción química. Adaptada de [79].	28
1.21.	Tipos de bucles de histéresis. Adaptada de [79].	29
1.22.	TGA COF TpBpy [81].	30
1.23.	Representación de como el <i>cantilever</i> oscilante provoca una señal oscilante en el fotodetector [83].	31
1.24.	Diagrama básico obtención de imagenes en <i>AC Mode</i> [83].	31
1.25.	Diagrama de la técnica general de <i>Fast Force Map</i> . A medida que el actuador Z cambia de posición de forma sinusoidal en función del tiempo, la fuerza del <i>cantilever</i> también lo hace. A, B, C, D, E y F muestran puntos de interés discretos a lo largo de la curva durante la aproximación y retracción del <i>cantilever</i> [83].	32
1.26.	Esquema de una curva de fuerza en función del desplazamiento piezoeléctrico. La curva de aproximación indica la región en la que se aplican los modelos de ajuste para medir el módulo de Young [84].	32
3.1.	Esquema general de reacción de bases de Schiff para la formación del COF TpBpy [20] con topología $C_2 + C_3$	35
4.1.	Representación rendimiento para la reacción de síntesis del COF TpBpy. Adaptado de [89].	39
4.2.	Espectroscopía FTIR Bpy, Tp y COF TpBpy.	40
4.3.	Difractograma COF TpBpy.	40
4.4.	Espectro Uv-visible COF TpBpy.	41
4.5.	Isotermas de adsorción y desorción de N_2	42
4.6.	Análisis termogravimétricos.	43

4.7.	Imagen AFM de la topografía en 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 5 minutos en IPA sobre mica por <i>drop casting</i>	44
4.8.	Imagen AFM metodología molienda 30 y 60 minutos y sonicado 5 horas en IPA sobre mica.	45
4.9.	Imagen AFM metodología molienda 30 y 60 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre mica.	46
4.10.	Imagen AFM metodología molienda 30 y 60 minutos y sonicado 5 horas en MeOH sobre mica.	47
4.11.	Imagen AFM metodología molienda 30 minutos y sonicado 2,5 y 10 horas en IPA sobre mica.	49
4.12.	Imagen AFM metodología molienda 30 minutos y sonicado 2,5 y 10 horas en EtOH sobre mica.	50
4.13.	Imagen AFM metodología molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO y SiO ₂	52
4.14.	Imagen AFM de la topografía en 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 4 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO por <i>spray coating</i>	53
4.15.	Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TpBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en IPA sobre mica por <i>drop casting</i>	54
4.16.	Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TpBpy metodología molienda 60 minutos y sonicado 5 horas en IPA sobre mica por <i>drop casting</i>	55
4.17.	Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TpBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre mica por <i>drop casting</i>	56
4.18.	Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TpBpy metodología molienda 60 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre mica por <i>drop casting</i>	57
4.19.	Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TpBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 2,5 horas en IPA sobre mica por <i>drop casting</i>	58
4.20.	Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TpBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 10 horas en IPA sobre mica por <i>drop casting</i>	59
4.21.	Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TpBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 2,5 horas en EtOH sobre mica por <i>drop casting</i>	60
4.22.	Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TpBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 10 horas en EtOH sobre mica por <i>drop casting</i>	61
4.23.	Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TpBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO por <i>drop casting</i>	62
4.24.	Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TpBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre SiO ₂ por <i>drop casting</i>	63
4.25.	Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TpBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 4 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO por <i>spray coating</i>	64
4.26.	Gráficos conjunto de datos para el COF 2D TpBpy por técnica <i>Drop-casting</i>	66
4.27.	Gráficos distribución propiedades mecánicas en función de la altura de lámina.	67
4.28.	Gráficos conjunto de datos para el COF 2D TpBpy comparación técnicas <i>drop-casting</i> y <i>spray coating</i>	68
4.29.	Gráfico propiedades mecánicas en función del tipo de superficie.	68

C.1.	Fotografía de etapas de la síntesis del COF TpBpy.	83
D.1.	Imagen óptico AFM en superficie mica para la variación de tiempos de molienda.	84
D.2.	Imagen óptico AFM en superficie mica para la variación de tiempos de sonicación.	85
D.3.	Imagen óptico AFM en superficies de mica, vidrio recubierto con ITO y Si ₂ O con COF 2D TpBpy.	86
D.4.	Imagen óptico AFM en superficies de mica, vidrio recubierto con ITO y Si ₂ O sin COF 2D TpBpy.	86
E.1.	Imagen AFM morfología de etanol sonicado 5 horas sobre las superficies. . .	87
F.1.	Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en IPA sobre mica por <i>drop casting</i>	88
F.2.	Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 60 minutos y sonicado 5 horas en IPA sobre mica por <i>drop casting</i>	88
F.3.	Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre mica por <i>drop casting</i>	89
F.4.	Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 60 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre mica por <i>drop casting</i>	89
F.5.	Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 2,5 horas en IPA sobre mica por <i>drop casting</i>	89
F.6.	Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 10 horas en IPA sobre mica por <i>drop casting</i>	90
F.7.	Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 2,5 horas en EtOH sobre mica por <i>drop casting</i>	90
F.8.	Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 10 horas en EtOH sobre mica por <i>drop casting</i>	90
F.9.	Imagen AFM morfología asociada a estudio mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO por <i>drop casting</i>	91
F.10.	Imagen AFM morfología asociada a estudio mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre SiO ₂ por <i>drop casting</i>	91
F.11.	Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 4 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO por <i>spray coating</i>	91
G.1.	Imágenes AFM adicionales de la topografía 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 5 minutos en IPA sobre mica por <i>drop casting</i>	92

G.2.	Imágenes AFM adicionales de la topografía 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en IPA sobre mica por <i>drop casting</i>	93
G.3.	Imágenes AFM adicionales de la topografía 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en IPA sobre mica por <i>drop casting</i>	94
G.4.	Imágenes AFM adicionales de la topografía 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 60 minutos y sonicado 5 horas en IPA sobre mica por <i>drop casting</i>	95
G.5.	Imágenes AFM adicionales de la topografía 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre mica por <i>drop casting</i>	96
G.6.	Imágenes AFM adicionales de la topografía 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 60 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre mica por <i>drop casting</i>	97
G.7.	Imagen AFM adicionales de la topografía 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en MeOH sobre mica por <i>drop casting</i>	98
G.8.	Imagen AFM adicionales de la topografía 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 60 minutos y sonicado 5 horas en MeOH sobre mica por <i>drop casting</i>	99
G.9.	Imagen AFM adicionales de la topografía 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 60 minutos y sonicado 5 horas en MeOH sobre mica por <i>drop casting</i>	100
G.10.	Imagen AFM adicionales de la topografía 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 2,5 horas en IPA sobre mica por <i>drop casting</i>	101
G.11.	Imagen AFM adicionales de la topografía 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 10 horas en IPA sobre mica por <i>drop casting</i>	102
G.12.	Imagen AFM adicionales de la topografía 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 2,5 horas en EtOH sobre mica por <i>drop casting</i>	103
G.13.	Imagen AFM adicionales de la topografía 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 2,5 horas en EtOH sobre mica por <i>drop casting</i>	104
G.14.	Imagen AFM adicionales de la topografía 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 10 horas en EtOH sobre mica por <i>drop casting</i>	105
G.15.	Imagen AFM adicionales de la topografía 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO por <i>drop casting</i> . .	106
G.16.	Imagen AFM adicionales de la topografía 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO por <i>drop casting</i> . .	107

G.17.	Imagen AFM de la topografía en 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre SiO ₂ por <i>drop casting</i>	108
G.18.	Imagen AFM de la topografía en 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre SiO ₂ por <i>drop casting</i>	109
G.19.	Imagen AFM de la topografía en 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 4 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO por <i>spray coating</i>	109
H.1.	Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 2,5 horas en IPA sobre mica.	110
H.2.	Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 2,5 horas en IPA sobre mica.	110
H.3.	Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 2,5 horas en EtOH sobre mica.	111
H.4.	Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 2,5 horas en EtOH sobre mica.	111
H.5.	Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 2,5 horas en EtOH sobre mica.	112
H.6.	Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 2,5 horas en EtOH sobre mica.	112
H.7.	Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 10 horas en EtOH sobre mica.	113
H.8.	Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 10 horas en EtOH sobre mica.	113
H.9.	Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO.	114
H.10.	Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO.	114
H.11.	Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO.	115
H.12.	Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO.	115
H.13.	Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre SiO ₂	116
H.14.	Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre SiO ₂	116

H.15. Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre SiO ₂	117
H.16. Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre SiO ₂	117
H.17. Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 4 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO.	118
H.18. Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 4 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO.	118
H.19. Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 4 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO.	119
H.20. Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 4 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO.	119
H.21. Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 4 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO.	120
H.22. Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 4 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO.	120

Capítulo 1

Introducción

Se ha demostrado que el grafeno es uno de los materiales más resistentes, por lo que los materiales bidimensionales (2D) han surgido como bloques de construcción de alto rendimiento para la próxima generación de materiales de ingeniería. Aunque la mayoría de los materiales 2D presentan una alta resistencia, son intrínsecamente frágiles, lo que se traduce en una baja tenacidad a la fractura. Y lo que es más importante, debido a la debilidad de las interacciones de Van der Waals entre capas en los materiales 2D, la resistencia alta excepcionalmente alcanzada en el límite monocapa no puede mantenerse al aumentar el número de capas [1].

Además, la baja resistencia a la fractura de los materiales 2D suele persistir de la monocapa a la multicapa. Estas limitaciones se convierten en importantes obstáculos para la generalización de los materiales 2D en aplicaciones estructurales. Una posible aproximación para superar estas limitaciones es mejorar las interacciones entre capas mediante la introducción de interacciones que no sean de Van der Waals, como los enlaces de hidrógeno o las fuerzas electrostáticas. Ya se ha demostrado que los enlaces de hidrógeno entre grupos funcionales en nanoláminas de óxido de grafeno pueden restringir el crecimiento de grietas, lo que conduce a un aumento de la resistencia a la fractura [2, 3]. Sin embargo, debido a la inercia de las superficies de la mayoría de los materiales inorgánicos en 2D y a la inevitable disyuntiva entre funcionalizar químicamente estas superficies inertes y mantener su elevada resistencia intrínseca, esta aproximación sigue siendo específica para cada material y supone un reto de síntesis [1].

Los polímeros 2D son análogos orgánicos del grafeno que pueden diseñarse y sintetizarse con control estructural a nivel molecular. Combinan las excelentes propiedades mecánicas de los materiales 2D convencionales con una baja densidad, buena procesabilidad y facilidad de diseño, por lo que constituyen una nueva plataforma para diseñar materiales 2D robustos. Una familia representativa de polímeros 2D son las redes orgánicas covalentes (COFs, en inglés, *Covalent Organic Frameworks*), en los que los monómeros orgánicos se enlazan con precisión en estructuras porosas muy ordenadas [1].

Las propiedades mecánicas superiores de los COFs 2D se han demostrado para los COFs monocapa basados en porfirinas, y se obtuvieron módulos de Young medios de 267 ± 30 GPa [4]. Sin embargo, al igual que ocurre con los materiales inorgánicos en 2D, la falta de una fuerte interacción entre las capas dificulta que los COF apilados hereden

las propiedades mecánicas superiores de sus homólogos monocapa. Como resultado, los estudios de los COF multicapa mostraron en general módulos de Young mucho menores, en el rango de 10 a 12 GPa [5, 6]. A diferencia de los materiales 2D inorgánicos, la química de superficie sintonizable de los COF permite la formación sencilla de enlaces fuertes entre capas vecinas. Recientemente, se han sintetizado con éxito COFs con enlaces de hidrógeno entre capas. La presencia de estos enlaces de hidrógeno puede mejorar significativamente la estabilidad química de los COFs y proporcionar una oportunidad para ajustar las propiedades mecánicas de los COFs a nivel molecular mediante la ingeniería de las interacciones entre capas [1].

1.1. Motivación

Sólo se han realizado unos pocos estudios sobre COFs modificados para mejorar la robustez y la seguridad contra incendios de los recubrimientos poliméricos [7–15]. Por lo tanto, la comprensión actual de las propiedades mecánicas requiere de más investigación. Además, los COFs utilizados en estudios recientes no son rentables ni comercialmente viables [16]. Por ende, es hora de explorar estas redes orgánicas covalentes para aprovechar sus bloques de construcción orgánicos para reforzar los nanocompuestos poliméricos en diferentes aspectos, como en el tratamiento de aguas y la separación de gases donde se han desarrollado membranas filtrantes basadas en COFs y se han tenido buenos resultados para la permeabilidad y flujos, pero comprometiendo la resistencia mecánica de las mismas membranas [17].

El presente trabajo se centra en el estudio de las propiedades mecánicas de una red orgánica covalente (COF) 2D basado en bases de Schiff. En particular se explorarán distintas técnicas de exfoliación del COF TpBpy sintetizado a partir de un aldehído y una bipyridina diamina. El COF sintetizado se caracteriza químicamente y luego se realizan distintas técnicas de exfoliación mecánicas y por ultrasonidos probando variables de tiempo, solventes y métodos de deposición. Posteriormente, a las láminas obtenidas se les realiza un estudio morfológico y de propiedades mecánicas mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM, en inglés, *Atomic Force Microscopy*).

1.2. Redes Orgánicas Covalentes

Los COFs son un tipo de polímeros orgánicos porosos cristalinos sintetizados a partir de condensaciones reversibles entre los bloques de construcción que comprenden elementos ligeros y conectados por enlaces covalentes. La capacidad de autocorrección de los COFs y su enlace covalente controlado termodinámicamente dan como resultado estructuras cristalinas ordenadas de largo alcance. Además, los COFs pueden exhibir una excelente estabilidad química en solventes orgánicos y soportar condiciones adversas (por ejemplo, condiciones ácidas y básicas) para mantener sus estructuras ordenadas y cristalinidad. Además, los enlaces de hidrógeno y las interacciones de apilamiento $\pi - \pi$ en los COFs 2D pueden fortalecer aún más sus estructuras porosas y protegerlos de la solvatación y la hidrólisis [18].

1.2.1. Topología

Se han desarrollado varias reacciones alternativas y rutas sintéticas para construir los COFs con diversas topologías a partir de diversos bloques de construcción. Teóricamente, la topología de un COF está predeterminada por las dimensiones y la geometría de sus bloques de construcción. La capacidad de predecir las estructuras de los COFs es única, en comparación con otros materiales porosos; permite la construcción de geometrías complejas con estructuras altamente ordenadas, en lugar de únicamente estructuras de orden primario sin una direccionalidad definida [18].

Durante el proceso de formación de los COFs, la geometría de los bloques de construcción tiene que estar bien conservada en la estructura del COF. Así, los bloques de construcción deseados deben ser estructuralmente rígidos, y la dirección de formación de los enlaces covalentes reversibles debe ser discreta, es decir, moléculas simples y con estructura delimitada. Desde el punto de vista de la estructura geométrica, estos bloques de construcción pueden clasificarse en estructuras 2D o 3D basándose en la notación de simetría simplificada, que se refiere a la simetría direccional de los grupos reactivos. La estructura del COF viene determinada por la geometría de los bloques de construcción. Por ejemplo, las combinaciones de bloques de construcción 2D- C_2 + 2D- C_3 , 2D- C_3 + 2D- C_3 , o 2D- C_2 + 2D- C_4 , darán lugar a COFs 2D con topología y estructura de poros prediseñada [19] (Figura 1.1).

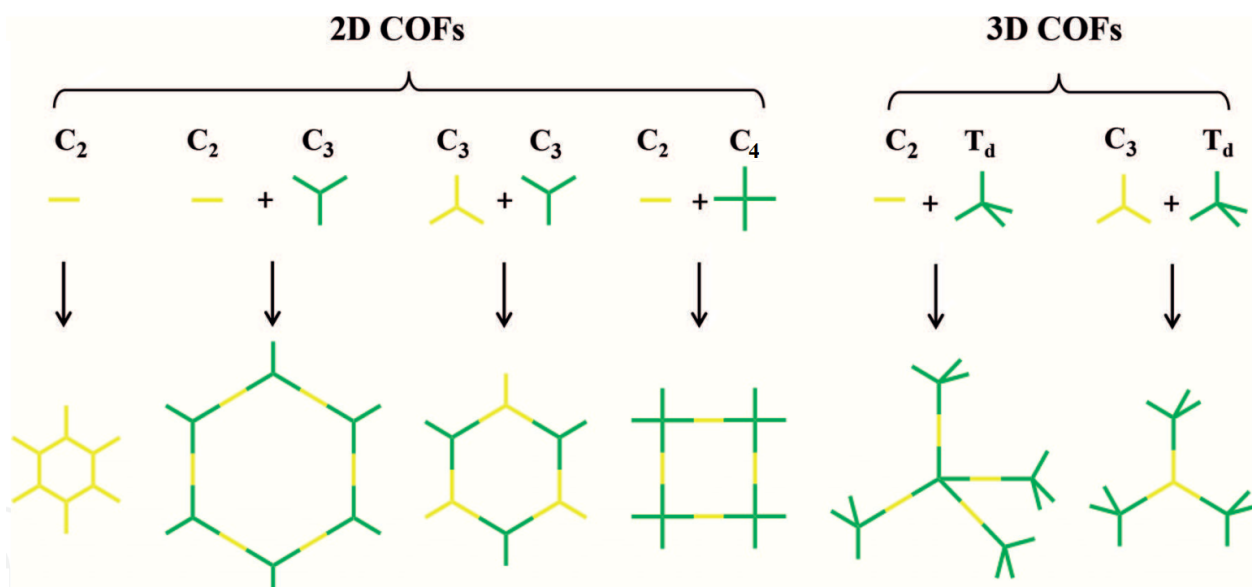


Figura 1.1: Diagramas de topología que representan una base general para el diseño y la construcción de COF de 2D y 3D. Adaptado de [19].

Por el contrario, la autocondensación de bloques de construcción T_d con bloques de construcción 2D como 3D- T_d + 2D- C_2 o 3D- T_d + 2D- C_3 permiten la construcción de COFs 3D con diferentes redes cristalinas (Figura 1.1). Por ejemplo, los grupos aromáticos presentan una estructura rígida y dirección de enlace definido que los convierten en bloques de construcción ideales para construir COFs. Además, existe una amplia diversidad de compuestos aromáticos lo cual permite una serie de combinaciones de bloques de construcción, lo que hace posible que los COFs tengan una gran flexibilidad en su diseño

molecular [19].

A pesar de que las redes 2D basan su apilamiento en interacciones débiles, formando estructuras 3D, otros factores modifican el comportamiento del ordenamiento de las redes cuando estas se apilan entre sí [20]. Como resultado de las interacciones más débiles entre las láminas subsiguientes en los COFs 2D, poseen una gran libertad intrínseca en las posiciones relativas de sus láminas. Esta libertad se divide típicamente en dos espacios de fase ortogonales: el desplazamiento de la capa (un vector en el plano de la lámina) y la distancia entre láminas [21].

Por lo general, la configuración de apilamiento se etiqueta en función de la alineación de láminas (Figura 1.2), como el apilamiento eclipsado (AA), que se forma cuando hay un vector de desplazamiento cero entre láminas consecutivas. Sin embargo, en la mayoría de los casos, habrá un pequeño desplazamiento distinto de cero, lo que se conoce como apilamiento AA deslizado. Este apilamiento AA deslizado se clasifica además en apilamiento AA dentado, donde el apilamiento entre todas las demás láminas se eclipsan (AA/A...), y apilamiento AA inclinado, donde el desplazamiento de la lámina siempre está en la misma dirección (AA/A"...). Por último, el caso especial del apilamiento dentado en el que todos los vértices de una lámina están exactamente por encima de los centros de poros de la lámina consecutiva se etiqueta como apilamiento AB escalonado. Estos diferentes tipos de patrones de apilamiento influyen fuertemente en la naturaleza física y química de los COF 2D y las propiedades derivadas de los materiales [21].

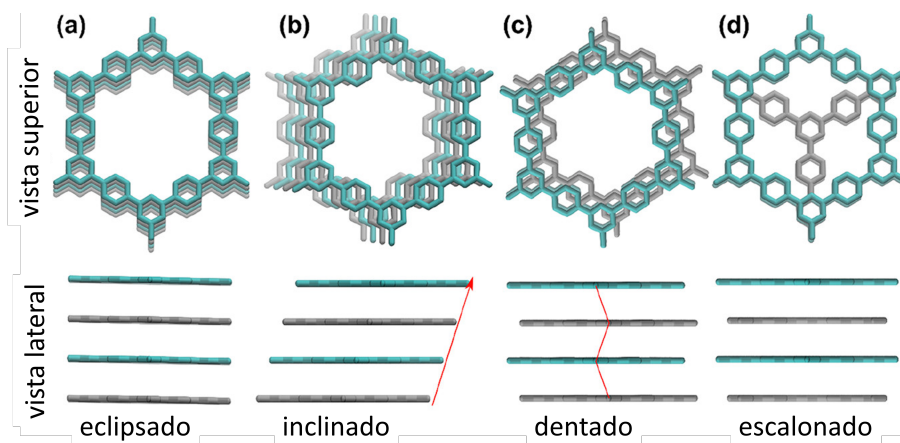


Figura 1.2: Diferentes tipos de apilamiento en COF 2D. (a) apilamiento AA eclipsado, (b) apilamiento AA inclinado, (c) apilamiento AA dentado y (d) apilamiento AB escalonado. Adaptado de [21].

1.2.2. Tipos de enlaces

Los COFs se sintetizaron por primera vez mediante la autocondensación de ácidos borónicos para producir enlaces a base de anhídrido de boroxina en forma de anillos de B_3O_3 (Figura 1.3a). De esta manera, el COF-1 se preparó como material cristalino mediante la autocondensación del ácido 1,4-fenilendiborónico (BDDBA) (Figura 1.3b) para producir una estructura que consiste en capas extendidas apiladas en forma escalonada para dar poros hexagonales con 15 Å de diámetro y un área de superficie específica de

711 m²/g (Figura 1.3c). El control de la distancia entre el líquido y la superficie interior superior en el tubo de reacción sellado moduló la cantidad de agua y, por lo tanto, la reversibilidad de la reacción de condensación para cristalizar finalmente el COF. Para el COF-5 bidimensional se utiliza una reacción de condensación análoga de deshidratación entre el ácido fenilborónico y el 2,3,6,7,10,11-hexahidroxitriifenileno (HHTP) [22].

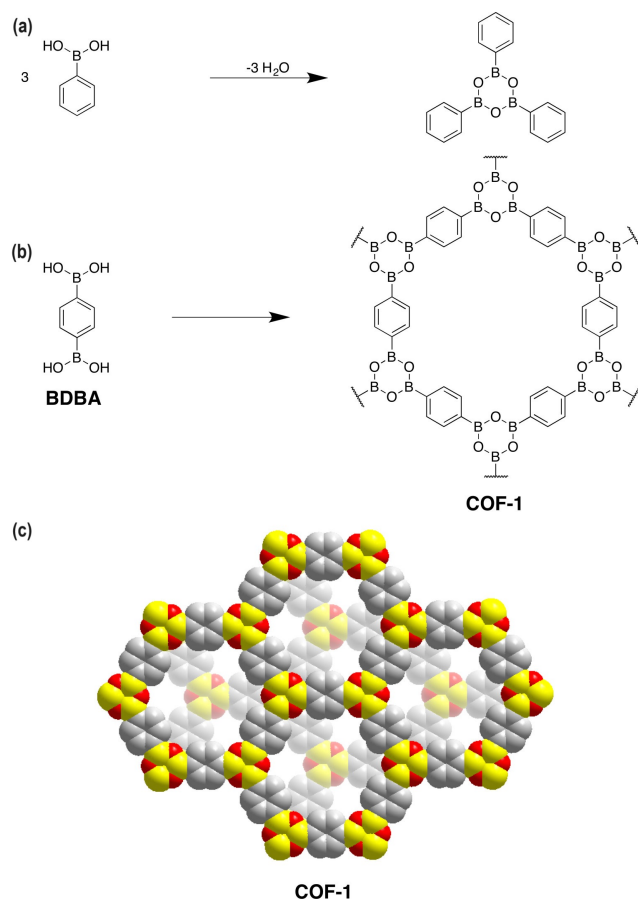


Figura 1.3: Autocondensación de ácido borónico para formar COFs. (a) Ejemplo de reacción de condensación molecular para generar anillo de anhídrido de boroxina. (b) Estructura de un poro de COF-1. (c) Diagrama de relleno de espacio de la estructura cristalina de COF-1, vista a lo largo del eje c. El carbono, el boro y el oxígeno son grises, amarillos y rojos, respectivamente. Los átomos de hidrógeno se omiten para mayor claridad [23].

La naturaleza reversible de algunos de los enlaces covalentes en ensamblajes orgánicos facilita la formación de COFs con estructuras cristalinas, porque permiten correcciones de errores y reordenamientos de redes reticulares a través de la ruptura y formación de sus enlaces, una característica que no es posible en polímeros amorfos. La Figura 1.4 ilustra las reacciones orgánicas más utilizadas. Entre ellos, la producción de COFs estables químicamente a variaciones de pH y temperatura se ha logrado mediante la introducción de enlaces imino (C=N), a través de la condensación de aldehídos (-CHO) y aminas (NH₂), y mediante la introducción de hidrazonas (HN=N), azinas (C=N-N=C) e imidas (OC-N-CO). Además, la estabilidad química se ha mejorado con la síntesis de β-cetoenaminas a partir de 2,4,6-trihidroxi-1,3,5-bencenotricarbaldehído (Tp) y aminas

primarias, a través de la tautomerización irreversible de ceto-enol, creando redes robustas que resisten ácidos y bases fuertes [18].

El COFs a base de imina se puede sintetizar a través de la reacción de las bases de Schiff mediante de la co-condensación de aminas aromáticas y aldehídos en presencia de catalizador de ácido de Lewis o un ácido orgánico (Figura 1.4(c)). Como enlazadores se ha desarrollado la diversa gama de unidades de π , que incluyen benceno, los bencenos ortosustituidos, la bencidina, el trifenilo, la bipyridina y los derivados del tiofeno [18].

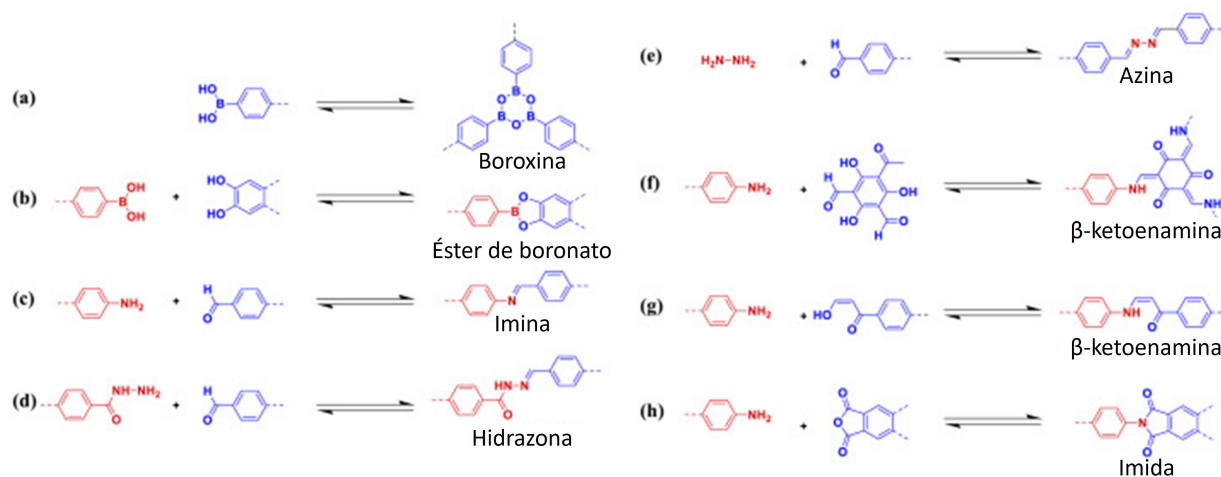


Figura 1.4: Condensaciones de tipos de enlaces ampliamente utilizados en los COFs: (a) boroxina, (b) éster borónico, (c) imina, (d) hidrazona, (e) azina, (f, g) β -ketoenamina y (h) imida. Adaptado de [18].

Los COFs a base de imina pueden mostrar un alto potencial y superioridad en su regularidad estructural, y una mayor cristalinidad en comparación con los COFs a base de boro, así como una alta estabilidad química en disolventes orgánicos y agua. Estas características han hecho que los COFs sean materiales útiles para diversas aplicaciones [18]. Por ejemplo, se han elaborado membranas de filtración laminares de COFs en base imina ($C=N$) estables en condiciones adversas, como en ácidos minerales y disolventes orgánicos. La membrana de COF TpBD preparadas a partir de 2,4,6-trihidroxi-1,3,5-bencenotricarbaldehído (Tp) y 4,4'-bifenildiamina (BD) se fabricó de forma autosoportada con un tamaño de poro de 2,1 nm con la ventaja de ser continua, flexible y libre de defectos internos; como resultado de su aplicación presentó un alto flujo de solvente, junto con un alto rechazo para diversos contaminantes orgánicos y bacterias cuya dimensión molecular es mayor a 1 nm (Figura 1.5). Para este caso la membrana mantuvo la estabilidad cristalina durante una permeación de disolvente (acetona y el acetonitrilo) a largo plazo y una presión de 0,5 a 1,5 bar [17].

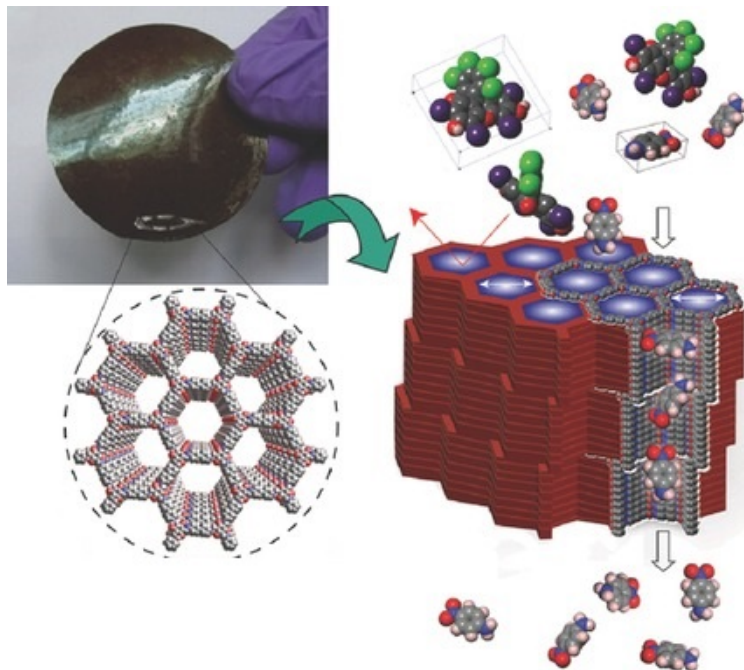


Figura 1.5: Representaciones esquemáticas de la separación selectiva a través de la estructura de poros membrana láminar del COF TpBD [17].

1.2.3. Diferencia entre COF 3D y 2D

Los COFs bidimensionales (2D) presentan enlaces covalentes que se encuentran en el plano, mientras que las interacciones débiles por fuerzas intermoleculares de Van der Waals se encuentran entre los diferentes planos. Por lo tanto, al igual que el grafito, los COFs 2D en polvo son en realidad materiales cuasi-2D y pueden convertirse verdaderamente en materiales 2D cuando se reducen al grosor a un o unos pocos nanómetros [24]. Debido a la amplia diversidad de bloques de construcción los COFs bidimensionales son la principal familia de COFs, los cuales se pueden diseñar y sintetizar en diferentes topologías, esqueletos y poros.

La unión relativamente débil entre sus capas permite que los COFs 2D se exfolien en láminas delgadas de pocas capas que pueden tener una mejor procesabilidad de la solución en comparación con los COFs tridimensionales (3D). Además, los COFs 2D en polvo pueden actuar como soportes para la síntesis de polímeros 2D cristalinos. Debido a los avances en materiales 2D, la síntesis de láminas COF 2D en la nanoescala se ha convertido en un campo emergente. Similar al grafeno y MXenes, el nombre COFene se ha acuñado para láminas COF 2D de escasos nanómetros, que se cree que tienen propiedades distintas a los COFs 3D y los materiales 2D convencionales como el grafeno y los dicalcogenuros de metales de transición [24].

En la Figura 1.6 se presenta la síntesis diseñada de dos COFs: 2D-3,3',5,5'-tetra(p-aminofenil)-bifenilo-COF (COF 2D TPB-H-BPTA) y 3D - 3,3',5,5'- tetra(p-aminofenil) - bimesitileno-COF (COF 3D TPB-H-BMTA), a partir de precursores 1,2,4,5-tetrakis(4-formil fenil)-benceno (TPB-H), 3,3',5,5'-tetra(p-aminofenil)-bifenil (BPTA) y 3,3',5,5'-tetra(p-amino fenil)-bimesitileno (BMTA), los dos últimos basados en bifenilo pero con diferentes grupos

en las posiciones orto. Ambos COFs exhiben una alta cristalinidad y gran área de superficie específica, curiosamente, COF 2D TPB-H-BPTA cristaliza en láminas apiladas, mientras que COF 3D TPB-H-BMTA adopta una estructura interpenetrada. Esta diferencia estructural se atribuye a la incrustación de grupos metilo en los bloques de construcción, ya que el ángulo diedro¹ de los anillos de bifenilo en COF 2D TPB-H-BPTA es $\sim 0^\circ$ mientras que en COF 3D TPB-H-BMTA es $\sim 60^\circ$ [25].

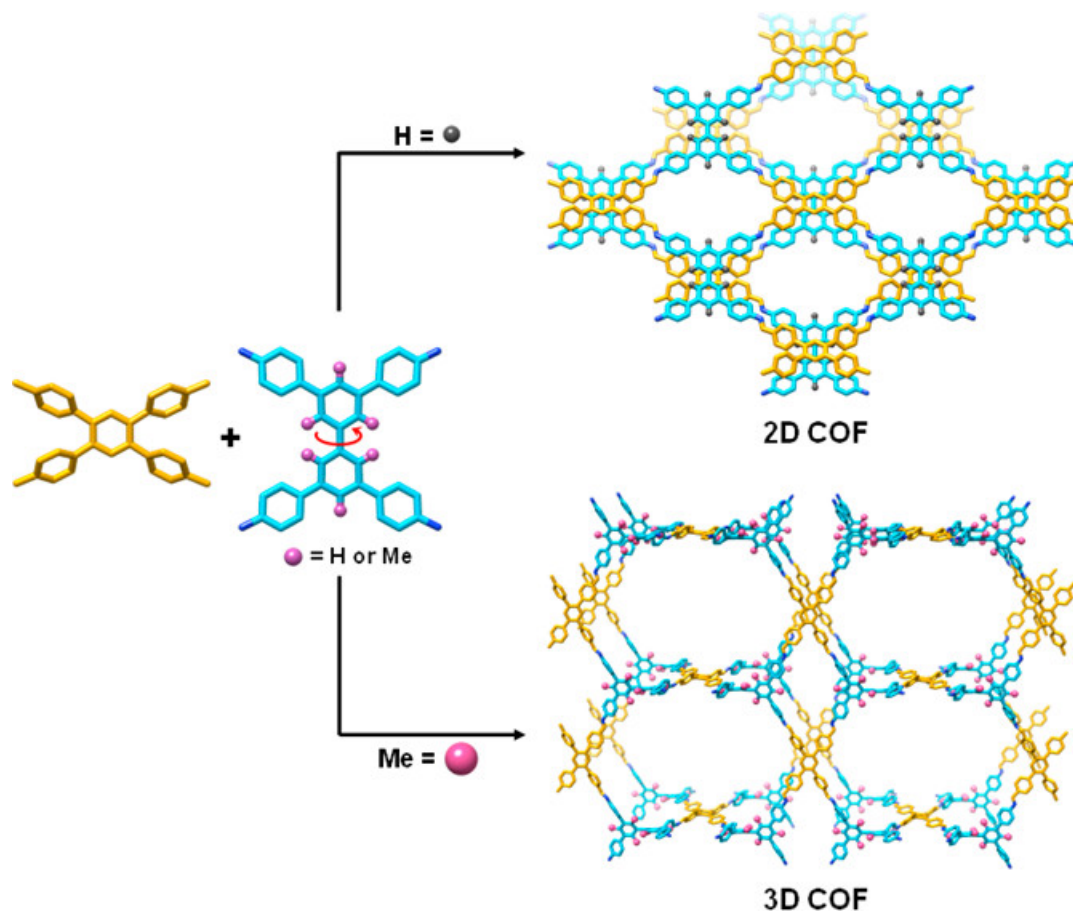


Figura 1.6: Síntesis diseñada de COF 2D TPB-H-BPTA y COF 3D TPB-H-BMTA [25].

Debido a su baja densidad, alta porosidad y funcionalidad diseñable, los COFs han atraído un gran interés y prometedoras aplicaciones en la detección, adsorción y separación de gases, catálisis, almacenamiento de energía, dispositivos optoelectrónicos, entre otras. Las aplicaciones de COFs 2D, COFs en los que se centra este informe, se han orientado mayormente al uso como sensores electroquímicos, debido a sus altos valores de BET y la eficiente movilidad de electrones al interior de la estructura. Por ejemplo, se ha reportado que el COF Tp con bencidina (TpBD) ligado a imina en electrodos de oro pueden ser aplicados en sensores de resistencia electroquímica para la detección selectiva de aminas de bajo peso molecular (por ejemplo, amoníaco, metilamina, etilamina, dimetilamina y trietilamina) [26].

¹ Ángulo que forman entre sí dos planos que se interceptan.

1.2.3.1. Redes Orgánicas Covalentes 2D en bases de Schiff

Desde los primeros COFs 2D formados de boro, se descubrió que la naturaleza reversible de los enlaces de boroxina y boronato-éster en presencia de agua conducían a su despolimerización espontánea. Motivados para abordar la limitada estabilidad hidrolítica de los COFs 2D formados por boro, los investigadores comenzaron a explorar la química reticular dinámica de polimerización de COFs 2D basados en bases Schiff, en donde la reacción se realiza través de la co-condensación de aminas aromáticas y aldehídos en presencia de catalizador de ácido de Lewis o un ácido orgánico. Este tipo de COFs presentan una mejor estabilidad hidrolítica, el amplio alcance del monómero y las condiciones de reacción generalizables han llevado a su expansión convirtiéndose en los COFs 2D más estudiados y estructuralmente más diversos [27].

En primer lugar, los enlaces de imina son altamente estables en agua neutra y en la mayoría de los disolventes orgánicos, a diferencia de sus contrapartes ligadas al boro. En segundo lugar, existe una amplia gama de aminas y aldehídos polifuncionales comerciales o pueden sintetizarse a partir de rutas sintéticas cortas, proporcionando un acceso eficiente a numerosas estructuras. Como resultado, se han reportado más de 200 COFs 2D vinculados con enlaces imina [27].

1.3. Preparación de Redes Orgánicas Covalentes 2D en la Nanoescala

La preparación del grafeno a partir de la exfoliación mecánica del grafito ha suscitado un gran interés en la investigación de materiales 2D. Estos materiales tienen ciertas características físicas y química excepcionales que los diferencian de sus respectivos materiales en la macroescala. En primer lugar, los materiales 2D se caracterizan por tener un bajo espesor y una gran área superficial, lo que los convierte en mejores candidatos para el uso de sitios que se encuentran expuestos y, por tanto, vías de difusión más cortas. En segundo lugar, el menor espesor atómico los hace mecánicamente flexibles y, por lo tanto, aptos para desarrollar dispositivos sofisticados y flexibles [28].

Los COFs en polvo conducen a un área activa baja, baja tasa de transferencia de masa y modificación difícil, así como a una estabilidad deficiente en el electrodo, lo que influirá en la estabilidad, reproducibilidad/repetibilidad y sensibilidad. La miniaturización de los COFs resolverá este problema. Existen diversas aproximaciones para la preparación de COFs en la nanoescala, pudiendo clasificarse en aproximación descendente o *top down* y aproximación ascendente o *bottom up* [29].

La aproximación *top down* es la disminución del tamaño de un material en volumen en pequeñas partículas de escala nanométrica. Aunque es una aproximación fácil de usar, suele ser ineficaz para la fabricación de partículas extremadamente pequeñas y de forma regular. La aproximación *bottom up* es la síntesis de nanomateriales con forma, tamaño y composición química bien definidos mediante el crecimiento y autoensamblaje de átomos y moléculas como sus componentes básicos [30].

Se prevé que los COFs 2D sean nanomateriales funcionales con excelentes propie-

dades mecánicas de baja densidad. Para las aplicaciones prácticas de las láminas de COFs, incluidos los dispositivos flexibles y las membranas de filtración accionadas por presión, la fiabilidad y la estabilidad de estas membranas están muy relacionadas con su rendimiento mecánico [5].

1.3.1. Aproximación descendente (*Top down*)

La aproximación *top down* consiste en exfoliar los COFs en polvo presintetizados rompiendo las interacciones entre capas intermedias π - π , se ha considerado como una forma eficaz de producir COF 2D de una o varias capas con grandes tamaños laterales y espesor fino. Las técnicas específicas incluyen, entre otras, la sonicación asistida por solventes, la exfoliación mecánica, la exfoliación química y la autoexfoliación. Estas técnicas suelen ser sencillas y fáciles de operar con bajos costos de fabricación. Sin embargo, suelen sufrir un bajo rendimiento, un grosor incontrolable y un posible daño de las nanoláminas [31].

La sonicación es la técnica *top down* más utilizada para la obtención de COFs 2D en la nanoescala (Figura 1.7 (a)). La propagación de ondas de ultrasonidos a través de una suspensión genera poderosas ondas de choque con fuerzas capaces de romper las interacciones de Van der Waals entre las láminas de los COFs en polvo, resultando dispersiones estables de COFs 2D. Por ejemplo, una suspensión de COF-8 formado por éster de boronato en diclorometano (DCM) se sonicó y centrifugó para eliminar agregados más grandes y así obtener láminas de entre 4-10 nm de espesor correspondientes a unas 10-25 láminas y dimensiones laterales de 10 μm [32]. Esta aproximación se extendió para exfoliar COFs 2D de enlaces imida e imina [28].

Otra opción es la exfoliación mecánica, la cual ha cobrado impulso recientemente en la preparación de COFs 2D en la nanoescala debido a que se considera en su mayoría amigable con el medio ambiente al no utilizar o requerir muy poco disolvente en comparación a otras técnicas (Figura 1.7(b)). El uso del mortero es una técnica que no requiere una fuente de energía para su uso y además no presenta grandes pérdidas del material como es el caso del molino de bolas donde las bolas causan una pérdida considerable por adhesión a sus paredes. Se ha reportado que durante una síntesis mecanoquímica de COFs en polvo de base imina la molienda de las capas de COF producía estructuras en forma de láminas. En el caso anterior se indagó hasta obtener el COF 2D en la nanoescala mediante una molienda de 30 minutos en presencia de unas gotas de metanol a temperatura y presión ambiente. Los resultados mostraron láminas con dimensiones laterales de varios micrómetros y espesores de entre \sim 3-10 nm correspondientes a 10-30 láminas [33].

También se ha logrado la síntesis automatizada de COFs 2D mediante molienda mecánica en un molino de bolas, para el caso específico del COF formado a partir de 2,6-diaminoantraceno (DAAQ) y Tp se coloca 150 mg en un recipiente de molienda con seis bolas de acero ($\Phi = 3 \text{ mm}$) y, a continuación, se enciende el equipo a 50 Hz durante 30 minutos [34]. Se demostró que hay una correlación entre el espesor de las láminas de COF y la variación de la frecuencia de vibración, llegando a obtenerse entre 10 a 15 láminas a 50 Hz tras 30 minutos de exfoliación [35].

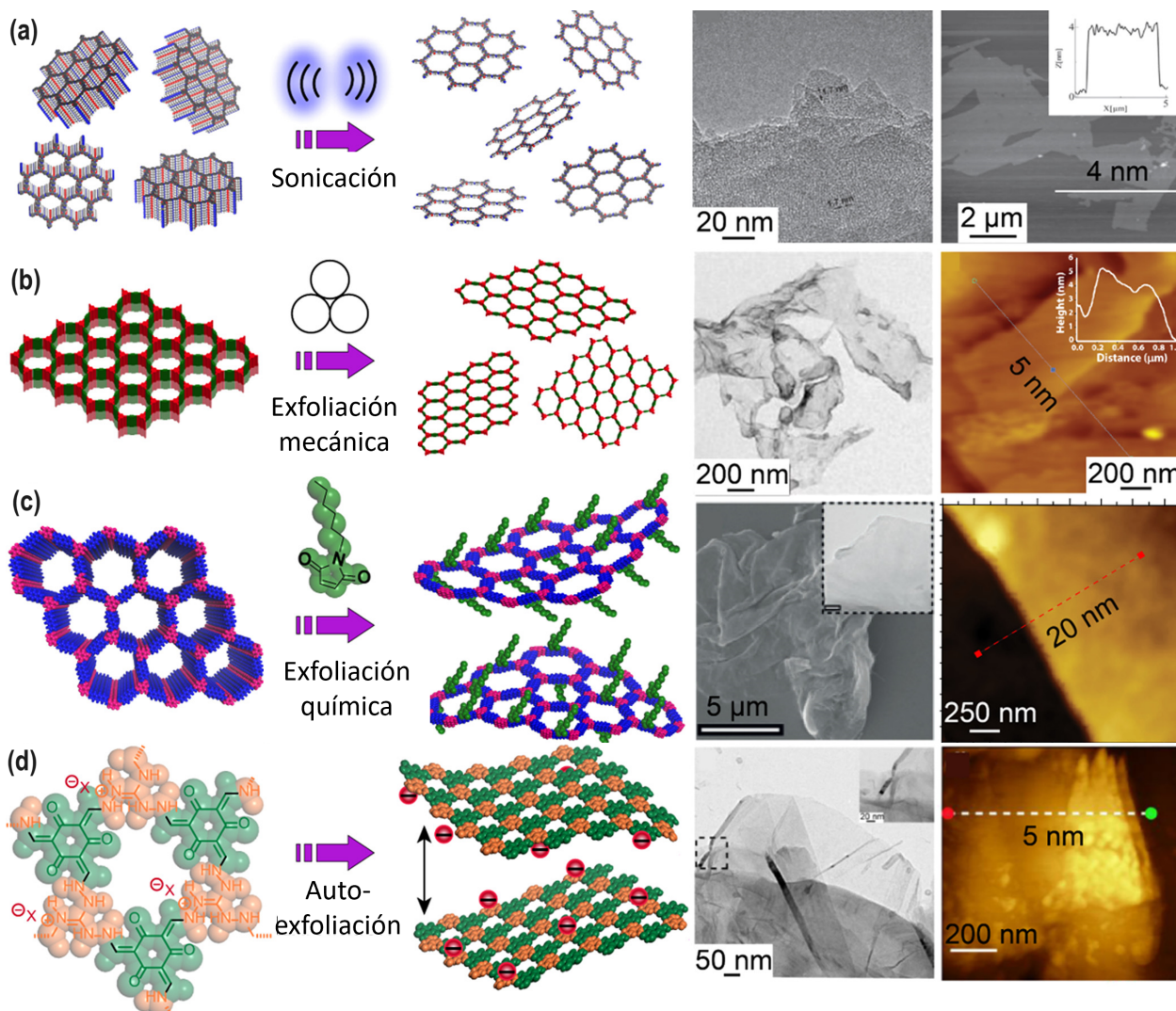


Figura 1.7: Diferentes metodologías sintéticas reportadas en la literatura para la obtención de COFs 2D mediante la aproximación *top-down*. (a) Sonicación, (b) Molienda mecánica, (c) Exfoliación química, (d) Autoexfoliación [28].

Alternativamente está la exfoliación química mediante el uso de solventes (Figura 1.7(c)). Se tiene el caso de COFs 2D basados en antraceno para producir láminas del COF de 17 nm de espesor [36]. El COF DAAQ-Tp se exfolia químicamente introduciendo funcionalidades de *n*-hexilmaleimida entre las láminas a través de la reacción Diels-Alder (4 + 2). La pérdida de planaridad de los restos de antraceno, junto con la hidrofobicidad de las cadenas alquílicas, reduce drásticamente las interacciones entre las láminas. Un segundo caso son los COFs basados en porfirinas los cuales se exfolian químicamente mediante la incorporación simultánea de iones metálicos bivalentes y ligandos axiales de piridina en el eje central. La coordinación del ligando axial y de los centros metálicos en la red da lugar a la delaminación de las láminas debido al efecto estérico² [28].

Sin embargo, la mayoría de las aproximaciones de exfoliación química descritas son

² Efecto descrito en la química orgánica causado por la influencia del volumen de un grupo funcional.

específicas para cada tipo de estructura molecular, por lo que no son aconsejables para exfoliar diversas moléculas de COFs mediante una única técnica. Recientemente se ha publicado un método de exfoliación mediado por ácidos aplicable a una amplia variedad de COFs 2D basados en enlaces iminas. La protonación de los enlaces de imina por el ácido trifluoroacético (TFA) provoca una repulsión electrostática, lo que evita el apilamiento entre láminas por lo que conduce a la exfoliación del COF [28].

Es bien sabido que la interacción de las cadenas poliméricas con carácter iónico incorporado disminuirá debido a la repulsión electrostática. En este sentido, es posible desarrollar una técnica autoexfoliante para la preparación de COFs 2D (Figura 1.7(c)). Esto se consigue mediante la disposición de los elementos iónicos en el eje central del COF. La repulsión electrostática entre los iones promueve la autoexfoliación entre las láminas [28]. Por ejemplo, se informó de la autoexfoliación de COFs a base de imina con cargas positivas en agua sin estímulos externos [37]. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el éster de borato no es estable a la humedad [38], por lo tanto, la exfoliación en agua o solución acuosa no es factible para los COF a base de boro. En realidad, es todo un desafío lograr la autoexfoliación de los COF 2D que contienen boro en solución [39].

1.3.1.1. Preparación *top down* de COF 2D en bases de Schiff

La exfoliación por medio de esta aproximación, específicamente por técnica de exfoliación mecánica, rara vez se ha utilizado para preparar láminas de COFs 2D, ya que algunos COFs no son estables en condiciones ambientales, como por ejemplo, los con enlace azodióxido ($O^-N^+=N^{+}$) y los enlazados a ésteres de boronato (C-B-O), un caso excepcional son los COFs en bases de Schiff, que incluso son estables ante variaciones de temperatura y pH [31].

Como ejemplo, una serie de COFs de bases de Schiff se delaminaron con éxito utilizando la exfoliación mecánica (Figura 1.8). Los COFs fueron TpPa-1, TpPa-2, TpBD, TpPa-NO₂, TpPa-F₄, TpBD-(NO₂)₂, TpBD-Me₂ y TpBD-(OMe)₂, que se sintetizaron a partir de Tp, con la 1,4-fenilendiamina (Pa-1), 2,5-dimetil-p-fenilendiamina (Pa-2), BD, 2-nitro-1,4-fenilendiamina (Pa-NO₂), 2,3,5,6-tetrafluoro-1,4-fenil endiamina (Pa-F₄), 3,3'-dinitrobencidina (BD-(NO₂)₂), o-tolidina (BD-Me₂) y o-dianisidina (BD-(OMe)₂)[40].

Para la exfoliación mecánica se toman 50 mg de los respectivos COFs en polvo y se colocan en un mortero (i.d. =75 mm) se añaden 1-2 gotas de metanol, para molerlo por 30 minutos a temperatura ambiente. El polvo fino rojo oscuro recogido después de 30 minutos de molienda se dispersa en 100 mL de metanol; la suspensión resultante se centrifuga a 8000 rpm durante 5 min, obteniendo una solución transparente. La concentración del material transferido de los sólidos sedimentados a la solución como resultado de la molienda mecánica se calculó como 0,04 mg/mL⁻¹ (8 % en peso) del residuo seco obtenido tras la evaporación completa del disolvente, correspondiente al COF 2D (Figura 1.9) [40].

Los COFs 2D se caracterizaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía de fuerzas atómicas (AFM), para ello se pesa 1 mg de COF 2D y se sónica durante 5 min en 10 mL de isopropanol, posteriormente se deposita en una rejilla de cobre recubierta de carbono para su análisis por TEM y en una oblea de silicio o mica

para analizarlo por AFM, las gotas se secan a temperatura ambiente antes [40].

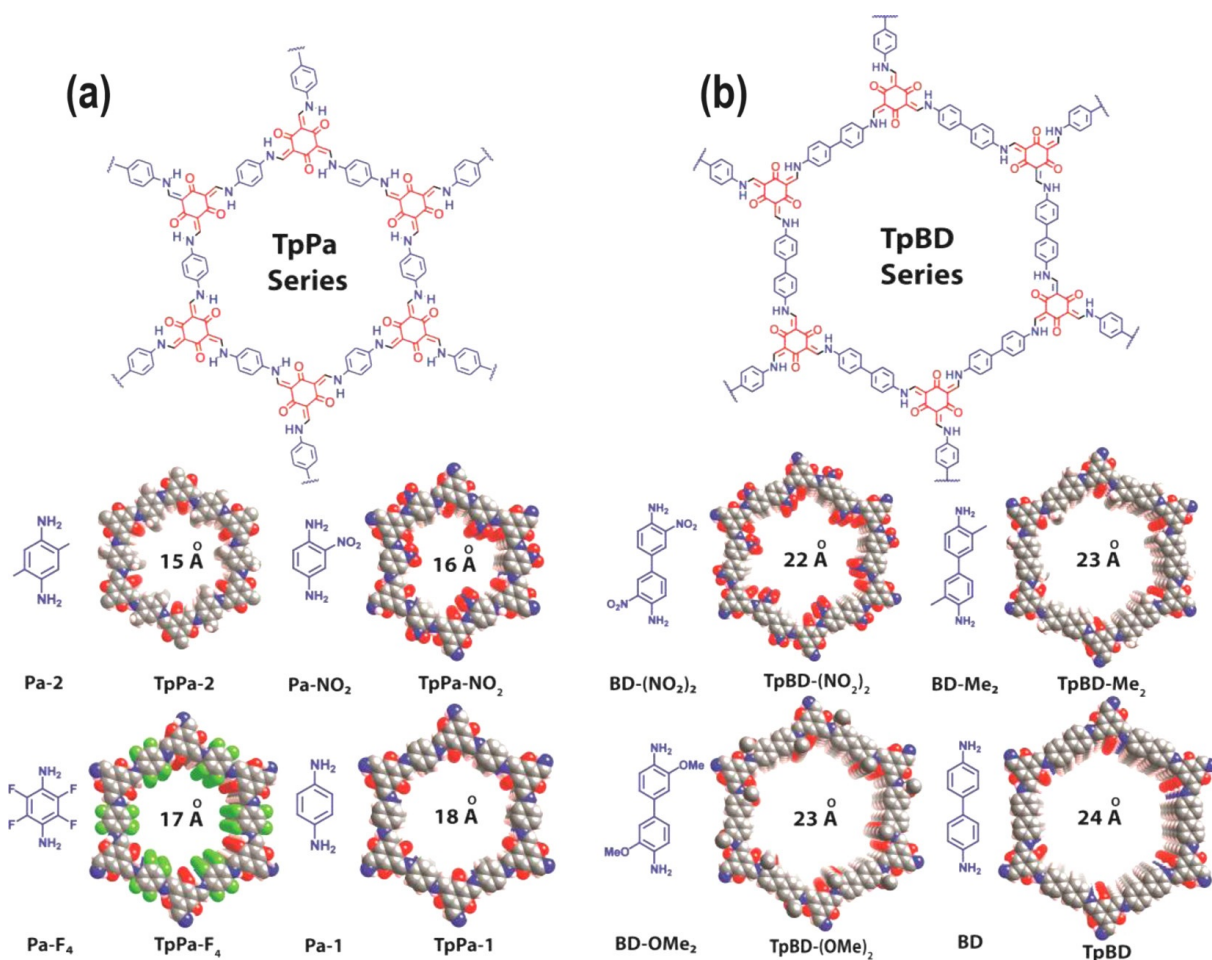


Figura 1.8: COFs de la serie (a) TpPa y (b) TpBD con los sus respectivos monómeros enlazantes de diamina y los modelos que muestran el tamaño de los poros (tamaño del poro en orden ascendente) de las series TpPa correspondientes (15–18 Å) y las series TpBD (22–24 Å)[40].

También se ha reportado la síntesis y posterior delaminación de COFs 2D de TpBDH y TfpBDH, donde se toman 50 mg de COFs en polvo en 50 mL de 2-propanol (IPA) y se sonicán a temperatura ambiente durante 45-60 minutos. La suspensión resultante se centrifuga a 1000 rpm durante 5 minutos. Después de la evaporación completa del disolvente, el residuo del material transferido de los sólidos sedimentados a la solución como resultado de la sonicación se obtuvo como COFs 2D en ~4% en peso de rendimiento aislado [41].

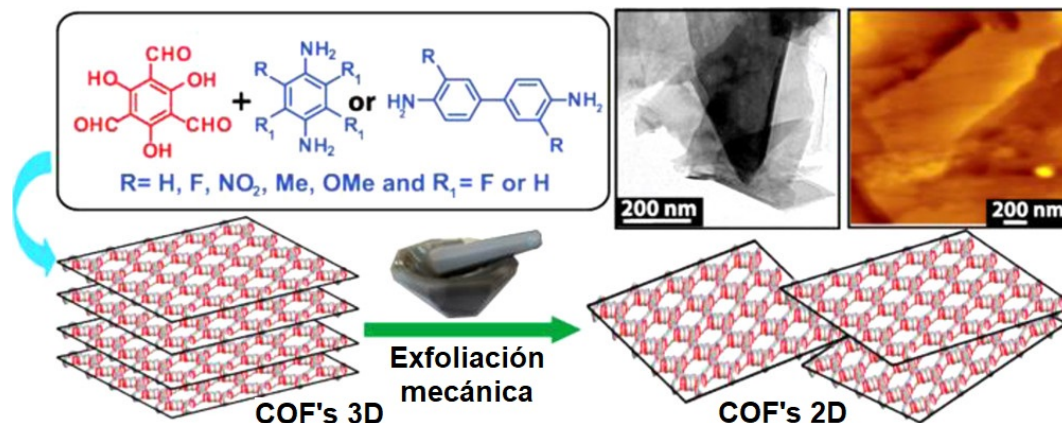


Figura 1.9: Representación esquemática de la formación de COFs 2D a partir de COFs sintetizados mediante exfoliación mecánica. Adaptado de [40].

1.3.2. Aproximación ascendente (*Bottom up*)

La aproximación *bottom up* consiste en la preparación del COF 2D directamente sobre interfaces o superficies con sustrato, se ha aplicado ampliamente a la preparación de láminas de COFs 2D altamente ordenadas, ya que se pueden obtener láminas con menos defectos, espesor sintonizable y longitudes variables. El punto clave de esta aproximación es que los monómeros de los COFs crecen en dos dimensiones debido a las restricciones de espacio [42]. En comparación con la aproximación *top down*, la aproximación *bottom up* podría producir láminas de COF 2D con un espesor controlado con mayor precisión y puede lograr una producción a escala relativamente grande. Sin embargo, siempre requiere procedimientos de preparación complicados y, a veces, incluso condiciones estrictas [31, 40]. A continuación, se presentan cuatro técnicas típicas que incluyen la síntesis en superficie, la síntesis asistida por sustratos, la síntesis interfacial y la síntesis interfacial asistida por tensoactivos [31].

La síntesis en superficie (Figura 1.10(a)) es una técnica para crecer COFs 2D en sustratos sólidos como metales monocristalinos (Au(111), Ag(111), Ag(100), Cu(111)) y grafito pirolítico altamente orientado (HOPG, en inglés, *highly oriented pyrolytic graphite*). Es una técnica eficaz para preparar monocapas de COFs 2D con estructuras controlable. En general, la síntesis sobre superficies se puede realizar en diferentes condiciones, por ejemplo, en ultra alto vacío, condiciones ambientales en la interfaz líquido-sólido. La temperatura del sustrato y el flujo de evaporación tienen un efecto significativo en la estructura final y la morfología de los COFs 2D [31]. Se tiene el caso del COF_{1+2}' en una interfaz ácido octanoico/HOPG a través de una reacción de base Schiff entre benceno-1,3,5-tricarbaldehído (BTA) y p-fenil enodiamina (PPDA) a temperatura ambiente [43], donde las imágenes del microscopio de efecto túnel (STM, en inglés, *Scanning tunneling microscope*) de alta resolución revelaron una estructura hexagonal con tamaños de dominio de decenas de nanómetros y un tamaño de poro hexagonal de $\approx 1,7$ nm para el COF_{1+2}' [44].

En la síntesis asistida por sustratos (Figura 1.10(b)), estos se sumergen en una mezcla de reacción de los COFs, lo que dará lugar a la formación de capas de COF 2D

sobre estos sustratos a altas temperaturas. Los materiales 2D tradicionales tienen una superficie atómicamente plana y una estructura muy ordenada, lo que los convierte en sustratos adecuados para ensamblar bloques de construcción COF [31]. Un ejemplo es la obtención de una capa ordenada y continua de COF-5 en la superficie del grafeno mediante reacción de condensación de ácido 1,4-fenilendiborónico (BDPA) y 2,3,6,7,10,11-hexahidroxitriphenilo (HHTP) en una mezcla de mesitileno y dioxano a 90 °C en existencia de sustrato grafeno de una sola capa (SLG)/Cu (SLG, en inglés, *single-layer graphene*). Las capas de COF-5 se apilaron perpendicularmente a la superficie de SLG, lo que llevó a la formación de una capa de COF-5 con alta orientación. Las imágenes SEM mostraron que la capa COF-5 cubría toda la superficie del grafeno con un espesor de 195 ± 20 nm, lo que indica que esta capa estaba formada por ≈ 580 láminas de COF apiladas [45].

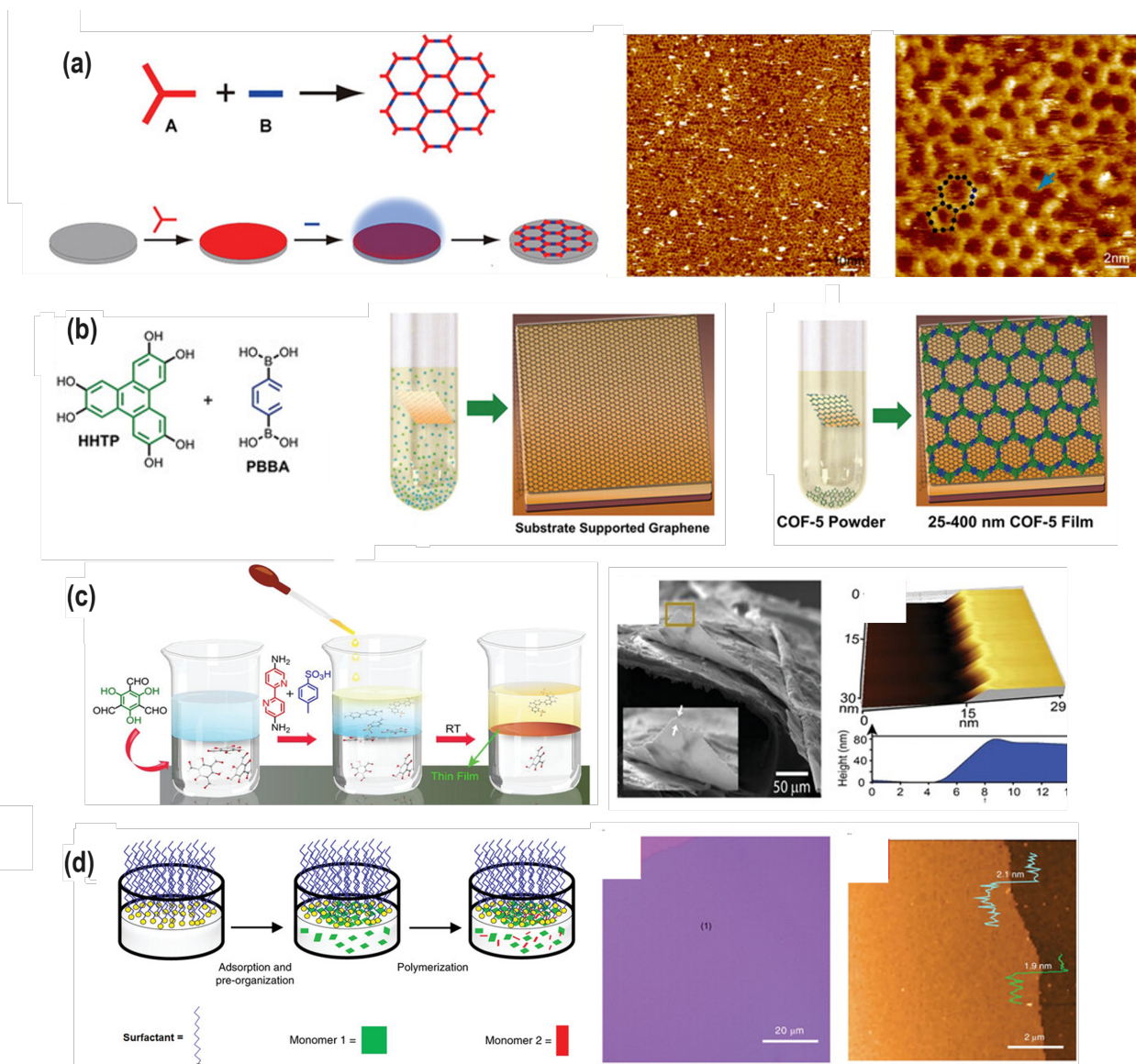


Figura 1.10: Diferentes metodologías sintéticas reportadas en la literatura para la obtención de COFs 2D mediante la aproximación *bottom up*. (a) síntesis en superficie, (b) síntesis asistida por sustratos, (c) síntesis interfacial y (d) síntesis interfacial asistida por tensoactivos. Adaptado de [31].

La síntesis interfacial se considera una de las técnicas más comunes empleados para hacer crecer capas delgadas de COF 2D. Para este método, la reacción entre monómeros se produce en la interfaz 2D confinada, lo que puede evitar que crezcan en dirección vertical, formando así capas delgadas de COFs 2D. Basados en diferentes interfases de reacción, los métodos interfaciales para caps delgadas de COFs 2D se pueden clasificar principalmente en dos tipos, la síntesis interfacial líquido/líquido y la síntesis interfacial aire/líquido. Como ejemplo de la síntesis interfacial líquido/líquido, el 1,3,5-triformilfloroglucinol (Tp) se disolvió en diclorometano (DCM) y se agregó agua sobre la solución de aldehído para producir una interfaz agua/aceite. La solución acuosa de sal de ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-diamina (Bpy) y p-tolueno sulfónico (PTSA) se colocó en la capa de agua y se formó una capa delgada de Tp-Bpy estable después de 72 h de reacción a temperatura ambiente (Figura 1.10(c)). Las imágenes SEM y AFM revelaron una capa delgada en forma de lámina con un gran tamaño lateral de más de 100 μm y un espesor de ≈ 75 nm [46].

Por último, la síntesis interfacial asistida por tensoactivos (Figura 1.10(d)) ha surgido como un nuevo método para fabricar capas de COFs 2D con buena cristalinidad y grandes tamaños. En este método, la adición de surfactante se utiliza para guiar la preorganización de los monómeros y facilitar la polimerización de los monómeros en una interfaz 2D confinada. Se ha reportado el uso de tensoactivos de monocapa, incluyendo sulfato de sodio (9Z), sulfato de oleilo de sodio (SOS) y ácido octadecanoico (SA), para promover la formación de capas de COFs 2D como la poliimida 2D (2DPI) y poliamida 2D (2DPA). Por ejemplo, se preparó SOS en la interfaz aire/agua, se inyectó un monómero en la fase acuosa, seguido de la absorción y preorganización del monómero con la ayuda de monocapas de SOS. A continuación, se añadió otro monómero al agua y se produjo la polimerización en la superficie del agua. Finalmente, la reacción se llevó a cabo a 20 °C durante 7 d en condiciones ambientales, formando las capas de 2DPI y 2DPA. Las imágenes AFM indicaron que el espesor de las láminas de 2DPI era de ≈ 2 nm, mientras que el grosor de las láminas de 2DPA era de ≈ 10 nm [47].

1.3.2.1. Preparación *bottom up* de COF 2D en bases de Schiff

Con la aproximación *bottom up* se han preparado una serie de láminas de COFs 2D en diferentes sustratos e interfases líquido/líquido o interfases aire/líquido utilizando diversas reacciones químicas como la autocondensación del ácido borónico, la polimerización Suzuki, el éster de boronato, la condensación de bases de Schiff, etc, siendo las de bases de Schiff la predominante hasta el momento debido a que es estable a las condiciones frecuentes de esta aproximación, tales como el ultra alto vacío, altas temperatura y condiciones ambientales [31].

Se ha sintetizado el COF 2D 3PA-TT, para ello se mezcló de TAPA (14.5 mg, 0.050 mmol), TTDA (14.7 mg, 0.075 mmol), alcohol bencílico (2 mL) y mesitileno (2 mL) se cargó en un tubo de vidrio cilíndrico (20 cm de longitud, $\phi_{\text{in}} = 0.8$ cm, $\phi_{\text{out}} = 1.0$ cm) y se sonica durante 20 min para obtener una dispersión homogénea. Luego se sumerge el electrodo ITO (cortado en 0,8 cm 4,5 cm) en la mezcla. A continuación, se agregan 0,2 mL de ácido acético acuoso 6 M a la solución, produciéndose un cambio de color a rojo oscuro. Después de ser desgasificado por tres ciclos de congelación-vacío-descongelación con nitrógeno líquido, el tubo se sella con llama de butano y luego se calienta a 120 °C durante 72 h. Para la síntesis de capas amorfas de 3PA-TT, la solución precursora lograda se

agrega a un autoclave de acero inoxidable revestido de teflón, y se introdujo ITO en el revestimiento y se calentó a 120 °C durante 72h. Los electrodos resultantes se enjuagaron con THF varias veces y se enjuagaron aún más mediante extracción Soxhlet utilizando THF durante 12 h y luego se recolectaron y secaron a 70 °C durante 24 h [48].

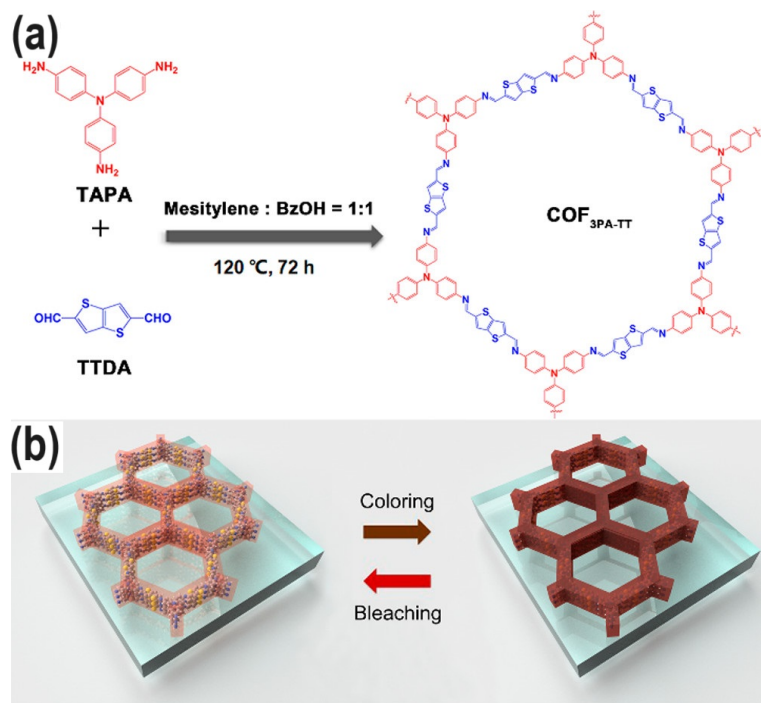


Figura 1.11: (a) esquema de la síntesis de COF_{3PA-TT} a partir de TAPA, TTDA . (b) Esquema del fenómeno electrocrómico del COF 2D 3PA-TT sobre ITO [48].

Otra síntesis reportada es la del COF 2D D-TA, para ello el DHNDA (1 mg) y TAPA (1 mg) se disolvieron por separado en una solución mixta que contenía mesitileno, etanol y ácido acético (v/v/v 5:5:1, 550 μ L). Luego, el DHNDA y TAPA se mezclan en una relación de volumen de 1: 1. Después de eso, 20 μ L de la solución mezclada se depositan inmediatamente sobre una superficie de ITO (1 cm \times 2 cm) y se mantuvieron a temperatura ambiente durante 10 minutos en un sistema cerrado. A continuación, los vidrios de ITO se sumergen en cloruro de metileno durante 5 minutos para eliminar los residuos no reaccionados y se secaron a temperatura ambiente para obtener una capa delgada uniforme de color marrón rosado en la superficie del ITO [49].

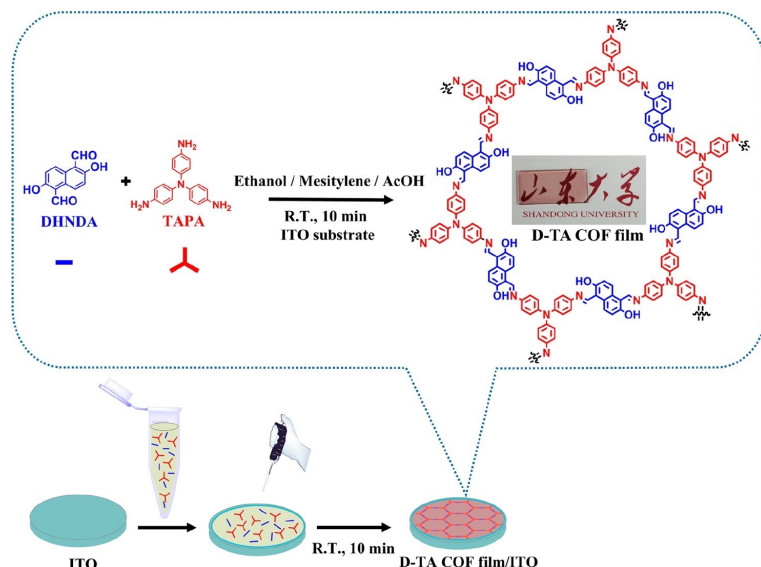


Figura 1.12: Diagramas esquemáticos del proceso de preparación del COF 2D D-TA y una fotografía del mismo sobre en ITO. Adaptado de [49].

1.4. Propiedades Mecánicas de Materiales

Las características de deformación de los materiales cuando se someten a tensiones son aspectos fundamentales para sus aplicaciones prácticas, por ejemplo, en dispositivos flexibles. También se requieren propiedades mecánicas superiores para aplicaciones en entornos estrictos, como en los sectores aeroespacial o de defensa. Por lo tanto, es de gran interés no solo caracterizar las propiedades mecánicas de los materiales funcionales, sino también buscar materiales con mayor rigidez elástica, resistencia a la indentación, tenacidad a la fractura, así como propiedades excepcionales como las relaciones de Poisson³ extremas que son deseables en una serie de aplicaciones. En la Tabla 1.1 se encuentran valores de referencia para algunos de estos materiales 2D.

Tabla 1.1: Propiedades mecánicas reportados para algunos materiales 2D.

Material 2D	Módulo de Young (GPa)	Resistencia a la fractura
Grafeno [50, 51]	1000	130 GPa
Fósforo negro (BP, en inglés, <i>black phosphorus</i>) [52]	41,3 (perpendicular) y 106,3 (paralela)	>25 GPa
Nitruro de boro hexagonal (h-BN) [53–55]	8100 a 13000	33 GPa
Disulfuro de molibdeno (MoS ₂) [56–58]	270 ± 100	15 ± 3 Nm ⁻¹
Ti ₃ C ₂ O ₂ [59]	386	-
Ti ₃ C ₂ T _x [59]	333 ± 30	-

Los materiales porosos son una clase emergente de materiales funcionales que se pueden utilizar en catálisis, en separación molecular o como semiconductores siendo sus bajas densidades ventajosas cuando se consideran aplicaciones mecánicas directas. Entre estos materiales, los COFs son de gran interés ya que están compuestos enteramente de átomos ligeros. Los COF 2D son particularmente atractivos, ya que ofrecen un camino

³ Valor adimensional característico de cada material. Es un indicativo de la deformación de un trozo de material ante la aplicación de ciertos esfuerzos

hacia láminas delgadas de monocapa, unidas en 2D por fuertes enlaces covalentes, y la posibilidad de ajustar el tamaño de los poros a nanoescala. Sin embargo, la comprensión actual de las propiedades mecánicas de los COF 2D sigue siendo en gran medida incompleta [60].

1.4.1. Propiedades mecánicas de Redes Orgánicas Covalentes 2D

Investigaciones recientes para medir los módulos de Young de los COF 2D encontraron valores que oscilan entre ~ 10 MPa y 267 GPa [4, 61–67], que abarcan más de 4 órdenes de magnitud. Todavía no está claro si estas grandes variaciones pueden atribuirse por completo a las diferentes estructuras moleculares de los COF en estudio o si son causadas por el impacto potencial de factores como la presencia de defectos estructurales y límites de grano en las láminas de COF. En este momento, sigue siendo un gran desafío obtener COF 2D de pocas láminas y área grande, mientras que las láminas COF 2D fabricadas rutinariamente a menudo están compuestas de pequeños cristales agregados que complican la caracterización de sus propiedades mecánicas intrínsecas. Por lo tanto, es importante lograr una comprensión integral de las propiedades mecánicas de los COFs 2D y de los principales factores que los afectan [60].

En un estudio teórico se elaboró un protocolo computacional eficiente para evaluar los módulos de Young y las proporciones de Poisson de los COF 2D a partir de simulaciones de dinámica molecular se encontró grandes discrepancias incluso en el caso valores teóricos para el mismo COF-1 2D: 21 GPa [68] y 158 GPa [69], frente a 33 GPa reportados experimentalmente [70]. También se han estudiado las propiedades mecánicas, bajo tensión de tracción, de COFs 2D basados en éster de boronato e imina, es decir, COF-5 [22] y COF TAPB-PDA [71]. En ambos casos para evaluar los módulos de Young se utilizaron simulaciones de dinámica molecular, aplicando una serie de fuerzas a pares moleculares opuestos en los dos bordes de la lámina, como se ilustra en la Figura 1.13.

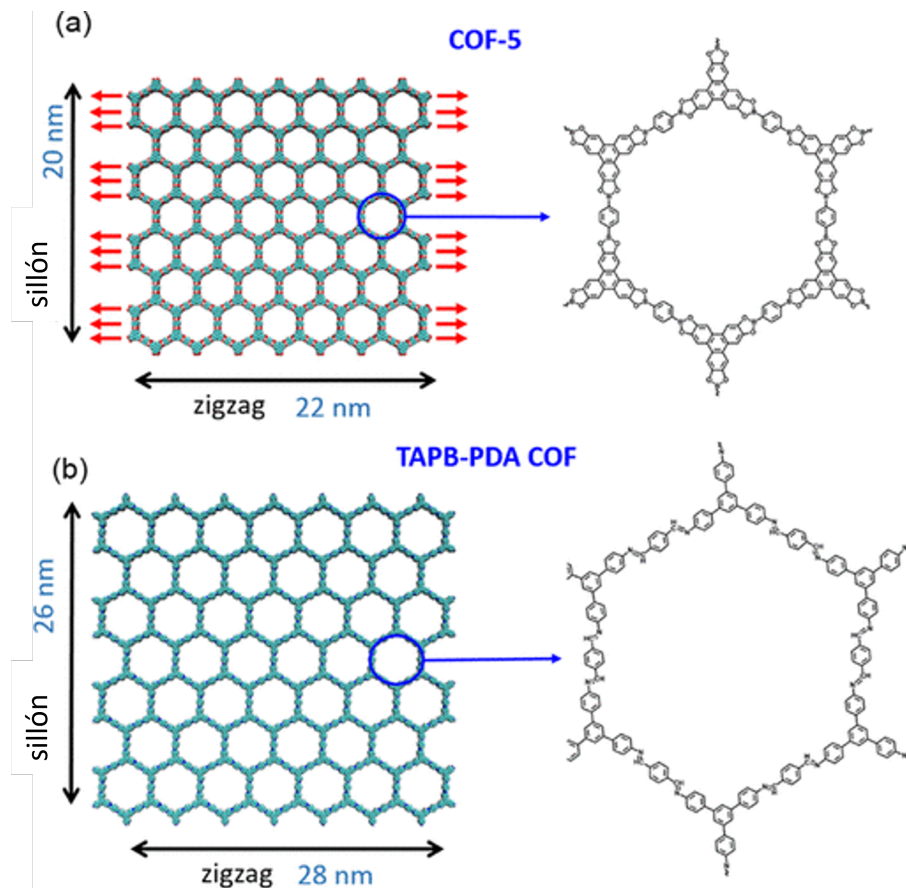


Figura 1.13: Ilustraciones de las estructuras de las láminas (a) COF-5 y (b) COF TAPB-PDA. Las flechas rojas en el panel (a) muestran las fuerzas aplicadas a la hoja COF-5 cuando se estira en la dirección del zigzag. Adaptado de [60].

Con lo anterior se determinó que los módulos de Young dependen de la dirección de estiramiento y varían de 4 a 24 GPa. Logrando encontrarse una relación de Poisson de 0.9-1.1, lo que sugiere que los COF 2D tienen una gran contracción en la dirección transversal cuando se estiran. Estos resultados apuntan a que los COF 2D pueden ser clasificados como materiales elásticos anisotrópicos [60]. Es importante destacar que la presencia de defectos estructurales afecta significativamente las propiedades mecánicas de los COF 2D. Por ejemplo, se ha reportado que la presencia de huecos del 3% puede conducir a una disminución de $\sim 50\%$ en el módulo de Young [60].

En otras investigaciones para el COF TAPB-DHTA (TAPB: 1,3,5-tris(4-aminofenil)benzeno, DHTA: 2,5-dihidroxiteretaldehído) se ha realizado un análisis superficial de la película usando AFM (Figura 1.14) y estudios cuantitativos de tracción SEM *in situ* para investigar las propiedades mecánicas de tracción y el comportamiento de fractura de capas de COF 2D TAPB-DHTA. La superficie lisa demuestra que el crecimiento de COF TAPB-DHTA sobre el sustrato de zafiro es continuo. Además, el perfil de la sección transversal AFM indica un espesor uniforme t (50 ± 5 nm). Se obtuvo una alta resistencia a la fractura de $0,75 \pm 0,34$ GPa, acompañada de un comportamiento típico de fractura frágil. Además, también se cuantificó la tenacidad a la fractura del COF 2D TAPB-DHTA y se midió que el factor de intensidad de estrés crítico era de $0,55 \pm 0,09$ MPa \sqrt{m} . Más interesante aún,

también se observó un comportamiento de fractura insensible a los defectos [5].

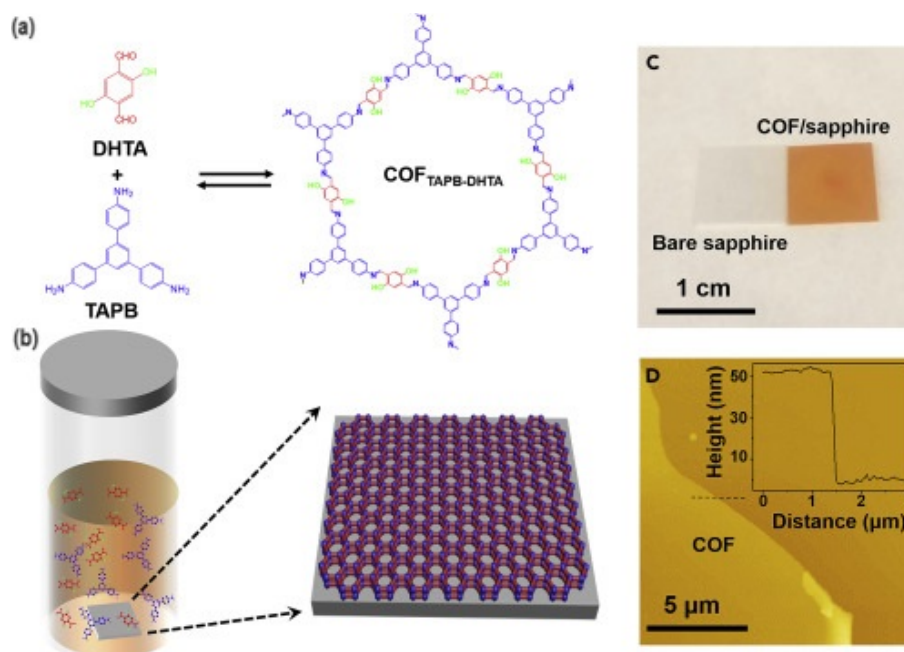


Figura 1.14: Preparación de la capa de COF TAPB-DHTA. (a) Ilustración esquemática de la síntesis de COF TAPB-DHTA. (b) Esquemas para ilustrar la estructura de COFTAPB-DHTA. (c) Una imagen óptica para un pedazo de COF TAPB-DHTA cubierta sobre un sustrato de zafiro. (d) Imagen AFM de un COFTAPB-DHTA película con medición de espesor, donde el recuadro es el perfil de espesor a lo largo de la línea discontinua negra [5].

También se ha reportado la síntesis confinada del COF 2D TTA-DHTA (TTA: 4,4',"- (1,3,5-triazina-2,4,6-triil)trianilina) mediante el uso de agua en hidrogel sumergido bajo aceite como reactor. Mediante la inserción de dos monómeros en aceite e hidrogel, respectivamente, se sintetizan capas de COF en la interfaz aceite/agua/hidrogel (Figura 1.15). Las caracterizaciones detalladas de las películas delgadas de COF revelan una topografía homogénea, un área grande, un espesor controlable de 4 a 150 nm y una cristalinidad con cierta orientación. El módulo de Young de la película COF se mide por indentación AFM como $25,9 \pm 0,6$ GPa (Figura 1.16) [63].

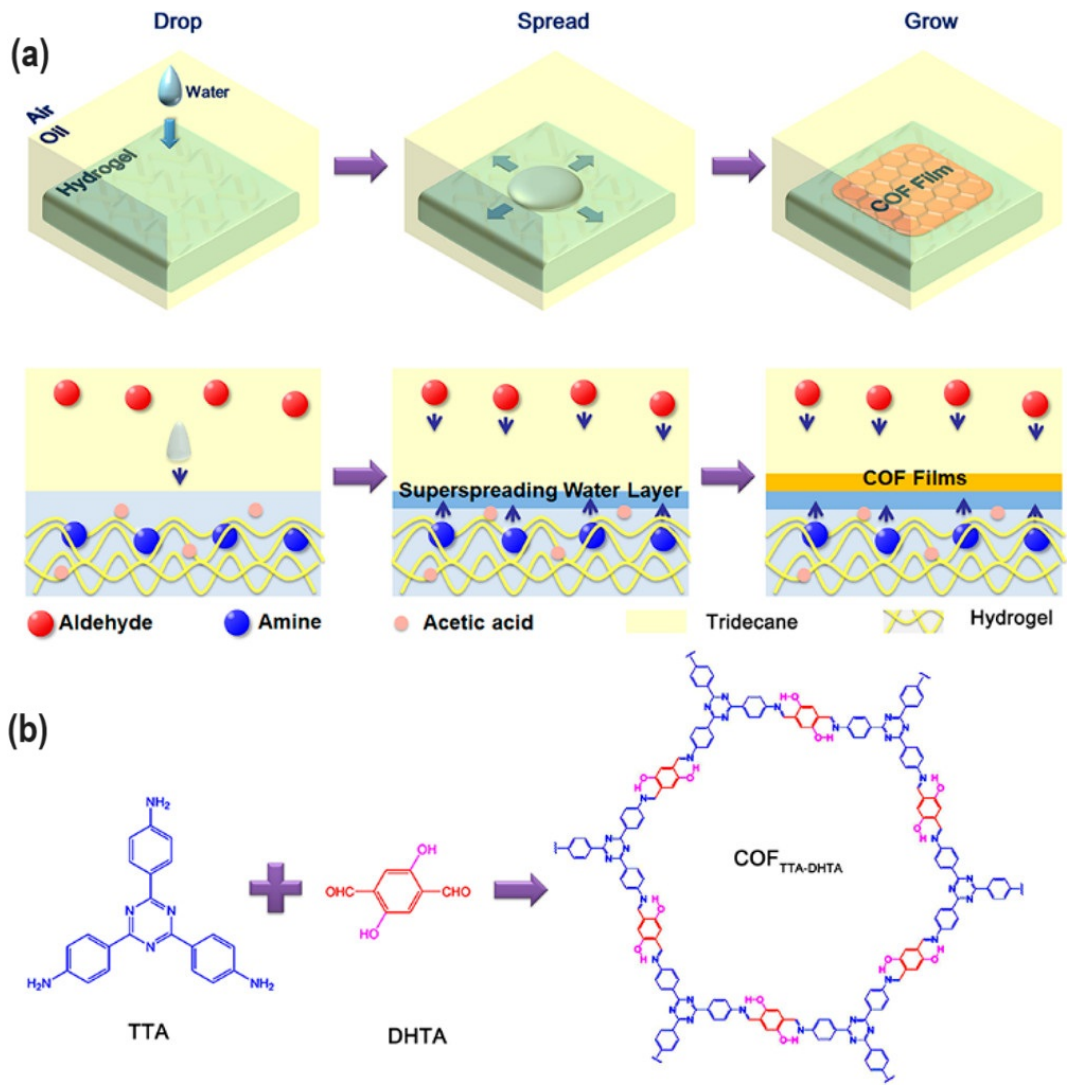


Figura 1.15: (a) Esquema para la fabricación de láminas de COF en superficies de hidrogel basadas en las capas de agua confinadas. (B) Estructuras químicas de DHTA, TTA y COFTTA-DHTA. [63].

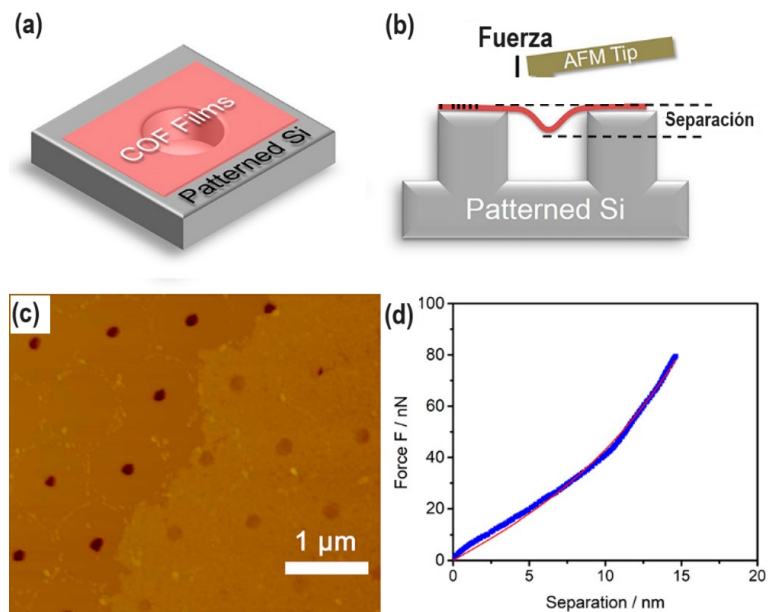


Figura 1.16: (a) Esquema del COF TTA-DHTA sobre oblea de silicio estampada. (b) Esquema de determinación del módulo de Young por AFM. (c) Imágenes AFM del COF TTA-DHTA de 4,7 nm en la oblea de Si estampada con agujeros de 230 nm. (d) Curva de fuerza en función del desplazamiento obtenida en el centro del COF TTA-DHTA. [63].

1.5. Técnicas de Caracterización de Materiales

La caracterización de superficies utiliza sondas químicas y físicas microscópicas para proporcionar información sobre la zona de la superficie de una muestra. La zona analizada puede ser la capa superior externa de átomos o puede extenderse hasta varios micrómetros por debajo de la superficie de la muestra. Algunas sondas dirigen un haz de iones a la superficie, mientras que otras atraviesan la superficie con electrones, rayos X o núcleos de helio. La estructura de la superficie a escala microscópica se observa mediante el uso de técnicas como la microscopía electrónica de barrido y la microscopía de fuerza atómica. El análisis proporciona información sobre la composición química, las trazas de impurezas, propiedades mecánicas y la estructura física o apariencia de la región muestreada [72].

A continuación, se explican las técnicas de caracterización que comúnmente se utilizan en la síntesis de los COFs, como lo son la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, difracción de rayos X, espectroscopía ultravioleta-visible, isoterma de Brunauer-Emmet-Teller y el análisis termogravimétrico. Además, se presenta la microscopía de fuerzas atómicas utilizada comúnmente para el estudio de la morfología y propiedades mecánicas en materiales 2D de escala nanométrica.

1.5.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, en inglés, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) puede proporcionar información fundamental sobre la estructura molecular de componentes orgánicos e inorgánicos, y es una de las técnicas

analíticas más versátiles para la caracterización química no destructiva de muestras. El mecanismo subyacente de la técnica FTIR está asociado con transiciones entre estados de energía vibracional cuantificados.

En el análisis FTIR, la absorción de radiación infrarroja (IR) ocurre cuando un fotón incide sobre una molécula y la excita a un estado de energía más alto. Los estados excitados dan como resultado las vibraciones de los enlaces moleculares (es decir, estiramiento, flexión, torsión, balanceo, balanceo y deformación fuera del plano) que ocurren en números de onda variables (o frecuencias) en la región IR del espectro de luz. El número de onda de cada pico de absorbancia IR está determinado por las propiedades fisicoquímicas intrínsecas de la molécula correspondiente y, por lo tanto, es identificado como una huella dactilar de ese grupo funcional en particular (por ejemplo, C-H, O-H, C=O, etc.). Las moléculas con momentos dipolares son detectables por IR, y la mayoría de los compuestos inorgánicos y orgánicos en el medio ambiente son activos por IR [73].

Para realizar la identificación se requiere un espectro de frecuencia, es decir, la señal medida por un espectrofotómetro FTIR no se puede interpretar directamente, por lo que se necesita un medio para decodificar las frecuencias individuales. Lo anterior se logra mediante la técnica matemática de transformada de Fourier. Esta transformación la realiza el computador, que luego presenta al usuario la información espectral deseada para el análisis [74]. En la Figura 1.17 se detallan las bandas y es apreciable el rango de funcionamiento de esta técnica que va de los 4000 a 500 cm^{-1} .

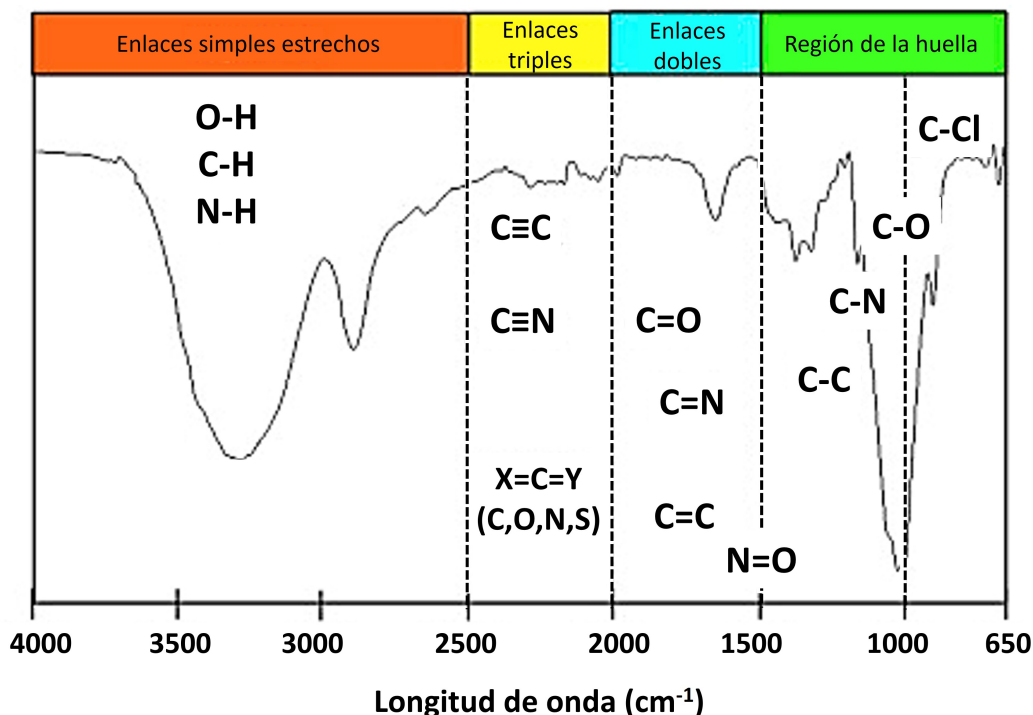


Figura 1.17: Bandas FTIR. Adaptado de [75]

1.5.2. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos x (DRX) se ha utilizado para analizar la composición de suelos e identificar minerales, aleaciones, metales, materiales catalíticos, ferroeléctricos y luminiscentes entre otros [76]. Dentro del equipo de DRX lo que ocurre es que los rayos X son producidos mediante la aceleración de electrones desde un cátodo hacia un blanco metálico (ánodo), por medio de alto voltaje. Los electrones acelerados chocan con los átomos del metal utilizado como blanco, removiendo electrones de niveles internos y ocasionando que electrones de niveles superiores cubran los lugares vacantes, emitiendo así, fotones de rayos X. Los rayos X que se generan de esta forma, se utilizan para bombardear muestras cristalinas y así obtener su patrón de difracción de rayos X [77].

Según la ley de Bragg en una muestra cristalina, los átomos se encuentran agrupados de forma periódica y ordenada, por lo que al recibir esta radiación, son dispersados en todas direcciones, produciendo fenómenos de interferencia, tanto constructiva como destructiva. La mayor parte de las dispersiones son del tipo destructivo, cancelándose entre sí, pero en determinadas ocasiones, debido a la periodicidad de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas se encuentren en fase y se refuercen, dando origen al fenómeno de difracción, como se ilustra en la Figura 1.18 [77].

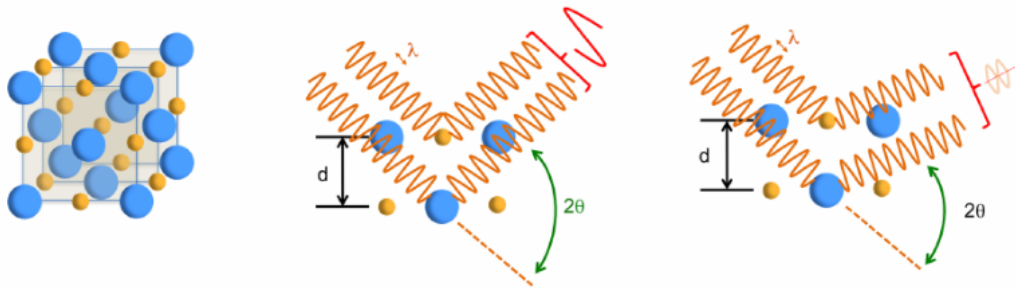


Figura 1.18: Izquierda: simplificación de una estructura tipo NaCl como un conjunto de planos paralelos entre sí. Centro: cuando estos planos se encuentran cumpliendo la condición que enuncia la Ley de Bragg, las ondas se suman y se produce una interferencia constructiva. Derecha: en todos los casos donde esta condición no se cumple, las ondas resultantes se anulan [77].

El difractograma está formado por reflexiones picos que corresponden a las distancias de dimensiones nanométricas entre familias de planos de átomos. La DRX juega un papel importantísimo, porque la primera reflexión de los difractogramas, que muchas veces es la más intensa, corresponde a la distancia existente entre una lámina y otra, denominada espacio interlamina basal. El espacio interlamina basal se calcula a partir del difractograma con la ley de Bragg (Ecuación 1.1) [76].

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (1.1)$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos x, que en este caso se trató de una radiación emitida por cobre de 0,15418 nm, d es el valor de la distancia entre los planos y θ es el valor del ángulo donde aparece la reflexión (eje x del difractograma) [76].

1.5.3. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)

La espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) es una técnica analítica rápida que mide la absorbancia o transmitancia de la luz. Aunque la longitud de onda UV oscila entre 100 y 380 nm y el componente visible llega hasta 800 nm, la mayoría de los espectrofotómetros tienen un rango de longitud de onda de trabajo entre 200 y 1100 nm. El rango práctico para la espectroscopía UV-vis varía de 200 a 800 nm; por encima de 800 nm es infrarrojo, mientras que por debajo de 200 nm se conoce como UV de vacío. La capacidad de la materia para absorber y emitir luz es lo que define su color [70].

La espectroscopía UV-visible se basa en transiciones electrónicas de moléculas orgánicas que absorben luz y que excitan electrones desde un orbital de menor energía (orbital molecular ocupado más alto, HOMO) a un orbital desocupado de mayor energía (orbital molecular desocupado más bajo, LUMO). La energía de la longitud de onda de la luz absorbida debe ser igual a la brecha de energía HOMO-LUMO (ΔE o E_g) esquematizada en la Figura 1.19 [70].

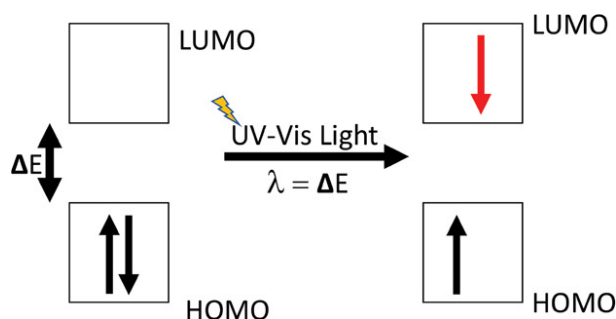


Figura 1.19: Orbitales moleculares HOMO y LUMO junto con la banda de energía prohibida (en inglés, *band gap*) necesaria para excitar el estado de energía de los electrones [70].

Para los sistemas conjugados $\pi - \pi$, la brecha de energía entre el orbital molecular de menor energía y el de mayor energía es menor que la de los dobles enlaces aislados, por lo que se absorben longitudes de onda más largas. Para sistemas conjugados más grandes, la longitud de onda de la luz correspondiente también se hace más larga [70].

La energía de banda prohibida de un semiconductor describe la energía necesaria para excitar un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. Una determinación precisa de la energía de la banda prohibida es crucial para predecir las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de los semiconductores [78].

En 1966, Tauc propuso un método para estimar la energía de banda prohibida de semiconductores amorfos utilizando espectros de absorción óptica. Su propuesta fue desarrollada por Davis y Mott. El método de Tauc se basa en la suposición de que el coeficiente de absorción dependiente de la energía α puede expresarse mediante la Ecuación 1.2 [78].

$$(\alpha \cdot h \cdot \omega)^{1/\gamma} = B \cdot (h - E_g) \quad (1.2)$$

Donde h es la constante de Planck ($6,6 \cdot 10^{-34}$ Js), ω es la frecuencia del fotón ($2 \cdot 10^{24}$

Hz), E_g es la energía de la banda prohibida, y B es una constante de proporción. El factor γ depende de la naturaleza de la transición electrónica y es igual a 1/2 o 2 para las bandas prohibidas de transición directa e indirecta, respectivamente [78]. El procedimiento básico para un análisis de Tauc es adquirir el espectro de absorbancia (o transmitancia) para la muestra de interés en un rango de energías que contengan a la E_g esperada, luego se grafica $\alpha \cdot h \cdot \omega$ vs h , y finalmente se realiza un ajuste a la región lineal de la gráfica de Tauc, cuya intersección con el eje de energía del fotón incidente corresponderá al valor de la E_g .

1.5.4. Isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

La adsorción de gas es una herramienta importante para la caracterización de sólidos porosos y polvos finos. La adsorción se define como el enriquecimiento de moléculas, átomos o iones en las proximidades de una interfaz. Las fuerzas intermoleculares implicadas son del mismo tipo que las responsables de la imperfección de los gases reales y de la condensación de los vapores. Además de las fuerzas de dispersión atractivas y las fuerzas repulsivas de corto alcance, las interacciones moleculares específicas suelen producirse como resultado de propiedades geométricas y electrónicas particulares del adsorbente (sólido) y el adsorbato (gas) [79].

Cuando el término adsorción se utiliza para denotar el proceso posterior de adsorción, su contraparte es la desorción, que denota el proceso inverso, en el que la cantidad adsorbida disminuye progresivamente. Los términos adsorción y desorción se utilizan adjetivamente para indicar la dirección desde la que se han aproximado las cantidades adsorbidas determinadas experimentalmente. La histéresis de adsorción surge cuando las curvas de adsorción y desorción no coinciden [79].

La relación, a temperatura constante, entre la cantidad adsorbida y la presión de equilibrio del gas se conoce como isoterma de adsorción, presentadas en la Figura 1.20. La forma en que se representa la presión depende de si la adsorción se lleva a cabo a una temperatura inferior o superior a la temperatura crítica del adsorbente. A una temperatura de adsorción por debajo del punto crítico, se suele adoptar la presión relativa p/p° , donde p es la presión de equilibrio y p° la presión de vapor de saturación a la temperatura de adsorción. A una temperatura de adsorción superior a la crítica, donde no hay condensación y no existe p° , se debe utilizar necesariamente la presión de equilibrio p [79].

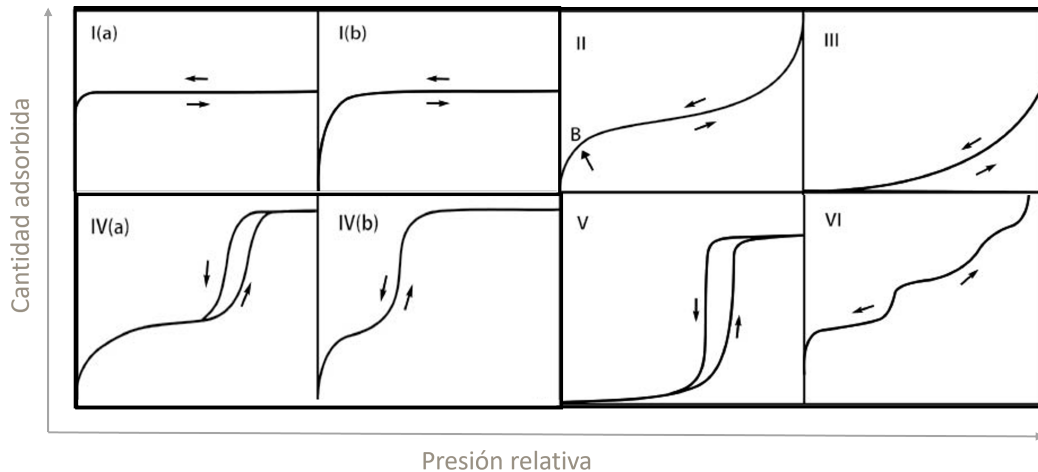


Figura 1.20: Tipos de isoterma de adsorción química. Adaptada de [79].

Se han descrito muchas formas diferentes de bucles de histéresis, pero los tipos principales se muestran en la Figura 1.21. Cada uno de estos seis tipos característicos está estrechamente relacionado con las características particulares de la estructura de los poros y el mecanismo de adsorción subyacente [79].

El método Brunauer-Emmett-Teller (BET) es uno de los procedimientos más utilizados para evaluar la superficie de materiales porosos y finamente divididos, a pesar de la debilidad de sus fundamentos teóricos. De hecho, en determinadas condiciones cuidadosamente controladas, el área BET de un sólido no poroso, macroporoso o mesoporoso (es decir, que da una isoterma bien definida de Tipo II o de Tipo IV(a)) puede considerarse como el "área accesible a la sonda", es decir, el área efectiva disponible para la adsorción del adsorbente especificado [79].

La aplicación del método BET está involucrada en dos etapas. En primer lugar, es necesario transformar una isoterma de adsorción física en el diagrama BET y a partir de ella derivar un valor de la capacidad monocapa BET, n_m . En la segunda etapa, el área BET, se calcula como un valor apropiado del área de la sección transversal molecular [79].

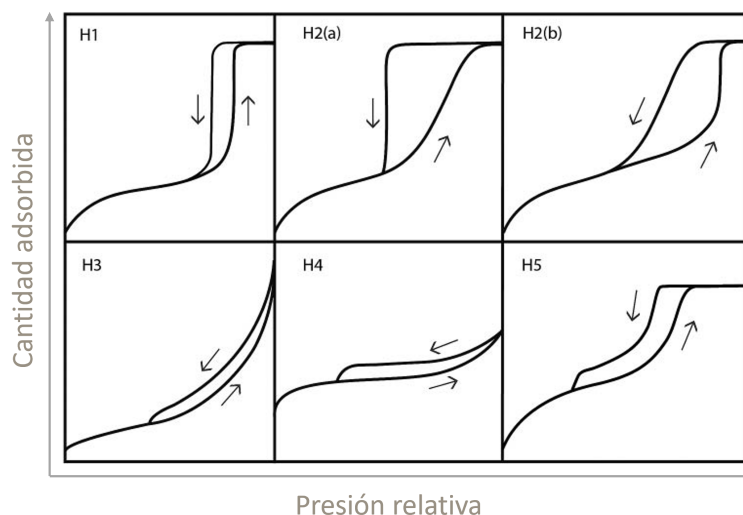


Figura 1.21: Tipos de bucles de histéresis. Adaptada de [79].

1.5.5. Análisis termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría es parte de un conjunto de análisis térmicos que han sido desarrollados para identificar y medir los cambios físicos y químicos, que sufren los materiales cuando son expuestos a variaciones controladas de temperatura. Específicamente, los análisis termogravimétricos han sido utilizados para el estudio de las reacciones primarias en la descomposición de materiales sólidos y líquidos. Con la termogravimetría se analizan procesos de desorción, adsorción y reacciones de descomposición en un ambiente de gas inerte o en presencia de oxígeno [80].

Se debe aclarar que este método no permite conocer la composición química del material en estudio ni tampoco identificar los cambios térmicos que no están asociados con variaciones de masa como la cristalización o la transición vítrea. El análisis termogravimétrico consiste en registrar continuamente la variación de la masa del material en estudio conforme se varía la temperatura a una tasa térmica constante (cambio de temperatura lineal). Este tipo de procedimiento termogravimétrico se conoce como análisis dinámico. Existe la opción de hacer un análisis termogravimétrico isotérmico, en el cual se mantiene la temperatura constante por un periodo establecido [80].

Como resultado del análisis termogravimétrico se obtienen los datos de cambio de masa con respecto a la temperatura o al tiempo y un termograma, el cual representa gráficamente las variaciones porcentuales de la masa [80]. Por ejemplo, en la Figura 1.22 se presenta el TGA para el COF TpBpy desde el cual se verifica la excelente estabilidad térmica de TpBpy hasta 466 °C, con una pérdida de peso gradual de aproximadamente 20 % después de 310 °C debido a la descomposición de su estructura [81].

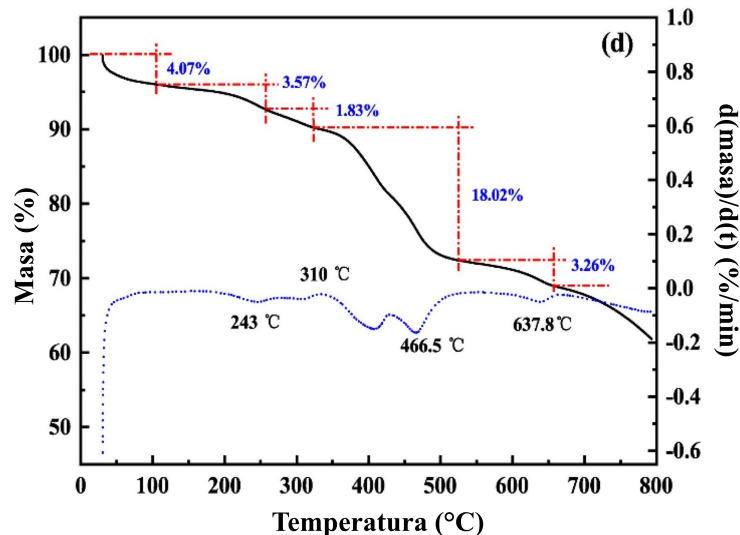


Figura 1.22: TGA COF TpBpy [81].

1.5.6. Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM, en inglés, *Atomic Force Microscopy*) es una técnica que obtiene imágenes de la topografía de una superficie utilizando fuerzas de interacción atractivas y repulsivas entre unos pocos átomos fijados en una punta de un *cantilever* y una muestra. En el caso de las fuerzas atractivas, hay tres contribuciones principales que causan AFM, se trata de la fuerza química de corto alcance, la fuerza de Van der Waals y la fuerza electrostática. Como los rangos efectivos de estas fuerzas son diferentes, una de ellas es dominante en función de la distancia. La espectroscopia de fuerza atómica es la medición de la fuerza en función de la distancia cuando se utiliza AFM [82].

La fuerza atómica puede detectarse mediante la flexión del *cantilever* causada por una fuerza de interacción punta-muestra, lo que se denomina AFM estático. Además, la fuerza atómica puede detectarse utilizando las propiedades resonantes de un *cantilever*, lo que se denomina AFM dinámico. Bajo la condición de resonancia, la frecuencia, amplitud o fase del *cantilever* será desplazada por la fuerza de interacción [82].

El AFM de *Asylum Research* tiene una amplia variedad de modos de medición e información que entregar, a continuación se detallará información relevante al presente trabajo donde es de interés el estudio morfológico y de propiedades mecánicas. En el *AC Mode*, el *cantilever* suele oscilar mecánicamente mediante un pequeño actuador piezoeléctrico muy cerca del chip del *cantilever*. Antes de la obtención de imágenes, la frecuencia de accionamiento se barre en un amplio rango para localizar la primera resonancia del *cantilever*. La frecuencia de accionamiento se ajusta entonces a esa frecuencia de resonancia o cerca de ella. El nombre *AC Mode* de *Asylum Research* proviene de la oscilación de la punta, funcionando en corriente alterna (AC, en inglés, *Alternating Current*), en vez de continua (DC, en inglés, *Direct Current*). El detector óptico detecta el movimiento oscilatorio del *cantilever* y la electrónica del controlador mide la amplitud de la oscilación y también la fase con respecto a la señal de accionamiento como se representa en las Figura 1.23

y 1.24 [83].

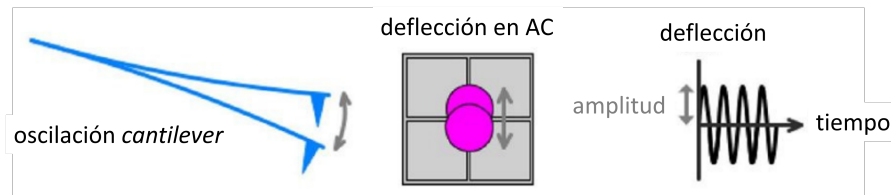


Figura 1.23: Representación de como el *cantilever* oscilante provoca una señal oscilante en el fotodetector [83].

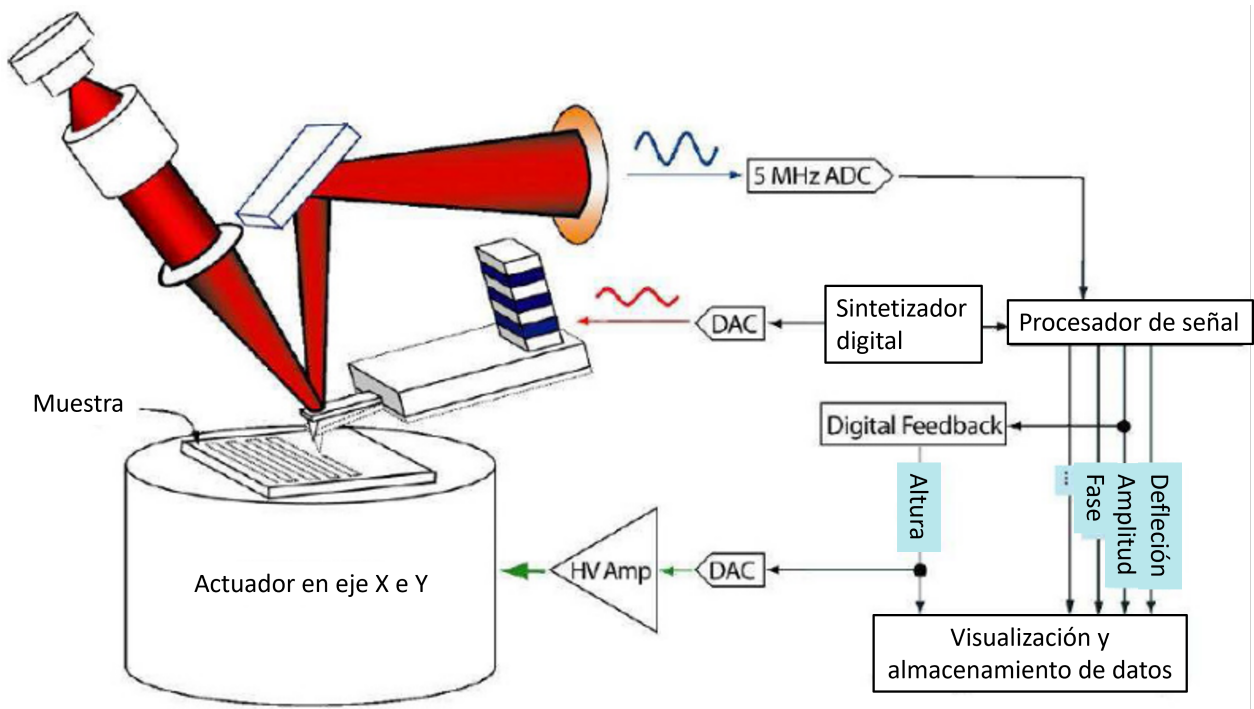


Figura 1.24: Diagrama básico obtención de imágenes en *AC Mode* [83].

Fast Force Mapping (FFM) de *Asylum Research* es una técnica de retroalimentación de la deflexión (frecuencia de resonancia *subcantilever*) que permite a los usuarios adquirir datos, como: adherencia, propiedades mecánicas, eléctricas, etc., de una amplia gama de materiales. A diferencia del *AC Mode*, el principio en el que se basa el FFM es el de fuerza/deflexión con retroalimentación de curvas fuerza-distancia realizadas a frecuencias muy superiores que los mapas de fuerza estándar. Cada curva de fuerza se registra y analiza para generar información topográfica y propiedades mecánicas de la muestra como se muestra en la Figura 1.25 [83].

La principal ventaja de la técnica FFM es una adquisición de datos mucho más rápida, comparada con el *Standard Force Mapping* de *Asylum Research*, sin dejar de capturar toda la información proporcionada por las curvas de fuerza. Con FFM, el usuario puede recoger mapas de fuerza con una densidad de píxeles mucho mayor y tiempos de adquisición muy inferiores a los de los mapas de fuerza estándar. La técnica FFM es bastante útil para muestras extremadamente adhesivas y delicadas que, de otro modo, podrían

ser difíciles de visualizar con técnicas de imagen en modo dinámico (por ejemplo, en *AC Mode*) [83].

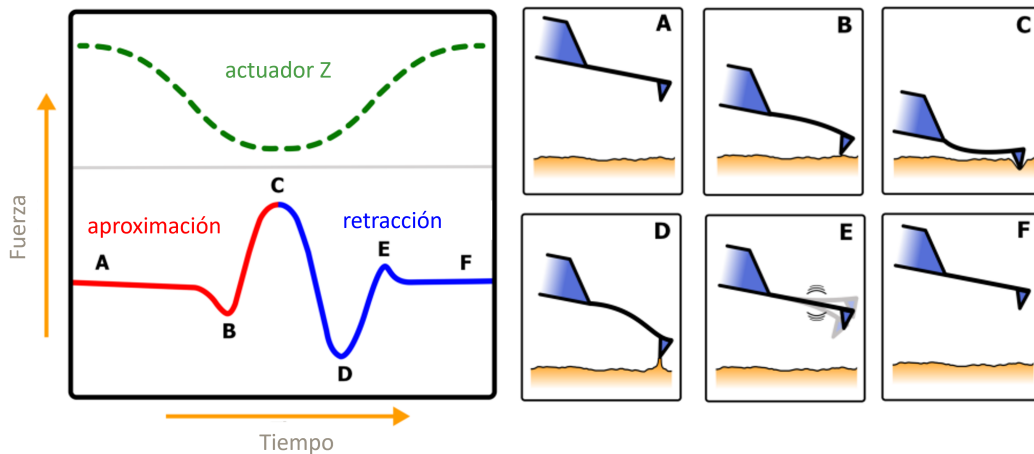


Figura 1.25: Diagrama de la técnica general de *Fast Force Map*. A medida que el actuador Z cambia de posición de forma sinusoidal en función del tiempo, la fuerza del *cantilever* también lo hace. A, B, C, D, E y F muestran puntos de interés discretos a lo largo de la curva durante la aproximación y retracción del *cantilever* [83].

Las curvas fuerza-distancia, como la esquematizada en la Figura 1.26, suelen estar compuestas por una serie de regiones de interés: una línea base plana en la que el *cantilever* está lejos de la superficie de la muestra y no se detecta ninguna fuerza; el punto de contacto (POC, en inglés, *point of contact*) entre la punta y la superficie; carga de la punta y la hendidura en la muestra; el punto de giro en el que se invierte la dirección del movimiento Z; adhesión en la que la punta se une a la superficie de la muestra más allá del POC a medida que se separa el contacto entre la punta y la muestra; y un retorno a la fuerza de interacción cero en grandes separaciones. Las fuerzas de largo alcance entre la punta y la muestra (como la electrostática e hidrodinámica) pueden ocurrir en la aproximación antes del POC. Si el gradiente de fuerza excede la fuerza de restauración del voladizo, entonces puede ocurrir un “salto al contacto” cerca de la superficie donde el voladizo es mecánicamente inestable y no se puede extraer información útil [84].

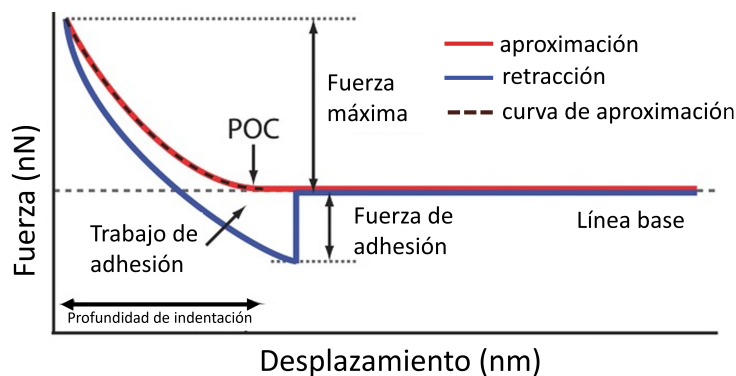


Figura 1.26: Esquema de una curva de fuerza en función del desplazamiento piezoeléctrico. La curva de aproximación indica la región en la que se aplican los modelos de ajuste para medir el módulo de Young [84].

A partir de cada curva de fuerza, se puede medir la fuerza máxima, la fuerza de adhesión, el trabajo de adhesión, el módulo elástico de la muestra (normalmente, el módulo de Young se mide en experimentos AFM) y la profundidad de indentación. Si bien la mayoría de los valores de interés se pueden leer directamente a partir de una curva fuerza-distancia, la determinación del módulo elástico de una muestra requiere la aplicación de un modelo que describa el cambio en el área de contacto en función de la profundidad de indentación determinada por la forma del indentador utilizado. El más simple de estos modelos es el modelo de Hertz, que describe una esfera o un punzón paraboloide (*punch*) que indenta una superficie plana infinita con una interacción puramente elástica según las Ecuaciones 1.3 y 1.4 [84, 85].

$$f_{esfera} = \frac{4}{3} \cdot \frac{E}{1 - \nu^2} \cdot \sqrt{R} \cdot \delta^{2/3} \quad (1.3)$$

$$f_{punch} = 2 \cdot \frac{E}{1 - \nu^2} \cdot a \cdot \delta \quad (1.4)$$

Donde f es la fuerza, E el módulo de Young, ν la relación de Poisson, R el radio de la esfera (esfera), a el radio de contacto (*punch*) y δ la profundidad de indentación.

Este modelo emplea una lista de supuestos [84]:

- i. Las propiedades de los materiales de la muestra y la punta son isotrópicas y homogéneas.
- ii. El contacto normal de la punta y la muestra es sin adherencia y sin fricción y la geometría de contacto es axisimétrica, lisa y continua.
- iii. Se supone que la deformación de la punta es insignificante.
- iv. Al igual que otros modelos, se descuidan la plasticidad, la viscoelasticidad, el amontonamiento y/o la anisotropía.

Los supuestos son necesarios dado que la AFM requiere que el *cantilevers* esté inclinado con respecto a la muestra, por lo que cualquier hendidura no es del todo normal a la superficie. La gama de *cantilevers* microfabricados disponibles generalmente limita la capacidad de las técnicas AFM para medir el módulo de Young a un rango de kPa a GPa [84].

Capítulo 2

Objetivos

El objetivo general es el estudio de las propiedades mecánicas en la nanoescala de la red orgánica covalente bidimensional (COF 2D) TpBpy sobre diferentes superficies.

Los objetivos específicos del presente trabajo son:

1. Síntesis del COF TpBpy.
2. Obtención de COF 2D TpBpy en la nanoescala empleando distintos tiempos de técnicas y solventes sobre superficie de mica, vidrio recubierto de óxido de indio y estaño (ITO, en inglés, *Indium Tin Oxide*) y dióxido de silicio (SiO_2), para su estudio morfológico mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM).
3. Estudio de propiedades mecánicas del COF 2D TpBpy en la nanoescala mediante AFM.

Capítulo 3

Metodología experimental

Contando con el tema de investigación y los objetivos planteados se procede a iniciar con la síntesis del COF TpBpy a partir de triformilfloroglucinol (Tp: 2,4,6-trihidroxi-1,3,5-bencenotricarbaldehído) y biperidina diamina (Bpy: 2,2'-biperidina-5,5'-diamina) (Figura 3.1). Posterior a la síntesis se caracteriza mediante FTIR, DRX, UV-Vis, BET y TGA para comprobar que se obtiene el COF TpBpy con las características esperadas.

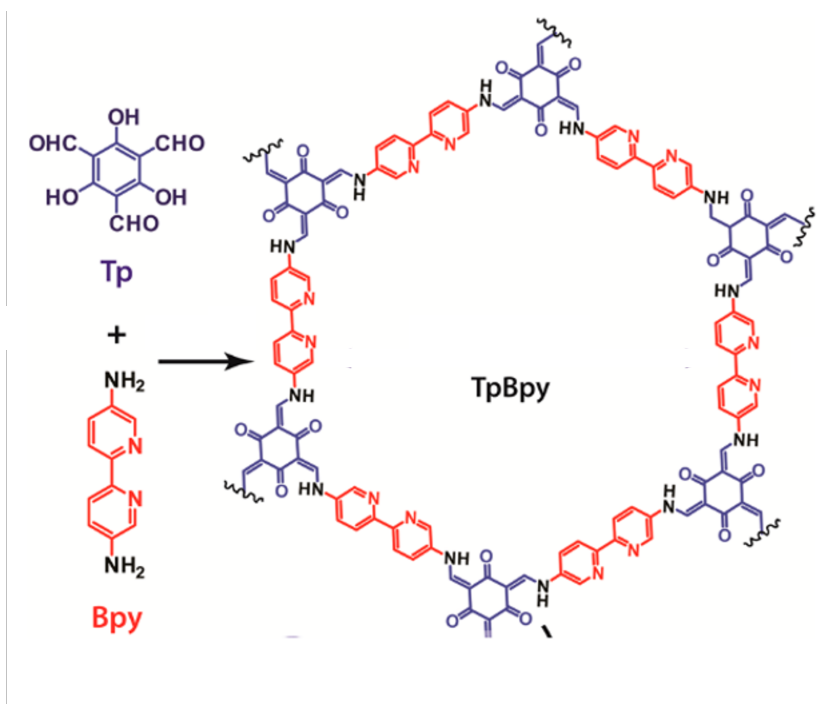


Figura 3.1: Esquema general de reacción de bases de Schiff para la formación del COF TpBpy [20] con topología $C_2 + C_3$.

Tras la obtención del COF TpBpy se procede a realizar la exfoliación empleando una combinación de procedimientos mecánicos con sonicación con variación de tiempos y solventes para un posterior depósito sobre superficie utilizando la técnica de *drop casting* y *drop casting*. Para el presente trabajo utiliza como superficies de depósito mica, vidrio recubierto de óxido de indio y estaño (ITO, en inglés, *Indium Tin Oxide*) y dióxido de silicio (SiO_2), las cuales varían en las características y variables que aportan al presente estudio. Por un lado, el SiO_2 se caracteriza por mejorar la estabilidad de los materiales a través

la interacción hidrofóbica o el enlace covalente [86]; por otro lado, la mica se caracteriza por ser lisa con mínima rugosidad [87] en comparación con el vidrio recubierto con ITO que posee una alta rugosidad. Finalmente, las muestras en superficie son caracterizadas mediante AFM para obtener sus características morfológicas y propiedades mecánicas como adhesión, fuerza y elasticidad (módulo de Young).

El presente trabajo de investigación se ha desarrollado en el Laboratorio de Nanomateriales del Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales (DIQBM) de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas (FCFM), Universidad de Chile. Para más detalle de los Materiales y Equipos utilizados ver Anexo B.

3.1. Síntesis COF TpBpy

Se agrega en un mortero de agata 125,61 mg (0,68 mol) de 2,2'-bipiridina-5,5'-diamina (Bpy) y 713,89 mg (4,15 mol) de ácido 4-metilbenceno-1-sulfónico (PTSA) y se muele por 10 minutos (Figura C.1.a). Luego se adicionan 189,66 mg (0,88 mol) de 2,4,6-trihidroxi-1,3,5-bencenotricarboaldehído (Tp) y se muelen por 15 minutos (Figura C.1.b). La mezcla se llega a un vial y se le adiciona 500 μ L de agua desionizada. El vial se lleva al horno de reacción en un programa de 60 °C por 5 horas y luego de 90 °C por 10 horas. Se deja agitando la mezcla en \sim 50 mL dimetilacetamida (DMAc) por una semana. El COF se filtra al vacío y lava en Soxhlet 3 a 4 veces con DMAc (\sim 160 mL por cada lavado, Figura C.1.c) y en el último lavado se utiliza \sim 160 mL de acetona (Figura C.1.d). Se seca al vacío por 24 horas a 150 °C (Figura C.1.e) [20].

Posteriormente se realiza de forma secuencial las siguientes caracterizaciones:

- Se utiliza \sim 1 mg de COF TpBpy para FTIR en el equipo Thermo Nicolet iS10 del Laboratorio de Caracterización de Materiales del DIQBM.
- Se utiliza \sim 30 mg de COF TpBpy para DRX en el difractograma de rayos x en polvo marca Bruker D8 Advance del Laboratorio de Cristalografía y Difracción de rayos X del Departamento de Física (DFI).
- Se utiliza \sim 80 mg para UV-Vis en el equipo Thermo Fisher Scientific™ Evolution 220 del Laboratorio de Caracterización de Materiales del DIQBM.
- Se utiliza \sim 50 mg para las isothermas BET en el equipo 3Flex Micromeritics del Laboratorio de Catálisis y Energía del DIQBM.
- Se utiliza \sim 10 mg para TGA en el equipo TA Instrument Universal Analysis 2000 del Laboratorio de Caracterización de Materiales del DIQBM.

3.2. Preparación de COF 2D TpBpy en la nanoescala

3.2.1. Preparación superficies

Para estudiar el COF 2D TpBpy se requiere depositar sobre superficies, en este caso: mica, vidrio recubierto con ITO y SiO₂, las cuales requieren una limpieza previa. Para la

limpieza de la mica se exfolia la capa superficial de un trozo de mica de aproximadamente $0,5 \times 0,5 \text{ cm}^2$ con cinta adhesiva.

Para la preparación del vidrio recubierto con ITO y SiO_2 se corta un área de $0,5 \times 0,5 \text{ cm}^2$ con un lápiz punta de diamante. Para realizar la limpieza de las superficies se disponen en un frasco de vidrio y se sonicen secuencialmente sobre solventes de acetona, agua miliq e isopropanol (IPA) por 15, 5 y 10 minutos, respectivamente, luego se lavan 3 veces por lado con EtOH y se secan con gas nitrógeno, por último se limpian por 5 minutos bajo lámpara UV. En el caso de la técnica de *spray coating* el vidrio recubierto con ITO no sé corte y se utiliza un área expuesta de $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ como área de depósito.

3.2.2. Drop-casting

Para la primera metodología de exfoliación se disponen 50 mg de COF TpBpy en polvo en un mortero de agata y se muele por 30 minutos. Se toma 1 mg de COF molido y se sonica en 10 mL de isopropanol (IPA) por 5 minutos a una frecuencia de 40 kHz a temperatura ambiente. Posteriormente, se depositan $20 \mu\text{L}$ de la suspensión sobre mica con la técnica de *drop casting* a temperatura ambiente. Las muestras son guardadas al vacío a una presión de -0.08 MPa .

Para la segunda metodología de exfoliación se disponen 50 mg de COF TpBpy en polvo en un mortero de agata y se muele por 30 minutos. Se toma 1 mg de COF molido y se sonica en 10 mL de isopropanol (IPA) por 5 horas a una frecuencia de 40 kHz a temperatura ambiente; se repite el procedimiento con el restante de los 50 mg moliendo por 30 minutos adicionales. Posteriormente, se depositan $20 \mu\text{L}$ de la suspensión sobre mica con la técnica de *drop casting* a temperatura ambiente. Las muestras son guardadas al vacío a una presión de -0.08 MPa . La metodología se repite con los solventes de etanol (EtOH) y metanol (MeOH).

Para la tercera metodología de exfoliación en un mortero de agata se dispone 50 mg de COF TpBpy en polvo y se muele por 30 minutos. Se toma 1 mg de COF molido y se sonica en 10 mL de isopropanol (IPA) por 2,5 horas o 10 horas a una frecuencia de 40 kHz a temperatura ambiente. Posteriormente, se depositan $20 \mu\text{L}$ de la suspensión sobre mica con la técnica de *drop casting* a temperatura ambiente. Las muestras son guardadas al vacío a una presión de -0.08 MPa . La metodología se repite con etanol (EtOH).

Para la cuarta metodología de exfoliación en mortero de agata se dispone 50 mg de COF TpBpy en polvo y se muele por 30 minutos. Se toma 1 mg de COF molido y se sonica en 10 mL de etanol (EtOH) por 5 horas a una frecuencia de 40 kHz a temperatura ambiente. Posteriormente, se depositan $20 \mu\text{L}$ de la suspensión sobre el vidrio recubierto con ITO y SiO_2 con la técnica de *drop casting* a temperatura ambiente. Las muestras son guardadas al vacío a una presión de -0.08 MPa .

Tabla 3.1: Tabla resumen metodologías implementadas con la técnica de *Drop-casting*.

Metodología	Superficie	Solvente	Molienda	Sonicado
1	Mica	IPA	30 min	5 min
2	Mica	IPA	30 min	5 h
3	Mica	IPA	60 min	5 h
4	Mica	EtOH	30 min	5 h
5	Mica	EtOH	60 min	5 h
6	Mica	MeOH	30 min	5 h
7	Mica	MeOH	60 min	5 h
8	Mica	IPA	30 min	2,5 h
9	Mica	IPA	30 min	10 h
10	Mica	EtOH	30 min	2,5 h
11	Mica	EtOH	30 min	10 h
12	Vidrio recubierto con ITO	EtOH	30 min	5 h
13	SiO ₂	EtOH	30 min	5 h

3.2.3. *Spray coating*

Se preparo una suspensión con 8 mg de COF utilizando la metodología de molienda 30 minutos y sonicación por 4 horas en 4 mL de EtOH. Luego se coloca el vidrio recubierto con ITO sobre una placa calefactora a 80°C y una distancia de 10 cm de la punta del aerógrafo, se deposita mediante *spray coating* 2 mL de la suspensión.

3.3. Estudio morfológico y de propiedades mecánicas por AFM del COF 2D TpBpy

Las muestras sobre mica, vidrio recubierto con ITO y SiO₂ con técnica de *drop casting* se adhieren con cinta doble cara a placas de acero (moneda) y se disponen sobre el portamuestras imantado del AFM, mientras que la muestra sobre vidrio recubierto con ITO con técnica de *spray coating* se fijó con vacío en el mismo AFM. El AFM corresponde a Jupiter XR (*cantilever* FM601/Au, longitud: 225 μm , ancho: 35 μm , espesor: 3,0 μm , frecuencia de resonancia: 47-90 kHz, constante de fuerza: 1,2-6,4 N/m) utilizando el software *Asylum Research 18.22.41* ubicado en el Laboratorio de Nanomateriales del DIQBM. Se estudia la morfología en el modo “*AC Topography*”, obteniéndose datos para la altura, altura retardada, amplitud y fase. El tratamiento de imágenes se realiza en el *software* WSxM [88].

Se estudian las propiedades mecánicas del COF 2D TpBpy en la nanoescala mediante AFM utilizando el modo “*Fast Force Mapping (FFM)*” obteniéndose datos para la altura, adhesión, fuerza y elasticidad. El tratamiento de imágenes se realiza en el *software* *Asylum Research 18.22.41* y para el cálculo de los módulos de Young se utilizó el método de Hertz-Punch.

Capítulo 4

Resultados y discusiones

4.1. Síntesis COF TpBpy

En la Figura 4.1 se representa el cálculo del rendimiento para la reacción de síntesis del COF TpBpy indicada en la Sección 3.1. A partir de 189,86 mg de Tp y 125,61 mg de Bpy (valores experimentales) se obtuvo 179,2 mg de COF TpBpy correspondiente a un rendimiento del 45,6 %.

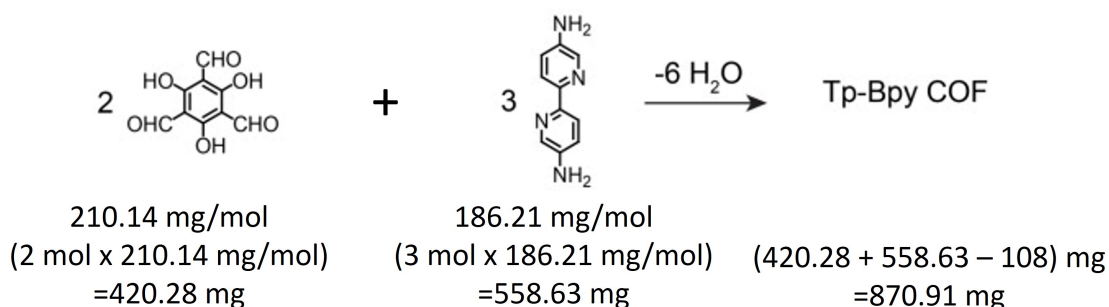


Figura 4.1: Representación rendimiento para la reacción de síntesis del COF TpBpy. Adaptado de [89].

4.1.1. Espectroscopía infrarroja (FTIR)

En la Figura 4.2 se presenta el espectro FTIR del COF TpBpy en polvo junto con sus monómeros (Tp y Bpy). A partir del espectro se evidencia para el COF TpBpy sintetizado la inexistencia de picos en el rango de 3300 a 3000 cm^{-1} correspondiente a enlaces de NH_2 de la Bpy según lo reportado [75, 90], por lo cual el COF no presenta trazas significativas de Bpy. También es posible evidenciar la ausencia de pico de $\text{C}=\text{O}$ correspondiente al grupo aldehído del Tp para el COF. Por último, para el COF la presencia del enlace -C-N lleva a deducir que la reacción de los monómeros implica la formación de enlaces ceto-enamina, donde el par electrónico libre del nitrógeno del Bpy se enlaza al protón H^+ que libera el grupo CHO del Tp.

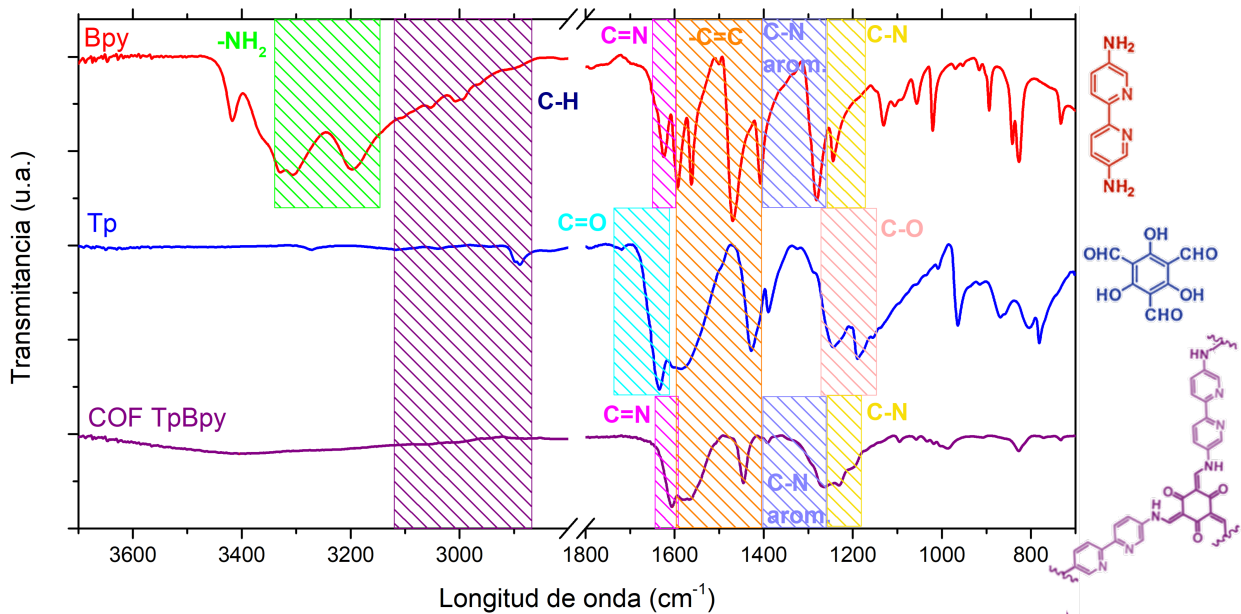


Figura 4.2: Espectroscopía FTIR Bpy, Tp y COF TpBpy.

4.1.2. Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 4.3 se presenta el difractograma del COF TpBpy en polvo, donde el patrón coincide con el patrón simulado del modelo de apilamiento eclipsado en la primera síntesis del COF TpBpy [91]. Se observa que el primer pico en $2\theta = 3,47^\circ$ es intenso y según lo reportado corresponde a la reflexión del plano (100) [92], lo que sugiere la presencia de canales abiertos, dicho de otro modo, existe un plano cristalino. Además se observa un pico relativamente amplio en $2\theta = 26,88^\circ$, del cual se explica por la presencia de apilamiento $\pi - \pi$ entre las láminas del COF, que según lo reportado se encuentran en el plano (002) [92].

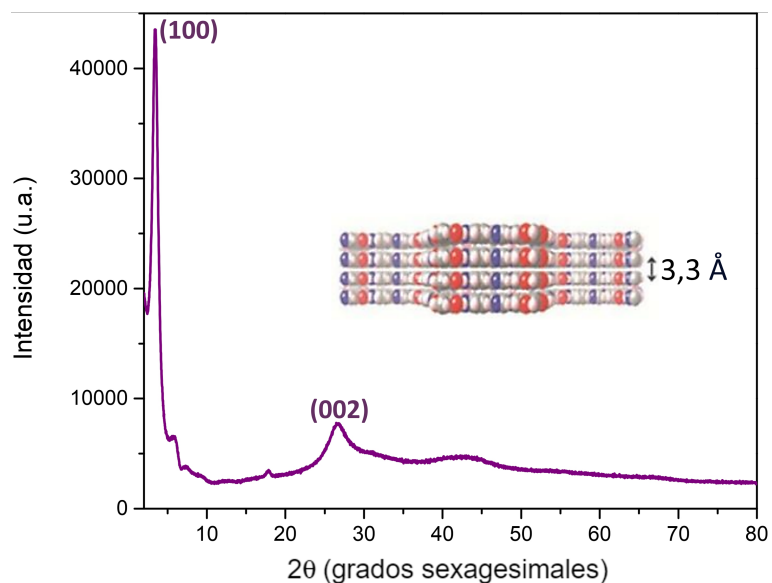


Figura 4.3: Difractograma COF TpBpy.

Complementando la existencia del pico en $2\theta = 26,88^\circ$ es posible según la ley de Bragg obtener la distancia entre los planos (002). Reemplazando en la Ecuación 1.1:

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \text{sen}(\theta)} = \frac{0,15418[\text{nm}]}{2 \cdot \text{sen}(26,88^\circ/2)} = 0,33[\text{nm}] \quad (4.1)$$

Finalmente, la distancia entre los planos (002) del apilamiento $\pi - \pi$ es de $3,3 \text{ \AA}$, el cual es similar al reportado ($3,5 \text{ \AA}$) [91].

4.1.3. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)

En la Figura 4.4 se presenta el espectro UV-Vis del COF TpBpy en polvo, el patrón es similar a los reportados [81, 93] donde la banda de absorción se ubica en bajo el rango de los 550 nm, es decir, abarca la zona uv-visible (195 a 400 nm) y parte de la visible (400 a 780 nm). La capacidad de absorber en el rango de 400 a 550 nm correspondiente a los colores al ojo humano de morado, azul y verde es lo que identifica al COF TpBpy como un polímero que refleja predominantemente los colores naranja y rojo (longitudes de onda entre 650 a 780 nm).

El borde de absorción se identifica en los 631 nm, similar a los 642 nm reportados [81]. Este borde se explica debido a la transferencia de carga intramolecular deslocalizada (transición $\pi \rightarrow \pi^*$) que se origina a partir de un sistema de conjugación π extendida. La banda prohibida óptica (E_g) de TpBpy se calculó como 2,06 eV, similar a los valores 2,08 y 2,2 eV reportados en literatura [81, 93] para el mismo COF TpBpy.

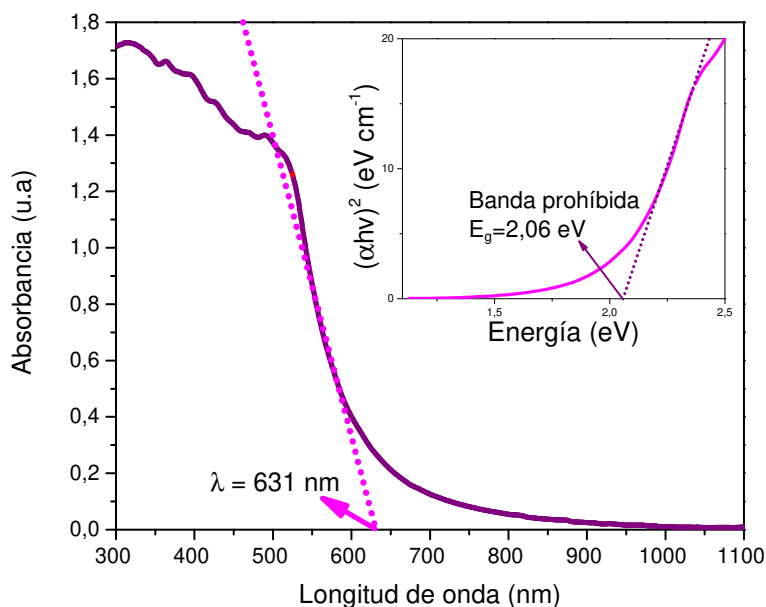


Figura 4.4: Espectro Uv-visible COF TpBpy.

4.1.4. Isoterma Brunauer-Emmett-Teller (BET)

En la Figura 4.5.a se presenta la isoterma BET de adsorción de gas nitrógeno a 77 K, en donde se observa una isoterma reversible del tipo IV con histéresis H4. Se encontró que el área de superficie utilizando el modelo BET es de $1618 \text{ m}^2/\text{g}$, similar a los 1746

m^2/g reportados [91]. A partir del modelo de la teoría funcional de la densidad no local (NLDFT, en inglés, *Non-Linear Density Functional Theory*) con forma de poro *slit* se obtuvo el gráfico de distribución de poro (Figura 4.5.b); el tamaño de poro de desorción es predominantemente de 2,2 nm, encontrándose dentro del rango reportado en literatura de 0,5 a 2,3 nm [94]. Lo anterior indica que el COF sintetizado presenta una estructura mesoporosa y una alta área de superficie específica, lo que favorece la difusión y adsorción de especies [81].

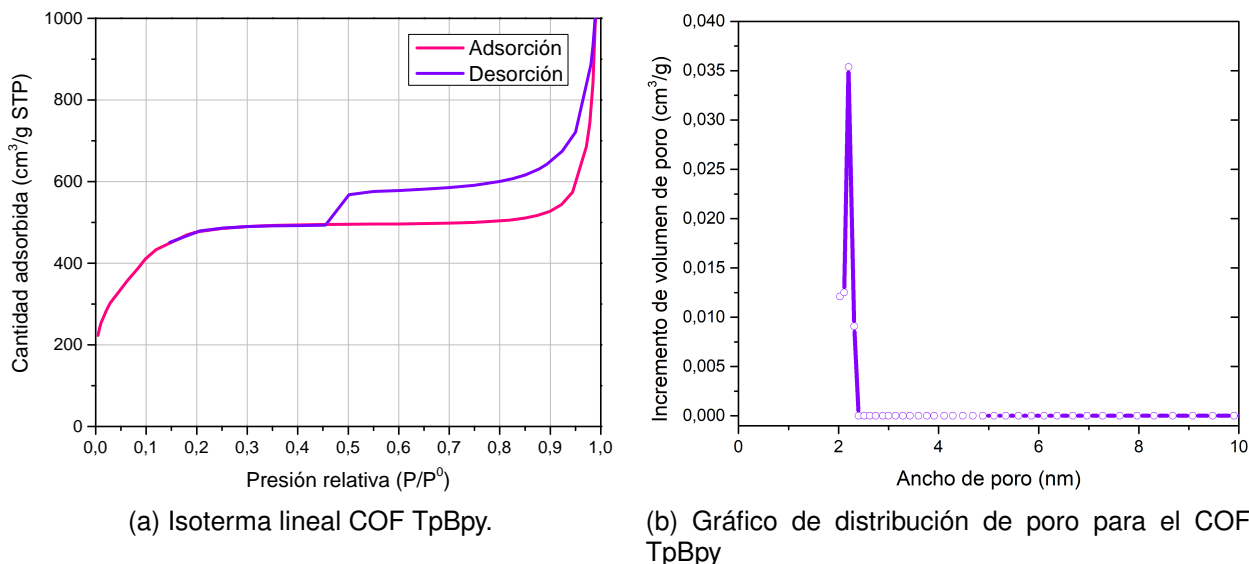


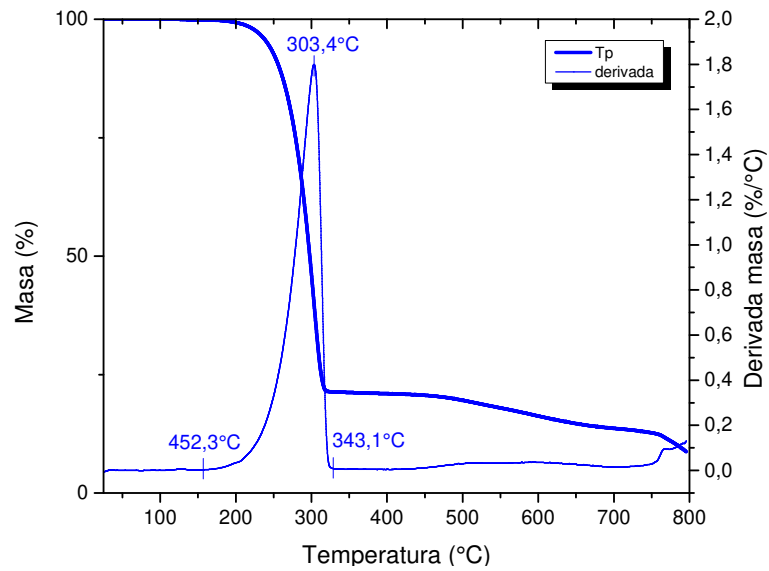
Figura 4.5: Isothermas de adsorción y desorción de N_2 .

4.1.5. Análisis termogravimétrico (TGA)

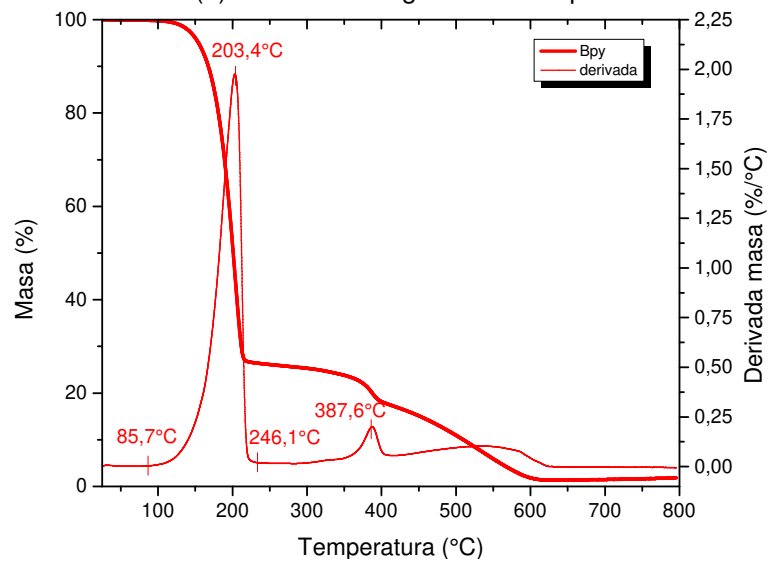
En las Figuras 4.6.a, 4.6.b y 4.6.c se presentan los TGA de los monómeros Tp, Bpy y del COF TpBpy, respectivamente. Para las tres figuras es de interés la derivada de la masa, la cual indica los cambios de degradación de las muestras.

Primero, para el Tp se observa un único pico significativo en torno a los $303,4^\circ\text{C}$, el cual nos dice que entre $152,3$ y $343,1^\circ\text{C}$ la muestra pierde un 71,5% de masa, es decir, en el rango indicado se descompone el Tp. Segundo, para la Bpy se observan dos picos significativos en torno a los $203,4^\circ\text{C}$ y $387,6^\circ\text{C}$, en el primero existe una pérdida de 71,9% atribuible a la degradación de la Bpy y en el segundo existe una pérdida de 5,1% atribuible al quemado de material carbonoso [20].

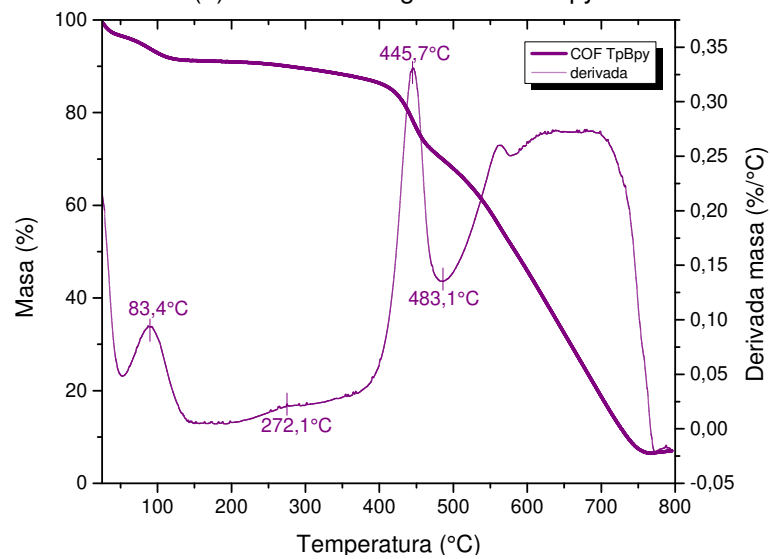
Por último, para el COF TpBpy se observa dos picos significativos en torno a los $83,4^\circ\text{C}$ y $445,7^\circ\text{C}$. El primer pico asocia una pérdida de un 6,2% de masa entre los 25°C y 100°C , el cual se atribuye a la evaporación de acetona y agua residuales en la muestra. El segundo pico asocia una pérdida de un 19,9% de masa entre los $272,1^\circ\text{C}$ y $483,1^\circ\text{C}$, el cual se explica como el rango en que el COF se descompone. Existe una tercera zona importante de mencionar correspondiente al rango entre los $483,1$ a 788°C en donde se pierde un 63,4% de la masa de la muestra la cual se atribuye al quemado de material carbonoso [20]. Lo anterior es acorde a lo reportado, donde se indica que el COF TpBpy es estable hasta aproximadamente los 400°C [91].



(a) Análisis termogravimétrico Tp



(b) Análisis termogravimétrico Bpy



(c) Análisis termogravimétrico COF TpBpy

Figura 4.6: Análisis termogravimétricos.

4.2. Estudio Morfológico

En el presente trabajo se utilizaron dos técnica *top down* para la obtención del COF 2D TpBpy en la nanoescala, específicamente la exfoliación mecánica y por ultrasonido. A continuación, se presentarán los estudios morfológicos realizados por AFM. En todos los casos de *drop-casting* se utiliza la misma concentración de COF TpBpy de 0,1 mg/mL, variando el solvente (IPA, EtOH y MeOH), los tiempos de molienda (30 y 60 min) y tiempos de sonicación (5 min, 2.5, 5 y 10 horas), según lo indicado en la Sección 3.2. Además, se probó depositar el mismo COF 2D TpBpy preparado con molienda 30 minutos y sonicación de 4 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO con la técnica de *spray coating* a una concentración de 2 mg/mL y una temperatura de 80°C.

4.2.1. Molienda 30 minutos y sonicado 5 minutos en IPA sobre mica

En la Figura 4.7 se presenta la imagen de la morfología mediante AFM para el COF 2D TpBpy sobre mica, obtenido con una molienda de 30 minutos y un posterior sonicado en isopropanol por 5 minutos depositado con la técnica de *drop casting* a temperatura ambiente (Anexo G Figura G.1). Para esta muestra la altura se encuentra en el rango de 0,6 a 1,3 μm en láminas de longitud de 10 a 40 μm .

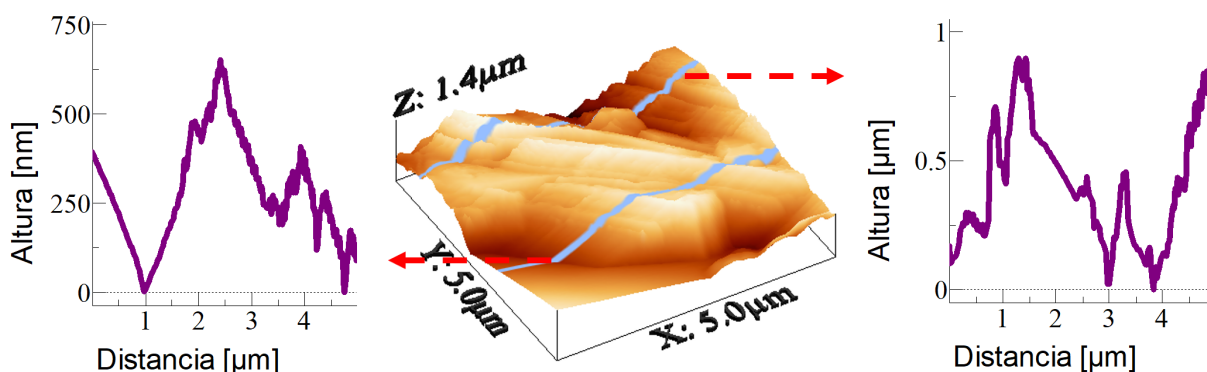


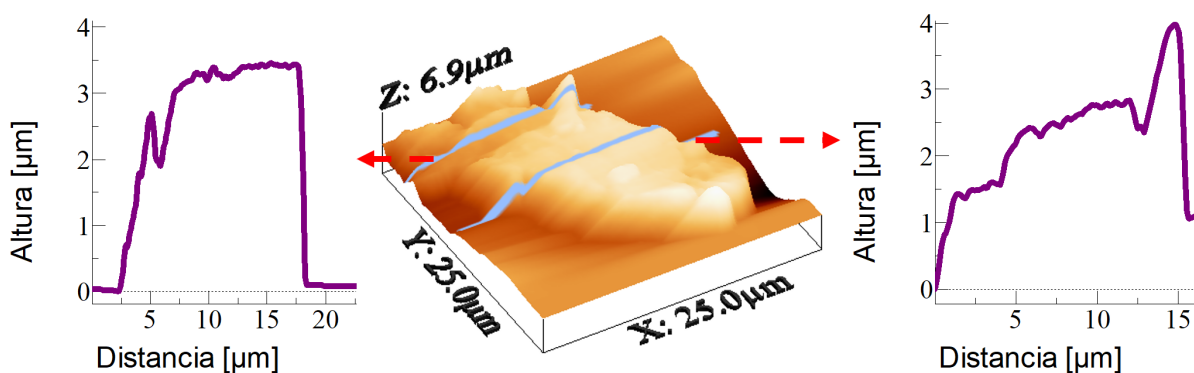
Figura 4.7: Imagen AFM de la topografía en 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 5 minutos en IPA sobre mica por *drop casting*.

Esta metodología se caracteriza por no ser homogénea al contar con muchos grumos que no alcanzan a clasificarse como láminas altas ($>5 \mu\text{m}$) y una escasa cantidad de láminas de bajo espesor ($<5 \mu\text{m}$), éstas últimas tienen la particularidad de no ser del todo planas, más bien forman pliegues en la superficie. Debido a que las láminas encontradas no son planas se decide no continuar con el estudio de propiedades mecánicas para esta muestra y experimentar no sólo utilizar la sonicación como un medio de dispersión del COF exfoliado por molienda y más bien indagar su uso en un mayor tiempo como una segunda etapa de exfoliación de las láminas.

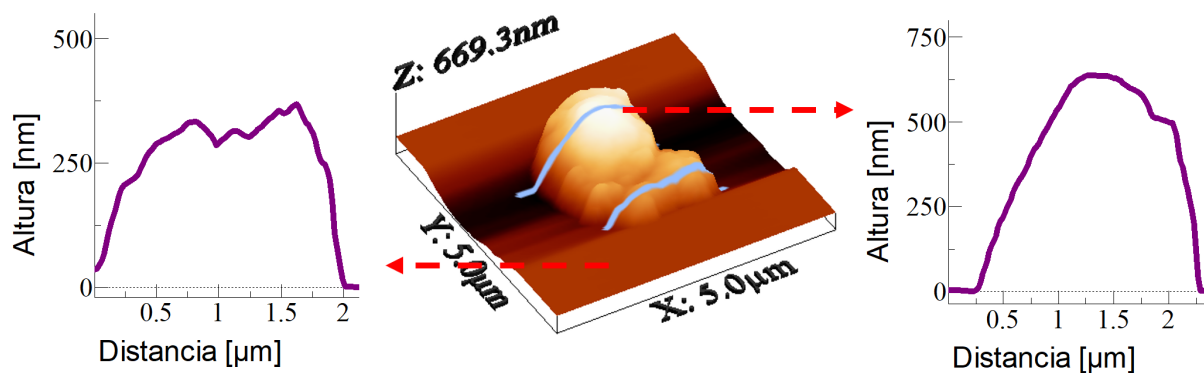
4.2.2. Molienda 30 y 60 minutos y sonicado 5 horas en IPA, EtOH y MeOH sobre mica

Para esta metodología se aumentó el tiempo de sonicado a 5 horas, dejando este tiempo fijo, además se probó con tiempos de molienda de 30 y 60 minutos con dos solventes adicionales, EtOH y MeOH. En el Anexo D Figura D.1 se encuentran las imágenes ópticas del AFM para esta metodología.

En la Figura 4.8 se presentan las imágenes de las morfologías mediante AFM para el COF 2D TpBpy sobre mica, obtenido con una molienda de 30 y 60 minutos con un posterior sonicado en isopropanol por 5 horas depositado con la técnica de *drop casting* a temperatura ambiente (Anexo G Figuras G.2, G.3 y G.4). Para la muestra con molienda de 30 minutos la altura se encuentra en el rango de 0,25 a 4 μm en láminas de longitud de 1,5 a 30 μm , mientras que para la de molienda de 60 minutos la altura se encuentra en el rango de 0,1 a 2,5 μm en láminas de longitud de 1 a 12 μm .



(a) Imagen AFM de la topografía en 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos con posterior sonicado por 5 horas en IPA sobre mica por *drop casting*.



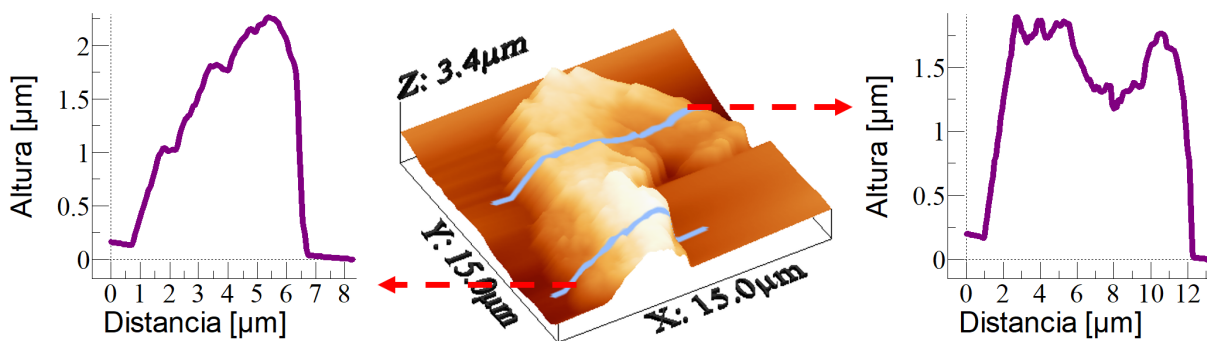
(b) Imagen AFM de la topografía en 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 60 minutos con posterior sonicado por 5 horas en IPA sobre mica por *drop casting*.

Figura 4.8: Imagen AFM metodología molienda 30 y 60 minutos y sonicado 5 horas en IPA sobre mica.

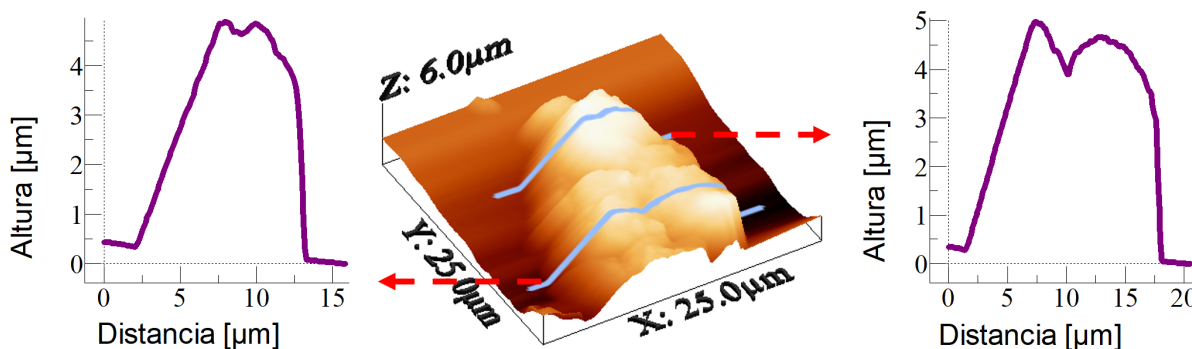
Ambas metodologías se caracterizan por ser homogéneas al contar con una vasta

cantidad de láminas de bajo espesor ($<5 \mu\text{m}$), a pesar de que existe una clara presencia de grumos, las láminas tienen la particularidad de ser en su mayoría planas por lo que se continúa con ambas muestras para el estudio de propiedades mecánicas.

En la Figura 4.9 se presentan las imágenes de las morfologías mediante AFM para el COF 2D TpBpy sobre mica, obtenido con una molienda de 30 y 60 minutos con un posterior sonicado en etanol por 5 horas depositado con la técnica de *drop casting* a temperatura ambiente (Anexo G Figuras G.5 y G.6). Para la muestra con molienda de 30 minutos la altura se encuentra en el rango de 1 a $2,5 \mu\text{m}$ en láminas de longitud de 8 a $15 \mu\text{m}$, mientras que para la de molienda de 60 minutos la altura se encuentra en el rango de 1 a $3,25 \mu\text{m}$ en láminas de longitud de 7 a $20 \mu\text{m}$.



(a) Imagen AFM de la topografía en 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos con posterior sonicado por 5 horas en EtOH sobre mica por *drop casting*.

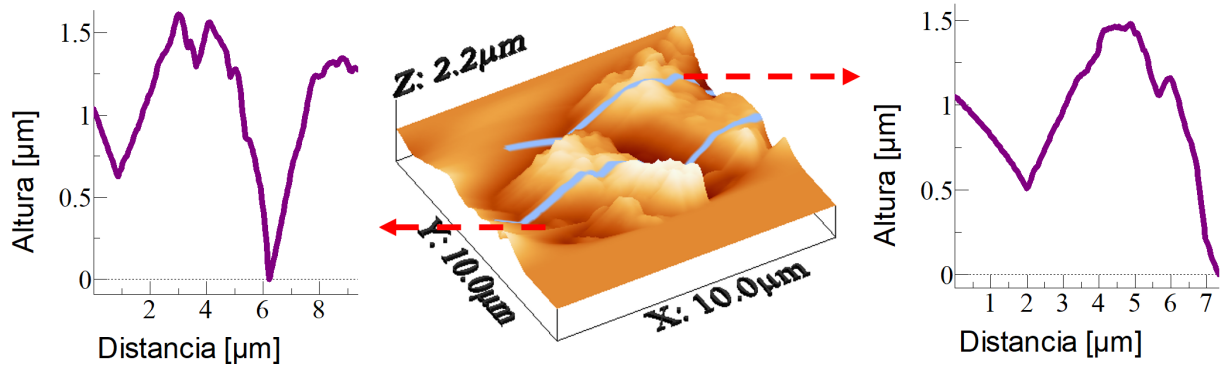


(b) Imagen AFM de la topografía en 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 60 minutos con posterior sonicado por 5 horas en EtOH sobre mica por *drop casting*.

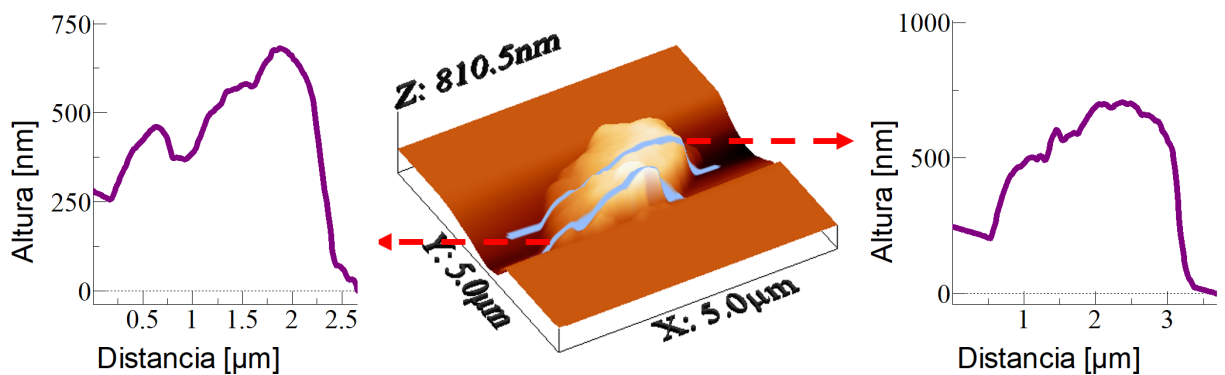
Figura 4.9: Imagen AFM metodología molienda 30 y 60 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre mica.

Ambas metodologías se caracterizan por ser homogéneas al contar con una alta cantidad de láminas de bajo espesor ($<5 \mu\text{m}$) y con una mínima cantidad de grumos, las láminas tienen la particularidad de ser en su mayoría planas por lo que se continúa con ambas muestras para el estudio de propiedades mecánicas.

En la Figura 4.10 se presentan las imágenes de las morfologías mediante AFM para el COF 2D TpBpy sobre mica, obtenido con una molienda de 30 y 60 minutos con un posterior sonicado en metanol por 5 horas depositado con la técnica de *drop casting* a temperatura ambiente (Anexo G Figuras G.7, G.8 y G.9). Para la muestra con molienda de 30 minutos la altura se encuentra en el rango de 0,5 a 2,25 μm en láminas de longitud de 2 a 8 μm , mientras que para la de molienda de 60 minutos la altura se encuentra en el rango de 0,25 a 1,1 μm en láminas de longitud de 1 a 3 μm .



(a) Imagen AFM de la topografía en 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos con posterior sonicado por 5 horas en MeOH sobre mica por *drop casting*.



(b) Imagen AFM de la topografía en 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 60 minutos con posterior sonicado por 5 horas en MeOH sobre mica por *drop casting*.

Figura 4.10: Imagen AFM metodología molienda 30 y 60 minutos y sonicado 5 horas en MeOH sobre mica.

Ambas metodologías se caracterizan por no ser homogéneas al contar con una vasta cantidad de grumos y pocas láminas de bajo espesor ($<5 \mu\text{m}$), éstas tienen la particularidad de no ser del todo planas, más bien son láminas poco definidas con una tendencia a formar grumos en su superficie por lo que se decide no continuar con ninguna de las muestras para el estudio de propiedades mecánicas.

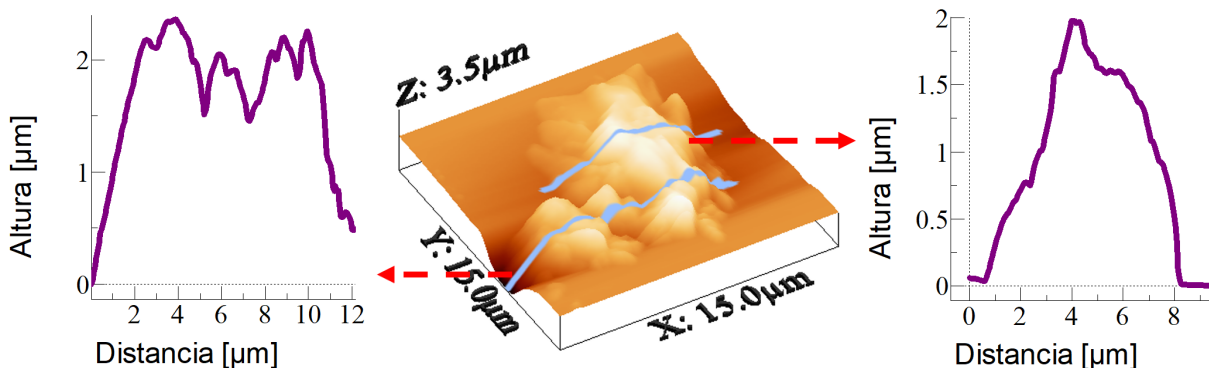
Al término del estudio de las metodologías de molienda 30 y 60 minutos con ultrasonido por 5 horas en los solventes de IPA, EtOH y MeOH se observa que tanto el IPA como el EtOH fueron solventes que formaron láminas de bajo espesor (0,1 a 4 μm) con poca

cantidad de grumos en su superficie, caso contrario fue el MeOH donde el COF TpBpy formo en su mayoría grumos con escasa o nula cantidad de láminas planas. Además no se evidencian mejoras significativas al moler por un tiempo de 60 minutos en vez de 30 minutos.

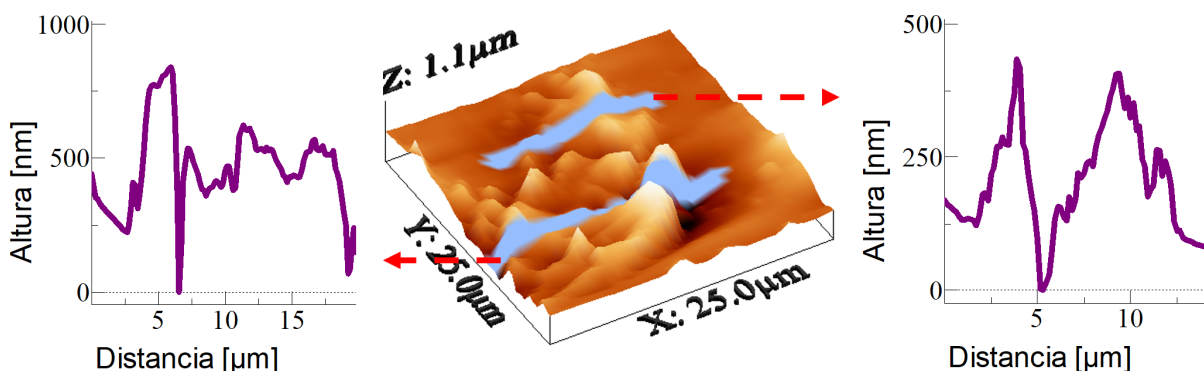
4.2.3. Molienda 30 minutos y sonicado 2,5 y 10 horas en IPA y EtOH sobre mica

Para esta metodología se mantuvo el tiempo de molienda en 30 minutos y se probó con tiempos de sonicado de 2,5 y 10 horas. En el Anexo D Figura D.1 se encuentran las imágenes ópticas del AFM para esta metodología.

En la Figura 4.11 se presentan las imágenes de las morfologías mediante AFM para el COF 2D TpBpy sobre mica, obtenido con una molienda de 30 minutos con un posterior sonicado en isopropanol por 2,5 y 10 horas depositado con la técnica de *drop casting* a temperatura ambiente (Anexo G Figuras G.10 y G.11). Para la muestra sonicada 2,5 horas la altura se encuentra en el rango de 0,1 a 2,2 μm en láminas de longitud de 2 a 15 μm , mientras que para la sonicada 10 horas la altura se encuentra en el rango de 0,5 a 1 μm en láminas de longitud de 3 a 14 μm .



(a) Imagen AFM de la topografía en 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 2,5 horas en IPA sobre mica por *drop casting*.

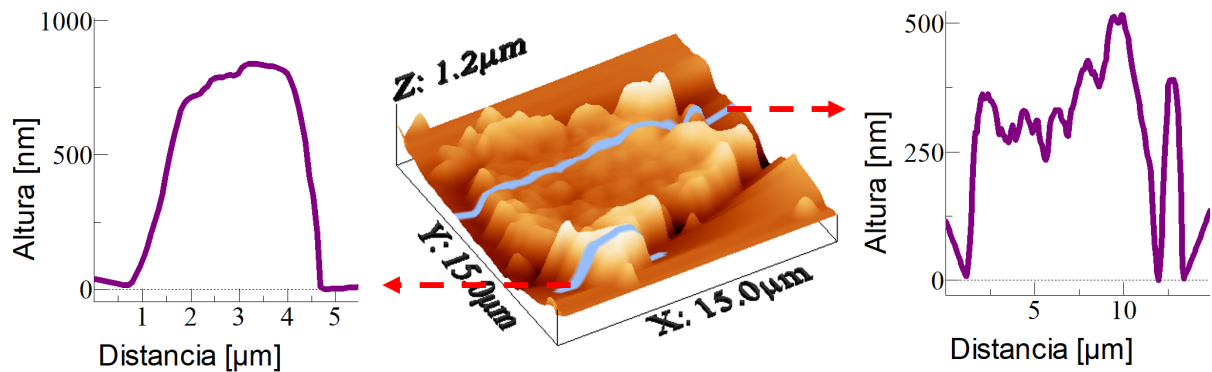


(b) Imagen AFM de la topografía en 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 10 horas en IPA sobre mica por *drop casting*.

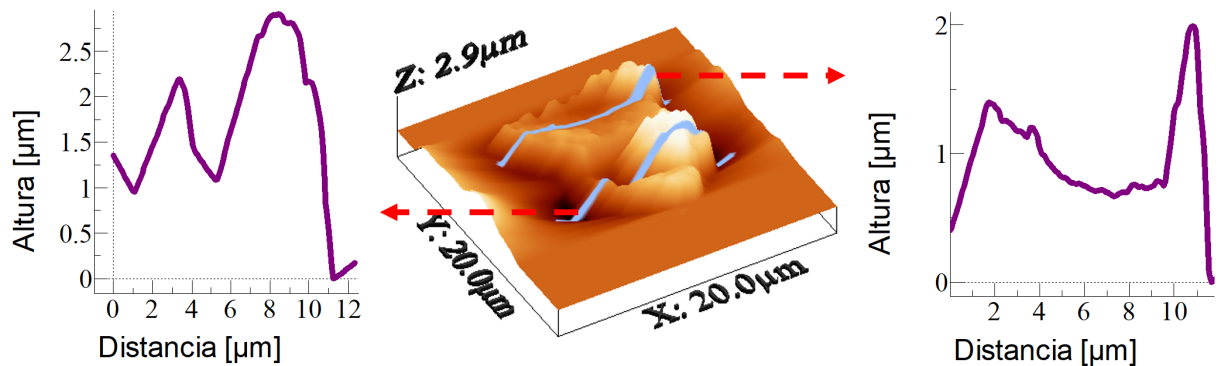
Figura 4.11: Imagen AFM metodología molienda 30 minutos y sonicado 2,5 y 10 horas en IPA sobre mica.

La metodología de sonicación por 2,5 horas se caracteriza por no ser homogénea al contar con una amplia cantidad de grumos y pocas láminas de bajo espesor ($<5 \mu\text{m}$), éstas tienen la particularidad de no ser planas y más bien formar algunos pliegues en su superficie. Mientras que la metodología de sonicación por 10 horas se caracteriza por ser homogénea al contar con una vasta cantidad de láminas de bajo espesor ($<5 \mu\text{m}$) y una baja cantidad de grumos, éstas tienen la particularidad de ser planas con algunos grumos en su superficie. La sonicación de 10 horas no presenta una clara mejora del tipo de láminas a formar, igualmente se continúa con ambas muestras para el estudio de propiedades mecánicas.

En la Figura 4.12 se presentan las imágenes de las morfologías mediante AFM para el COF 2D TpBpy sobre mica obtenido con una molienda de 30 minutos con un posterior sonicado en etanol por 2,5 y 10 horas depositado con la técnica de *drop casting* a temperatura ambiente (Anexo G Figuras G.12, G.13 y G.14). Para la muestra sonicada 2,5 horas la altura se encuentra en el rango de 0,25 a 2,25 μm en láminas de longitud de 4 a 25 μm , mientras que para la sonicada 10 horas la altura se encuentra en el rango de 0,3 a 2,75 μm en láminas de longitud de 1,5 a 12 μm .



(a) Imagen AFM de la topografía en 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 2,5 horas en EtOH sobre mica por *drop casting*.



(b) Imagen AFM de la topografía en 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 10 horas en EtOH sobre mica por *drop casting*.

Figura 4.12: Imagen AFM metodología molienda 30 minutos y sonicado 2,5 y 10 horas en EtOH sobre mica.

Al igual que con el isopropanol para el etanol la metodología con sonicación de 2,5 horas se caracteriza por no ser homogéneas al contar con una vasta cantidad de grumos y pocas láminas de bajo espesor ($<5 \mu\text{m}$), éstas tienen la particularidad de no ser planas y más bien formar algunos picos en su superficie. Mientras que la metodología con sonicación de 10 horas se caracteriza por ser homogéneas al contar con una vasta cantidad de láminas de bajo espesor ($<5 \mu\text{m}$) y una baja cantidad de grumos, éstas tienen la particularidad de ser planas con algunos grumos en su superficie. La sonicación de 10 horas no presenta una clara mejora del tipo de láminas a formar e incluso la longitud de lámina es menor, lo anterior es posible explicarlo por el aumento del tiempo de exfoliación por ultrasonido, según lo reportado para nanoláminas de grafeno la energía entregada por el ultrasonido a un límite donde se acentúan las fuerza de cizallamiento sobre los defectos en la red (en los bloques de construcción para el caso del COF) lo que permiten la propagación de grietas en la dirección de la superficie [95].

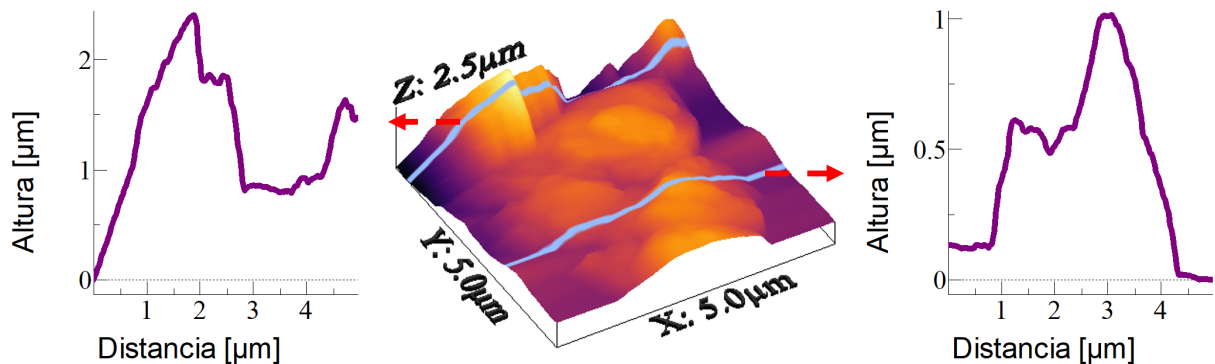
Al término del estudio de las metodologías de molienda por 30 minutos con ultrasonido por 2,5 y 10 horas en los solventes de IPA y EtOH se observa que a las 2,5 horas en ambos solventes la muestra no es homogénea formando láminas con suciedad en su superficie. Mientras que a las 10 horas de sonicación la muestra es homogénea, pero con

menores longitudes de láminas (1,5 a 14 μm), por lo que no se considerará que este tiempo de sonicación sea una mejora a la metodología de 5 horas.

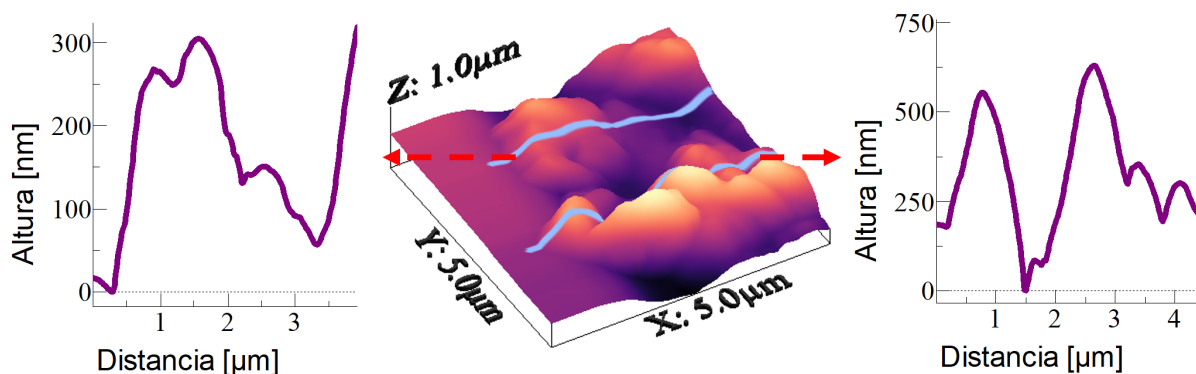
4.2.4. Molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO y SiO₂

A partir de lo anterior y lo que se presentará en el estudio de propiedades mecánicas se decidió que la molienda de 30 minutos y sonicación por 5 horas con etanol es la metodología que destaca por sobre las otras al presentar láminas en su mayoría planas con alturas en el rango de 1 a 2,5 μm y longitudes de 8 a 15 μm , por lo que se decide continuar con el estudio de la misma metodología pero en las superficies de vidrio recubierto con ITO y SiO₂, donde la primera se destaca por poseer un recubrimiento con excelente resistencia a la abrasión y adherencia del recubrimiento, mientras que el segundo es reconocido por proporcionar un soporte estructurado y mejorar la estabilidad de los materiales a través de la interacción hidrofóbica o el enlace covalente [86].

En la Figura 4.13 se presentan las imágenes de las morfologías mediante AFM para el COF 2D TpBpy sobre sobre vidrio recubierto con ITO y SiO₂, obtenido con una molienda de 30 minutos con un posterior sonicado en etanol por 5 horas depositado con la técnica de *drop casting* a temperatura ambiente (Anexo G Figuras G.15, G.16, G.17 y G.18). Para la muestra sobre vidrio recubierto con ITO la altura se encuentra en el rango de 0,25 a 3 μm en láminas de longitud de 2 a 80 μm . Mientras que la muestra sobre SiO₂ la altura se encuentra en el rango de 0,3 a 2,25 μm en láminas de longitud de 1 a 20 μm .



(a) Imagen AFM de la topografía en 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO por *drop casting*.



(b) Imagen AFM de la topografía en 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre SiO_2 por *drop casting*.

Figura 4.13: Imagen AFM metodología molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO y SiO_2 .

En ambas superficies se caracterizan por ser homogéneas al contar con una alta cantidad de láminas de bajo espesor (0,25 a 3 μm) y con pocos grumos, las láminas tienen la particularidad de ser en su mayoría planas al igual que en la superficie de mica por lo que se decide continuar con el estudio de propiedades mecánicas.

4.2.5. Molienda 30 minutos y sonicado 4 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO con aérografo

En la Figura 4.14 se presenta la imagen de la morfología mediante AFM para el COF 2D TpBpy obtenido con una molienda de 30 minutos con un posterior sonicado en etanol por 4 horas depositado sobre vidrio recubierto con ITO con la técnica de *spray coating* a una temperatura de 80°C (Anexo G Figura G.19). Esta metodología se caracteriza por no ser del todo homogénea, tal como se muestra en el Anexo D Figura D.4 se forman grumos de diferentes longitudes presentando un espesor de capa en el rango de 0,5 a 3,75 μm .

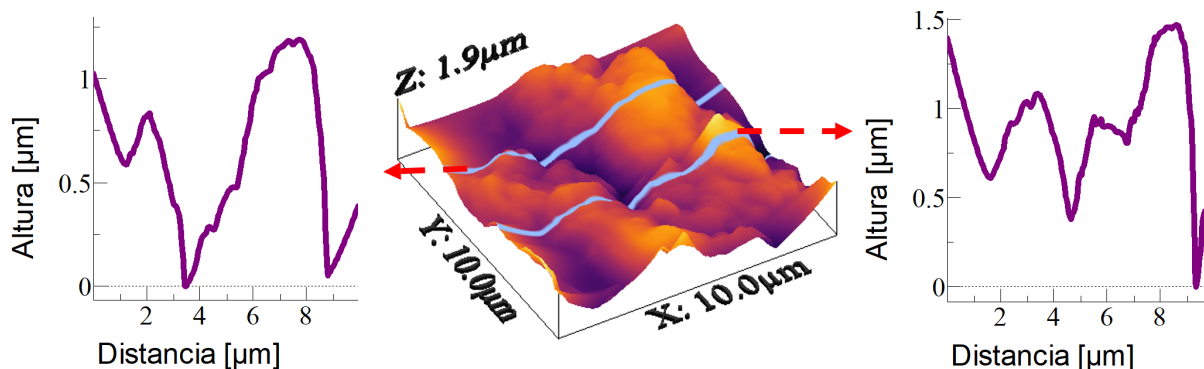


Figura 4.14: Imagen AFM de la topografía en 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 4 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO por *spray coating*.

La metodología que más se asimila para comparar es la señalada en la Sección 4.2.2 de obtención del COF 2D TpBpy mediante molienda por 30 minutos, sonicación por 5 horas en EtOH y depósito con la técnica de *drop casting* sobre mica. Para la técnica de *drop casting* se obtienen láminas de alturas en el rango de 1 a 2,5 μm , mientras que para la técnica de *spray coating* no se forman láminas definidas y el espesor varía de 0,5 a 3,75 μm . Para esta última se atribuye la ausencia de láminas al funcionamiento mismo de la técnica *spray coating* donde se utilizó una concentración mucho mayor (2 mg/mL) en comparación a la técnica de *drop casting* (0,1 mg/mL), aumentando el número de grumos expulsados en la punta del aerógrafo.

Tabla 4.1: Resumen según metodologías de la morfología.

Metodología					Morfología	
Superficie	Solvente	Molienda	Sonicado	Técnica depósito	Altura [μm]	Longitud de lámina [μm]
Mica	IPA	30 min	5 min	<i>drop casting</i>	0,6 a 1,3	10 a 40
Mica	IPA	30 min	5 h	<i>drop casting</i>	0,25 a 4	1,5 a 30
Mica	IPA	60 min	5 h	<i>drop casting</i>	0,1 a 2,5	1 a 12
Mica	EtOH	30 min	5 h	<i>drop casting</i>	1 a 2,5	8 a 15
Mica	EtOH	60 min	5 h	<i>drop casting</i>	1 a 3,25	7 a 20
Mica	MeOH	30 min	5 h	<i>drop casting</i>	0,5 a 2,25	2 a 8
Mica	MeOH	60 min	5 h	<i>drop casting</i>	0,25 a 1,1	1 a 3
Mica	IPA	30 min	2,5 h	<i>drop casting</i>	0,1 a 2,2	2 a 15
Mica	IPA	30 min	10 h	<i>drop casting</i>	0,5 a 1	3 a 14
Mica	EtOH	30 min	2,5 h	<i>drop casting</i>	0,25 a 2,25	4 a 25
Mica	EtOH	30 min	10 h	<i>drop casting</i>	0,3 a 2,75	1,5 a 12
Vidrio recubierto con ITO	EtOH	30 min	5 h	<i>drop casting</i>	0,25 a 3	2 a 80
SiO ₂	EtOH	30 min	5 h	<i>drop casting</i>	0,3 a 2,25	1 a 20
Vidrio recubierto con ITO	EtOH	30 min	4 h	<i>spray coating</i>	0,5 a 3,75	

4.3. Estudio propiedades mecánicas

Luego del estudio morfológico se realiza un estudio de propiedades mecánicas mediante AFM, donde es posible obtener la adhesión, fuerza y el módulo de Young, para este último se utilizó el modelo de *Hertz-Punch*. A continuación, se presentan las metodologías seleccionadas con las imágenes y en el Anexo H se pueden encontrar imágenes adicionales.

4.3.1. Molienda 30 y 60 minutos y sonicado 5 horas en IPA y EtOH sobre mica

En las Figuras 4.15 y 4.16 se presentan las imágenes de propiedades mecánicas junto con las curvas de fuerza en función del desplazamiento para el COF 2D TpBpy, obtenido mediante una molienda de 30 y 60 minutos con un posterior sonicado en isopropanol por 5 horas depositado sobre mica con la técnica de *drop casting* a temperatura ambiente (Anexo F Figuras F.1 y F.2).

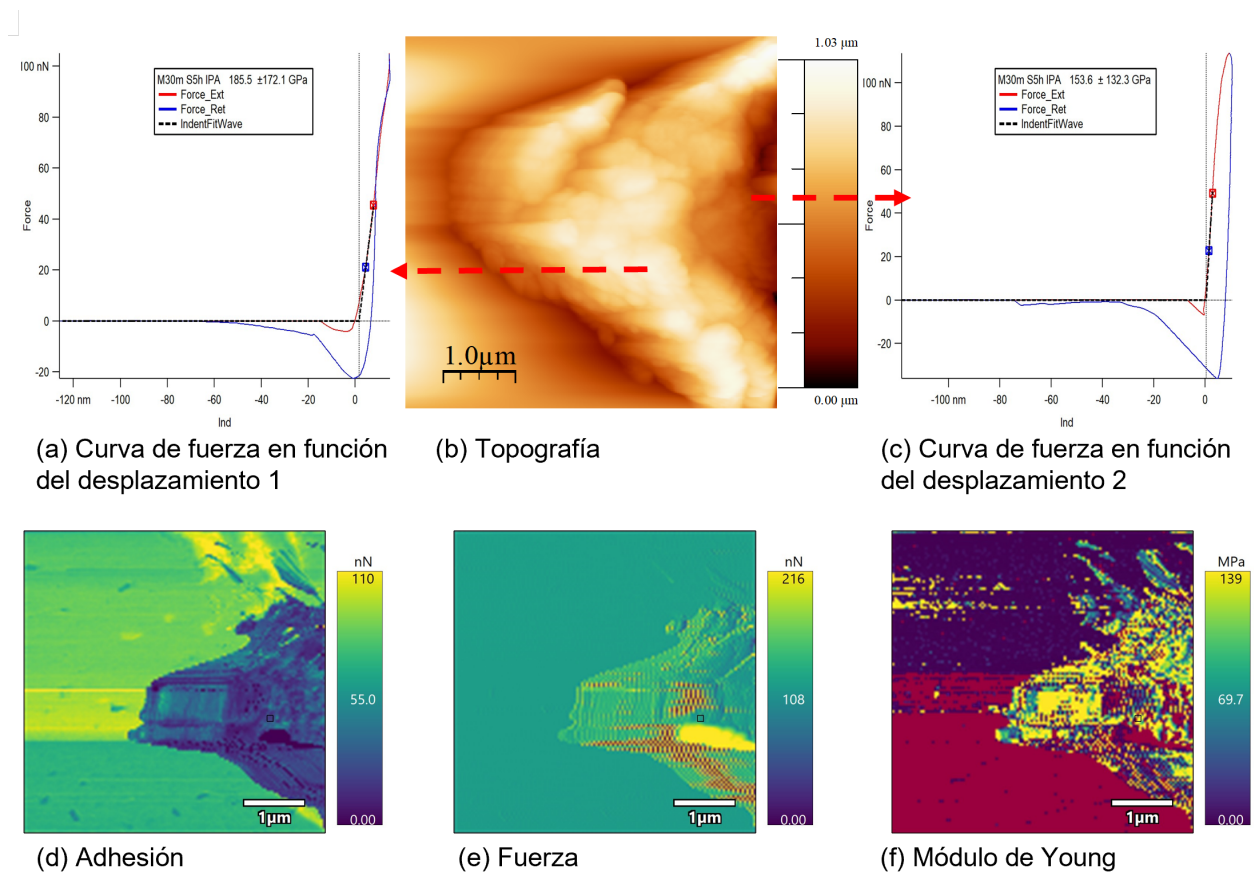


Figura 4.15: Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TpBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en IPA sobre mica por *drop casting*.

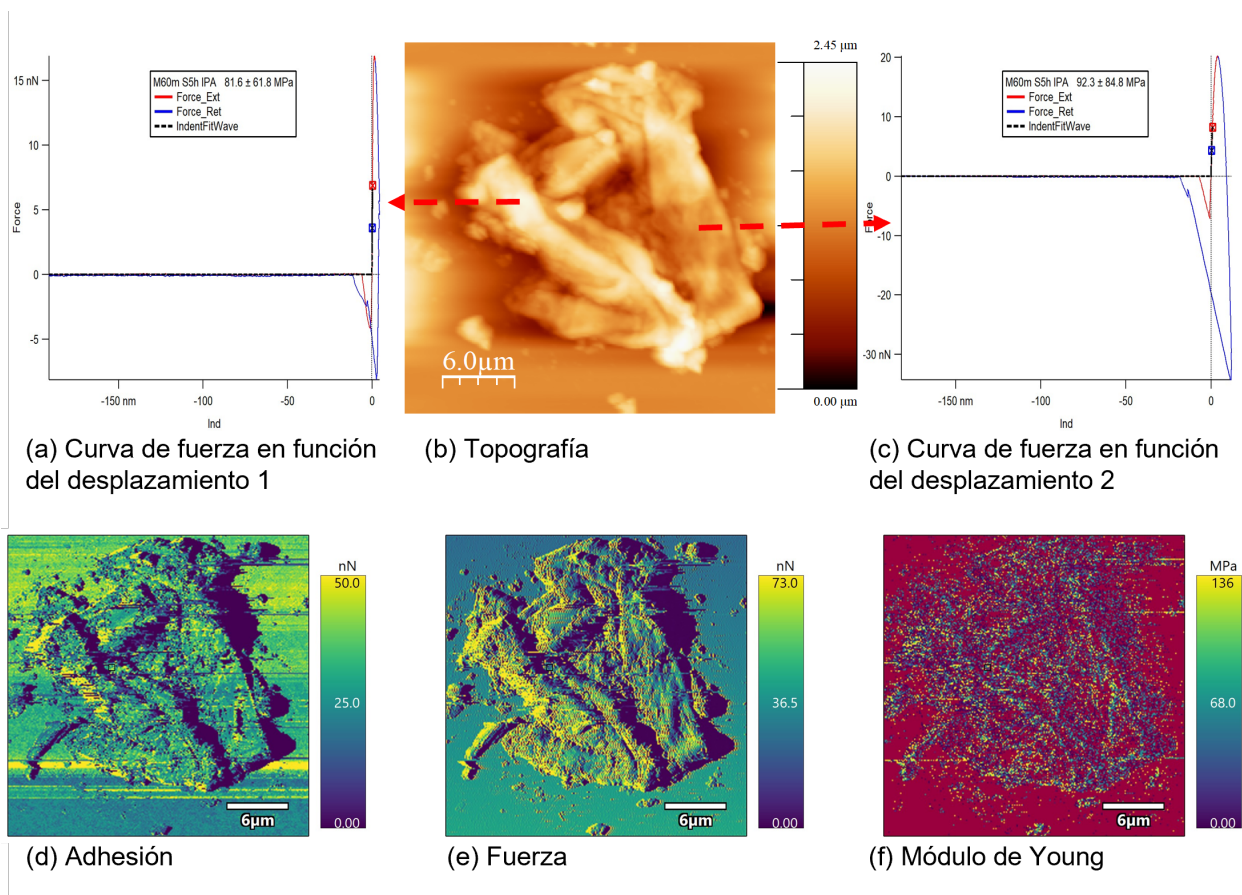


Figura 4.16: Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TpBpy metodología molienda 60 minutos y sonicado 5 horas en IPA sobre mica por *drop casting*.

Tal como se mostro en la sección anterior, para la muestra con molienda de 30 minutos la altura de lámina es de 0,25 a 4 μm y durante el estudio de propiedades mecánicas se encontró que la adhesión esta en el rango de 17,7 a 49,3 nN, la fuerza de 114,3 a 207,9 nN y el módulo de Young de 65 a 325,9 MPa. Mientras que para la molienda de 60 minutos la altura de lámina es de 0,1 a 2,5 μm y durante el estudio de propiedades mecánicas se encontró que la adhesión esta en el rango de 25,1 a 38,1 nN, la fuerza de 23,1 a 59,6 nN y el módulo de Young de 41,1 a 92,3 MPa.

Para esta metodología la muestra con molienda de 30 minutos la altura, adhesión, fuerza y módulo de Young promedian 301 nm, 34 nN, 130 nN y 104 MPa, respectivamente; análogamente para la molienda de 60 minutos la altura, adhesión, fuerza y módulo de Young promedian 493 nm, 33 nN, 80 nN y 89 MPa, respectivamente. En conclusión, a mayor espesor de lámina se tuvo menor adhesión, fuerza y módulo de Young; para la adhesión lo anterior es acorde y puede explicarse según lo reportado en literatura para el grafeno, donde se determinó que la adhesión se reduce considerablemente de monocapa a multicapa debido a la predominancia de las interacciones de Van der Waals entre el grafeno y la superficie, mientras que en la multicapa predominan las fuerzas de interacción entre las capas de grafeno [96]. Caso contrario es lo obtenido para la fuerza y el módulo de Young, según lo reportado la fuerza y el módulo de Young aumentan en la multicapa.

pa [96, 97], esta diferencia en los resultados se puede atribuir a la presencia de grumos en la superficie del COF que provocan la superposición de fuerzas y la deformación del material en una dirección distinta a la paralela a la superficie de mica.

En las Figuras 4.17 y 4.18 se presentan las imágenes de propiedades mecánicas junto con las curvas de fuerza en función del desplazamiento para el COF 2D TpBpy, obtenido mediante una molienda de 30 y 60 minutos con un posterior sonicado en etanol por 5 horas depositado sobre mica con la técnica de *drop casting* a temperatura ambiente (Anexo F Figuras F.3 y F.4).

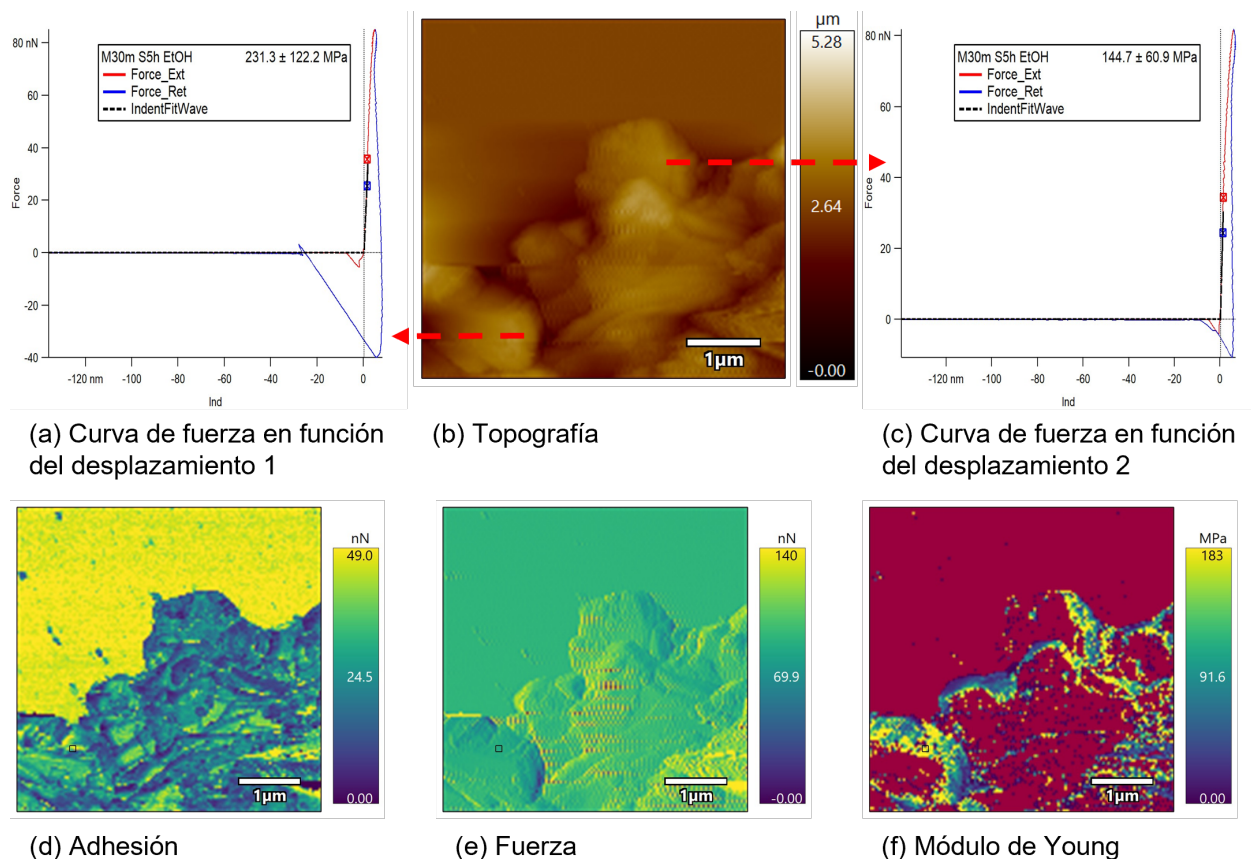


Figura 4.17: Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TpBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre mica por *drop casting*.

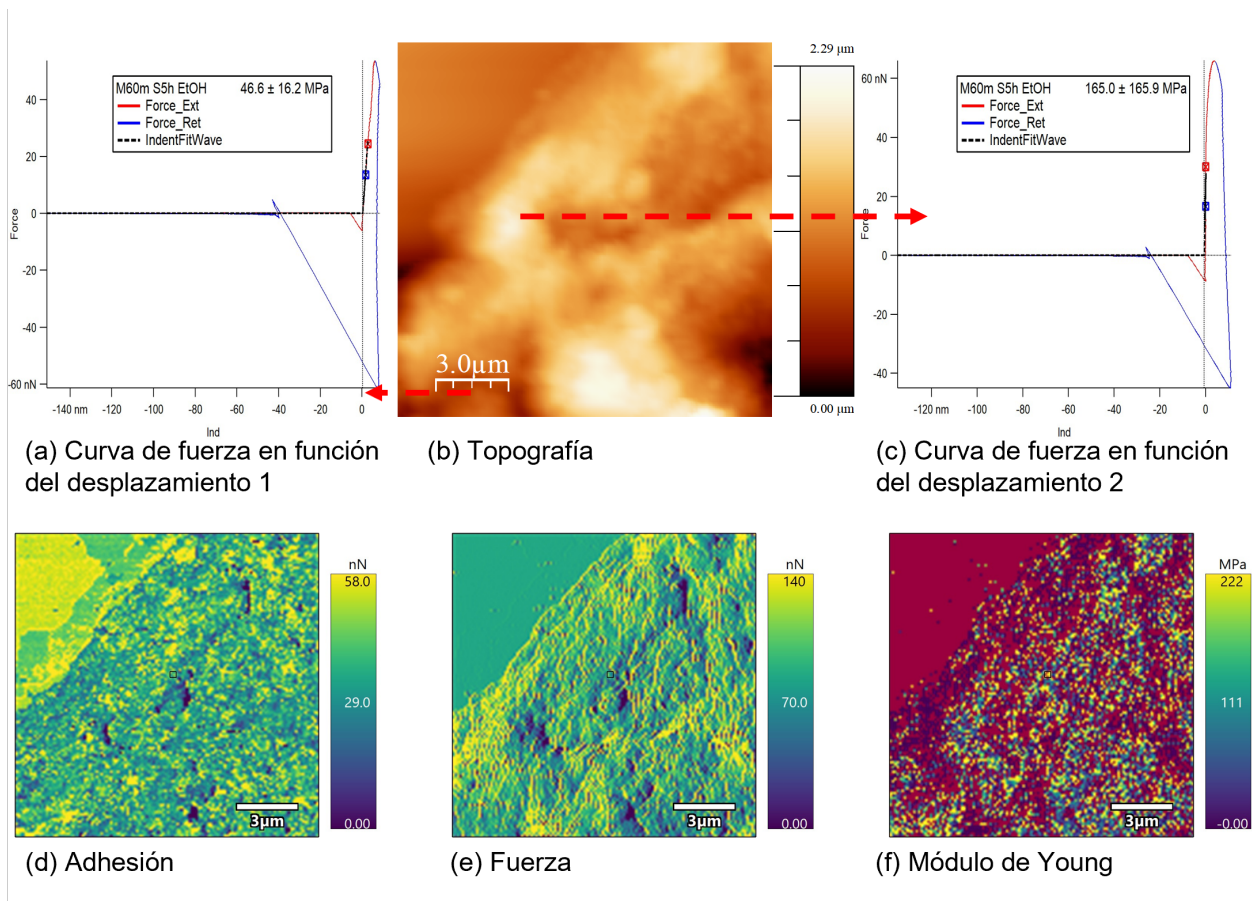


Figura 4.18: Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TpBpy metodología molienda 60 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre mica por *drop casting*.

Tal como se mostro en la sección anterior, para la muestra con molienda de 30 minutos la altura de lámina es de 1 a 2,5 μm y durante el estudio de propiedades mecánicas se encontró que la adhesión esta en el rango de 11,1 a 33 nN, la fuerza de 79,9 a 113,3 nN y el módulo de Young de 36,9 a 145,7 MPa. Mientras que para la molienda de 60 minutos la altura de lámina es de 1 a 3,25 μm y durante el estudio de propiedades mecánicas se encontró que la adhesión esta en el rango de 10,1 a 45 nN, la fuerza de 42,6 a 133,6 nN y el módulo de Young de 25,5 a 256,1 MPa.

Para esta metodología la muestra con molienda de 30 minutos la altura, adhesión, fuerza y módulo de Young promedian 510 nm, 19 nN, 92 nN y 75 MPa, respectivamente; análogamente para la molienda de 60 minutos la altura, adhesión, fuerza y módulo de Young promedian 503 nm, 37 nN, 91 nN y 127 MPa, respectivamente. En conclusión, a mayor espesor de lámina se tuvo mayor fuerza y módulo de Young y menor adhesión; lo anterior es acorde y puede explicarse según lo reportado en literatura para el grafeno, donde se determinó que el adhesión se reduce y la fuerza y módulo de Young aumentan considerablemente de monocapa a multicapa debido a la predominancia de las interacciones de Van der Waals entre el grafeno y la superficie, mientras que en la multicapa predominan las fuerzas de interacción entre las capas de grafeno [96, 97], en esta metodología las capas son lo suficientemente planas por lo que las fuerzas de interacción

entre capas se superponen en la dirección perpendicular a la superficie y provocan la correcta la deformación del material en la dirección paralela a la superficie.

Finalmente, si se compara entre los dos solventes a un mismo tiempo de molienda, a los 30 minutos se tiene que en IPA existe un menor promedio de lámina, adhesión, fuerza y módulo de Young; mientras que a los 60 minutos en EtOH existe un menor promedio de lámina, adhesión, fuerza y módulo de Young.

4.3.2. Molienda 30 minutos y sonicado 2,5 y 10 horas en IPA y EtOH sobre mica

En las Figuras 4.19 y 4.20 se presentan las imágenes de propiedades mecánicas junto con las curvas de fuerza en función del desplazamiento para el COF 2D TpBpy, obtenido mediante una molienda de 30 minutos y sonicado en isopropanol por 2,5 y 10 horas depositado sobre mica con la técnica de *drop casting* a temperatura ambiente (Anexo F Figuras F.5 y F.6).

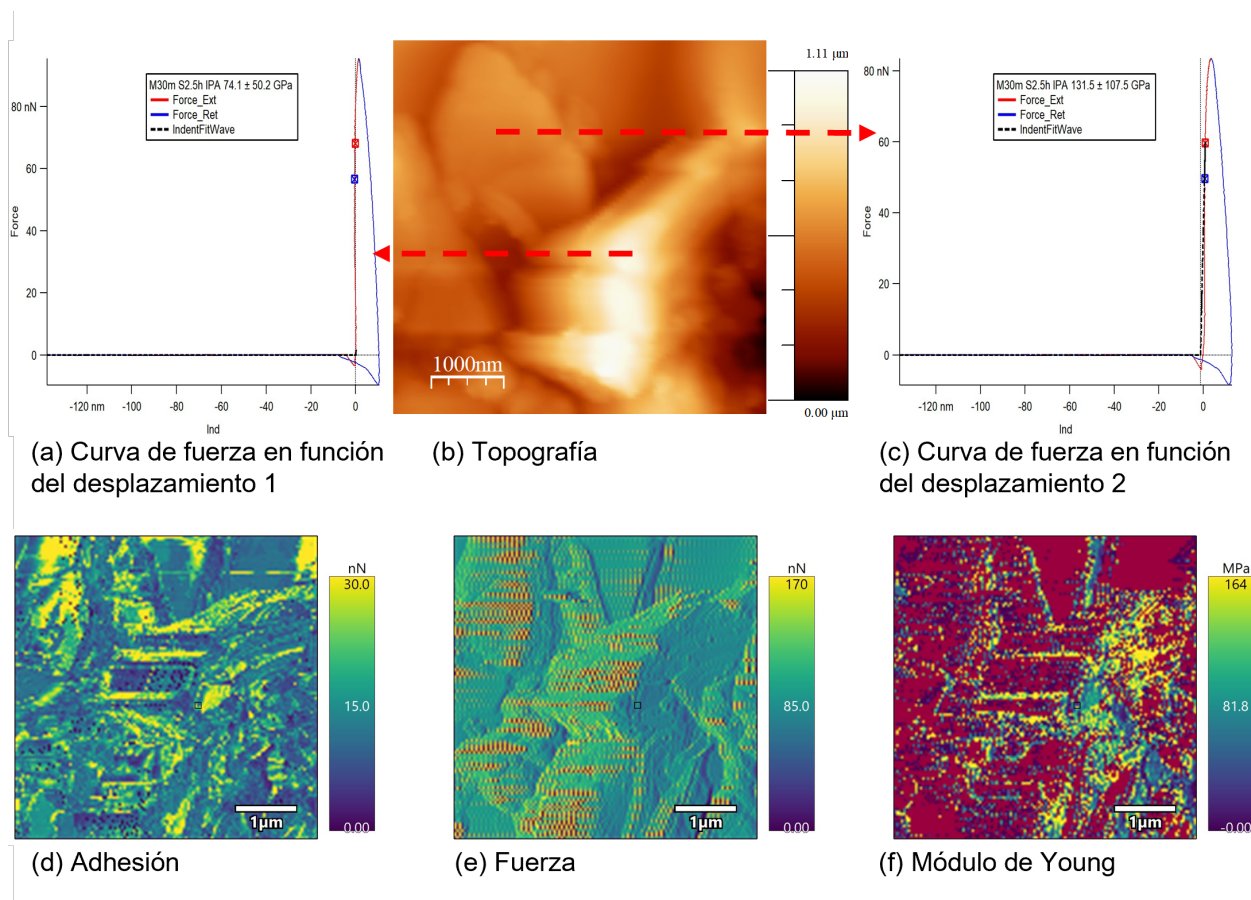


Figura 4.19: Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TpBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 2,5 horas en IPA sobre mica por *drop casting*.

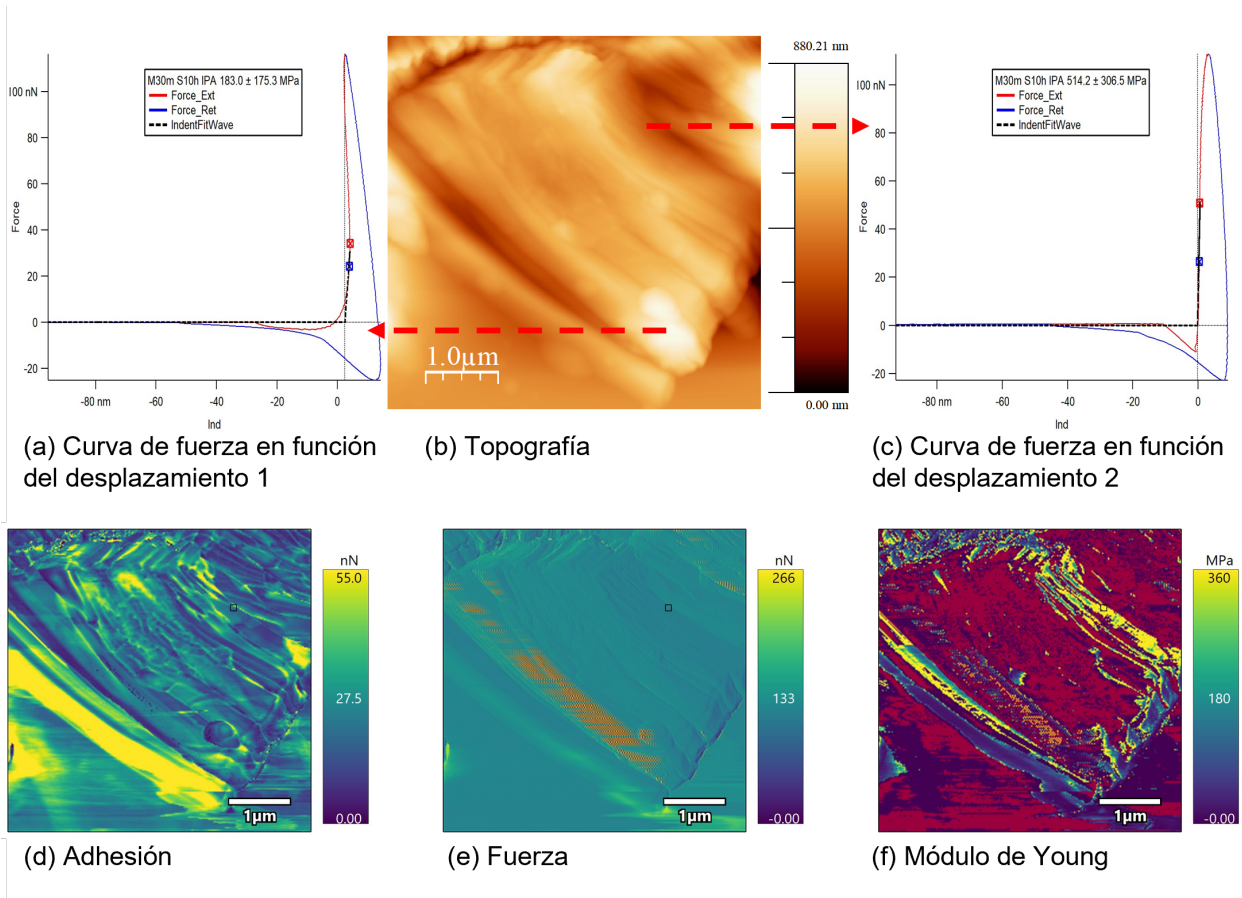


Figura 4.20: Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TpBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 10 horas en IPA sobre mica por *drop casting*.

Tal como se mostro en la sección anterior, para la muestra con sonicada 2,5 horas la altura de lámina es de 0,1 a 2,2 μm y durante el estudio de propiedades mecánicas se encontró que la adhesión esta en el rango de 9,9 a 35 nN, la fuerza de 60,6 a 132,8 nN y el módulo de Young de 48,4 a 192,2 MPa. Mientras que para la sonicada 10 horas la altura de lámina es de 0,5 a 1 μm y durante el estudio de propiedades mecánicas se encontró que la adhesión esta en el rango de 15,6 a 42 nN, la fuerza de 112,4 a 128,3 nN y el módulo de Young de 115,5 a 520,4 MPa.

Para esta metodología la muestra con sonicación de 2,5 horas la altura, adhesión, fuerza y módulo de Young promedian 245 nm, 24 nN, 83 nN y 98 MPa, respectivamente; análogamente para la sonicación de 10 horas la altura, adhesión, fuerza y módulo de Young promedian 259 nm, 23 nN, 123 nN y 203 MPa, respectivamente. En conclusión, a mayor espesor de lámina se tuvo mayor adhesión y módulo de Young y menor fuerza; para el módulo de Young lo anterior es acorde y puede explicarse según lo reportado en literatura para el grafeno, donde se determinó que el módulo de Young aumenta drásticamente de monocapa a multicapa debido a la predominancia de las interacciones de Van der Waals entre el grafeno y la superficie, mientras que en la multicapa predominan las fuerzas de interacción entre las capas de grafeno [96], además de que esta metodología las capas son lo suficientemente planas por lo que las fuerzas de interacción entre

capas se superponen en la dirección perpendicular a la superficie y provocan la correcta la deformación del material en la dirección paralela a la superficie. Caso contrario es la adhesión y la fuerza, según lo reportado la adhesión disminuyen y la fuerza aumentan en la multicapa [96, 97], esta diferencia en los resultados se puede atribuir a la presencia de grumos del COF provocando la superposición de fuerzas en una dirección distinta a la paralela a la superficie de mica, además de que la baja longitud de láminas provoca disminución de las fuerzas de interacción entre el COF y la superficie.

En las Figuras 4.21 y 4.22 se presentan las imágenes de propiedades mecánicas junto con las curvas de fuerza en función del desplazamiento para el COF 2D TpBpy, obtenido mediante una molienda de 30 minutos y sonicado en etanol por 2,5 y 10 horas depositado sobre mica con la técnica de *drop casting* a temperatura ambiente (Anexo F Figuras F.7 y F.8).

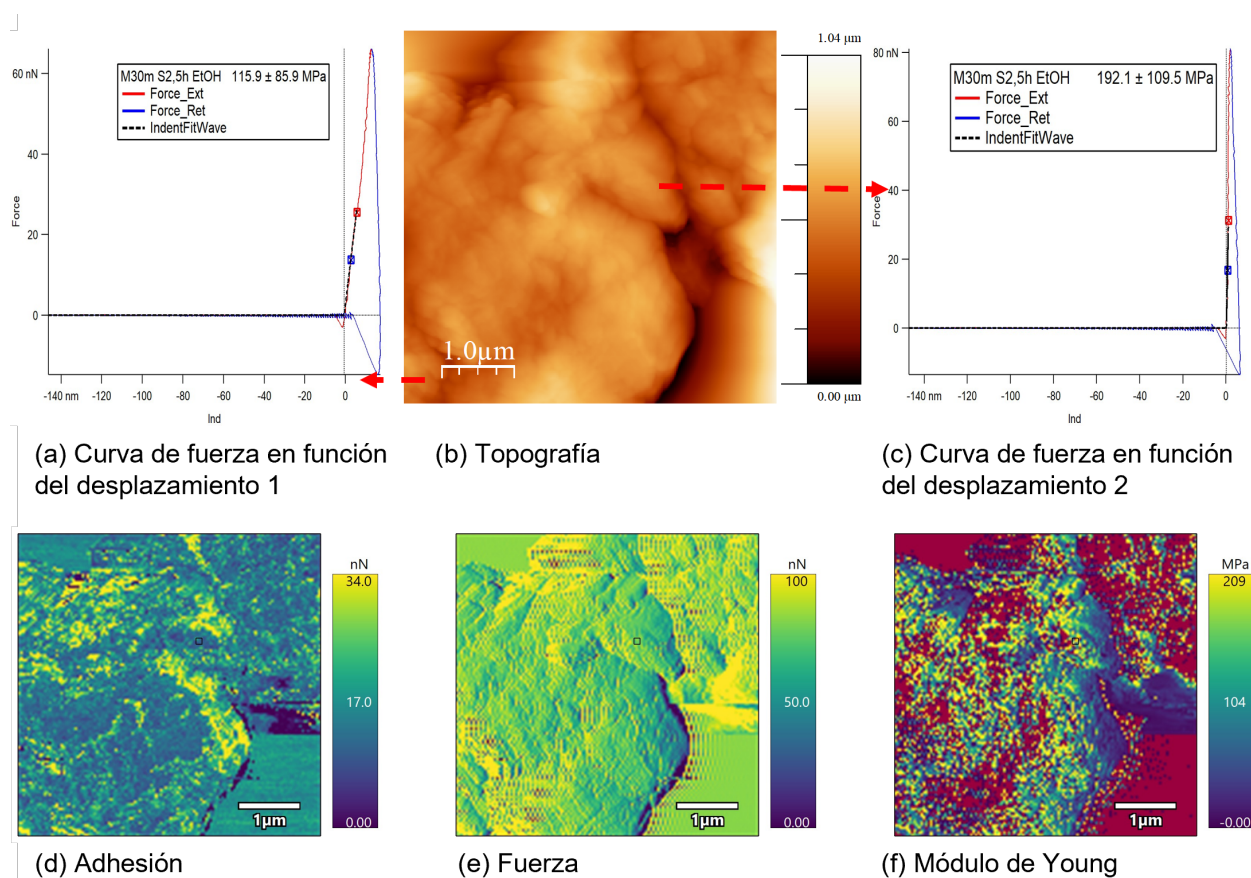


Figura 4.21: Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TpBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 2,5 horas en EtOH sobre mica por *drop casting*.

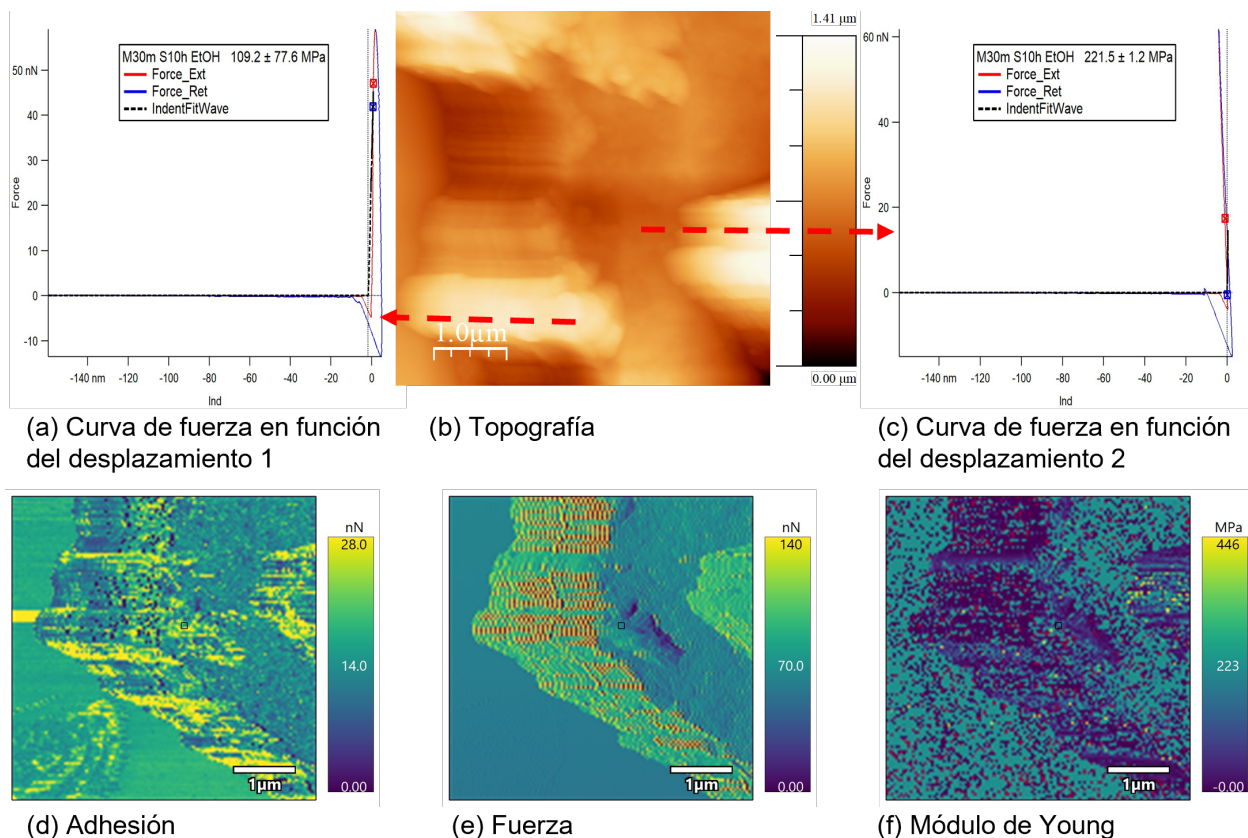


Figura 4.22: Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TpBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 10 horas en EtOH sobre mica por *drop casting*.

Tal como se mostro en la sección anterior, para la muestra con sonicada 10 horas la altura de lámina es de 0,25 a 2,25 μm y durante el estudio de propiedades mecánicas se encontró que la adhesión esta en el rango de 10,1 a 63 nN, la fuerza de 42,6 a 133,6 nN y el módulo de Young de 24,1 a 265,1 MPa. Mientras que para la sonicada 10 horas la altura de lámina es de 0,3 a 2,75 μm y durante el estudio de propiedades mecánicas se encontró que la adhesión esta en el rango de 12,9 a 32,6 nN, la fuerza de 35 a 354,5 nN y el módulo de Young de 2,2 a 273,7 MPa.

Para esta metodología la muestra con sonicación de 2,5 horas la altura, adhesión, fuerza y módulo de Young promedian 171 nm, 28 nN, 76 nN y 105 MPa, respectivamente; análogamente para la sonicación de 10 horas la altura, adhesión, fuerza y módulo de Young promedian 300 nm, 20 nN, 99 nN y 117 MPa, respectivamente. En conclusión, a mayor espesor de lámina se tuvo mayor fuerza y módulo de Young y menor adhesión; para el módulo de Young lo anterior es acorde y puede explicarse según lo reportado en literatura para el grafeno, donde se determinó que el módulo de Young aumenta drásticamente de monocapa a multicapa debido a la predominancia de las interacciones de Van der Waals entre el grafeno y la superficie, mientras que en la multicapa predominan las fuerzas de interacción entre las capas de grafeno [96], además de que esta metodología las capas son lo suficientemente planas por lo que las fuerzas de interacción entre capas se superponen en la dirección perpendicular a la superficie y provocan la correcta deformación del material en la dirección paralela a la superficie. Caso contrario es la

adhesión y la fuerza, según lo reportado la adhesión disminuyen y la fuerza aumentan en la multicapa [96, 97], esta diferencia en los resultados se puede atribuir a la presencia de grumos del COF provocando la superposición de fuerzas en una dirección distinta a la paralela a la superficie de mica, además de que la baja longitud de láminas provoca disminución de las fuerzas de interacción entre el COF y la superficie.

Finalmente, si se compara entre los dos solventes a un mismo tiempo de sonicación, a las 2,5 horas se tiene que en EtOH existe un menor promedio de lámina y fuerza y mayor adhesión y módulo de Young; mientras que a las 10 horas el EtOH tiene un mayor promedio de lámina y menor adhesión, fuerza y módulo de Young.

4.3.3. Molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO y SiO₂

En las Figuras 4.23 y 4.24 se presentan las imágenes de propiedades mecánicas junto con las curvas de fuerza en función del desplazamiento para el COF 2D TpBpy, obtenido mediante una molienda de 30 minutos y sonicado en etanol por 5 depositado sobre mica con la técnica de *drop casting* a temperatura ambiente (Anexo F Figuras F.9 y F.10).

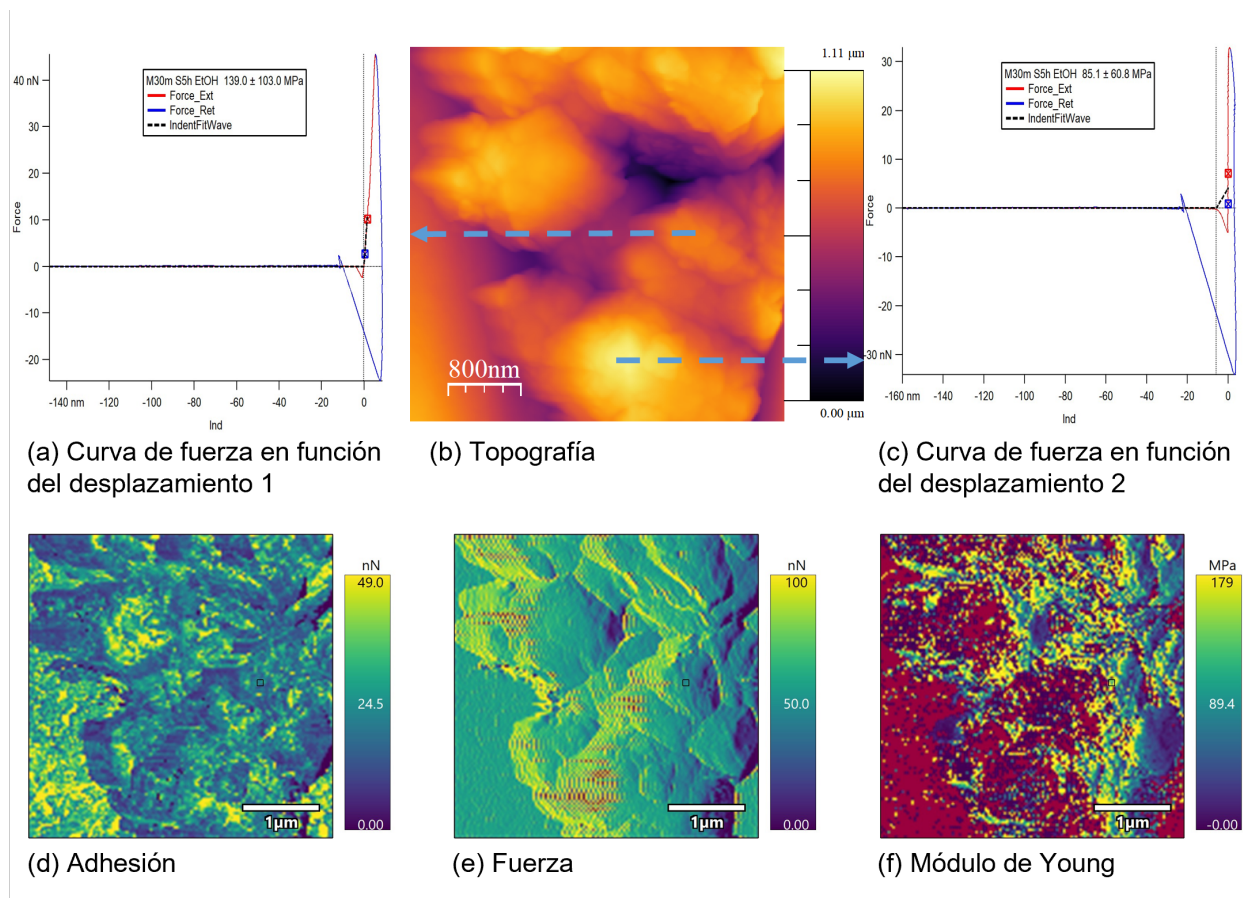


Figura 4.23: Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TpBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO por *drop casting*.

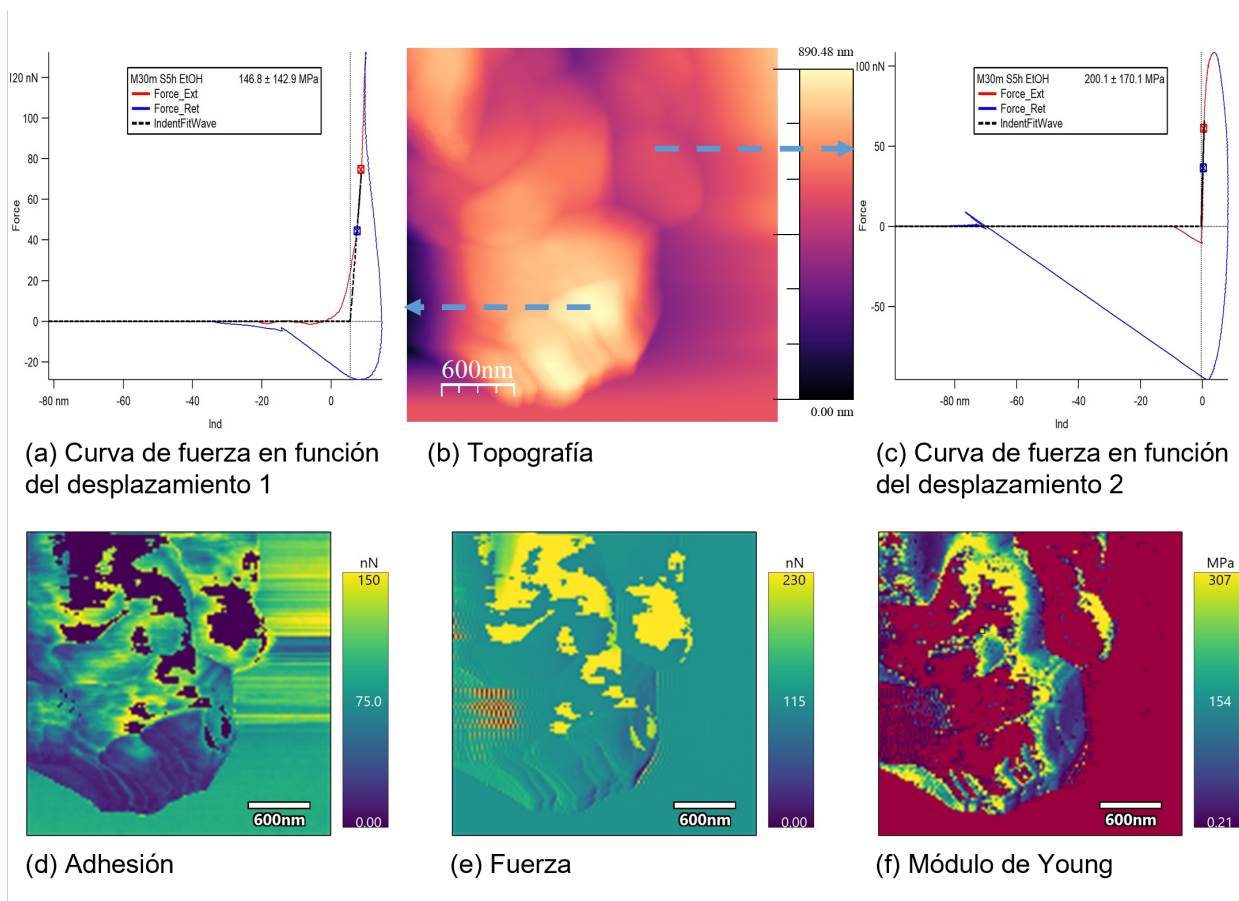


Figura 4.24: Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TpBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre SiO₂ por *drop casting*.

Tal como se mostro en la sección anterior, para la muestra depositada en vidrio recubierto con ITO la altura de lámina es de 0,25 a 3 μm y durante el estudio de propiedades mecánicas se encontró que la adhesión esta en el rango de 11,5 a 68,9 nN, la fuerza de 16,5 a 162,5 nN y el módulo de Young de 21,1 a 240,6 MPa. Mientras que para la depositada en SiO₂ la altura de lámina es de 0,3 a 2,25 μm y durante el estudio de propiedades mecánicas se encontró que la adhesión esta en el rango de 2,3 a 102 nN, la fuerza de 80,8 a 223,6 nN y el módulo de Young de 44,6 a 475,9 MPa.

Para esta metodología la muestra sobre vidrio recubierto con ITO la altura, adhesión, fuerza y módulo de Young promedian 317 nm, 28 nN, 99 nN y 110 MPa, respectivamente; análogamente sobre SiO₂ la altura, adhesión, fuerza y módulo de Young promedian 439 nm, 53 nN, 122 nN y 122 MPa, respectivamente. En conclusión, para el SiO₂ se tuvo mayor espesor de lámina, fuerza, adhesión y módulo de Young; si bien se esperaba que los valores fueran independiente de las superficies debido al hecho de que las propiedades mecánicas son intrínsecas del material, son aceptables las diferencias existentes ya que los valores se encuentran en el mismo rango y pueden atribuirse a la naturaleza misma de las superficies, donde el SiO₂ se caracteriza por mejorar la estabilidad de los materiales a través la interacción hidrofóbica o el enlace covalente [86].

4.3.4. Molienda 30 minutos y sonicado 4 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO

En la Figura 4.25 se presenta las imágenes de propiedades mecánicas junto con las curvas de fuerza en función del desplazamiento para el COF 2D TpBpy obtenido mediante una molienda de 30 minutos y sonicado en etanol por 4 horas depositado sobre mica con la técnica de *spray coating* con temperatura de 80°C (Anexo F Figura F.11).

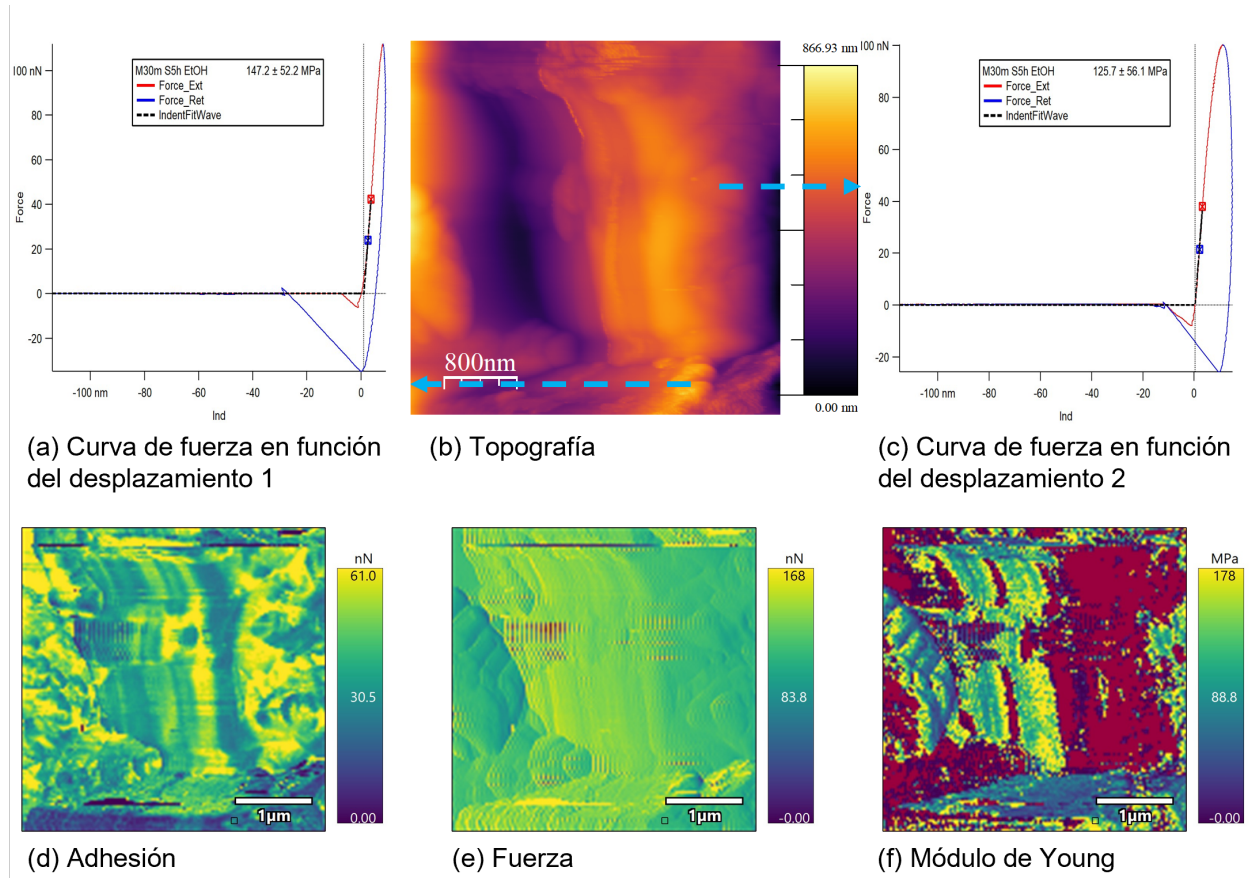


Figura 4.25: Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TpBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 4 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO por *spray coating*.

Tal como se mostro en la sección anterior, para la muestra la altura de 0,5 a 3,75 μm y durante el estudio de propiedades mecánicas se encontró que la adhesión esta en el rango de 3,2 a 85,6 nN, la fuerza de 77,7 a 206,8 nN y el módulo de Young de 4,5 a 363,2 MPa.

Tabla 4.2: Resumen según metodologías de las propiedades mecánicas.

Metodología					Propiedades mecánicas		
Superficie	Solvente	Molienda	Sonicado	Técnica depósito	Adhesión [nN]	Fuerza [nN]	Módulo de Young [MPa]
Mica	IPA	30 min	5 h	<i>drop casting</i>	17,7 a 49,3	114,3 a 207,9	65 a 325,9
Mica	IPA	60 min	5 h	<i>drop casting</i>	25,1 a 38,1	23,1 a 59,6	41,1 a 92,3
Mica	EtOH	30 min	5 h	<i>drop casting</i>	11,1 a 33	79,7 a 113,3	36,9 a 145,7
Mica	EtOH	60 min	5 h	<i>drop casting</i>	10,1 a 45	42,6 a 133,6	25,5 a 265,1
Mica	IPA	30 min	2,5 h	<i>drop casting</i>	9,9 a 35	60,6 a 132,8	48,4 a 192,2
Mica	IPA	30 min	10 h	<i>drop casting</i>	15,6 a 42	112,4 a 128,3	115,5 a 520,4
Mica	EtOH	30 min	2,5 h	<i>drop casting</i>	10,1 a 63	42,6 a 133,6	24,1 a 265,1
Mica	EtOH	30 min	10 h	<i>drop casting</i>	12,9 a 32,6	35 a 354,5	2,2 a 273,7
Vidrio recubierto con ITO	EtOH	30 min	5 h	<i>drop casting</i>	11,5 a 68,9	16,5 a 162,5	21,1 a 240,6
SiO ₂	EtOH	30 min	5 h	<i>drop casting</i>	2,3 a 102	80,8 a 223,6	44,6 a 475,9
Vidrio recubierto con ITO	EtOH	30 min	4 h	<i>spray coating</i>	3,2 a 85,6	77,8 a 206,8	4,5 a 363,2

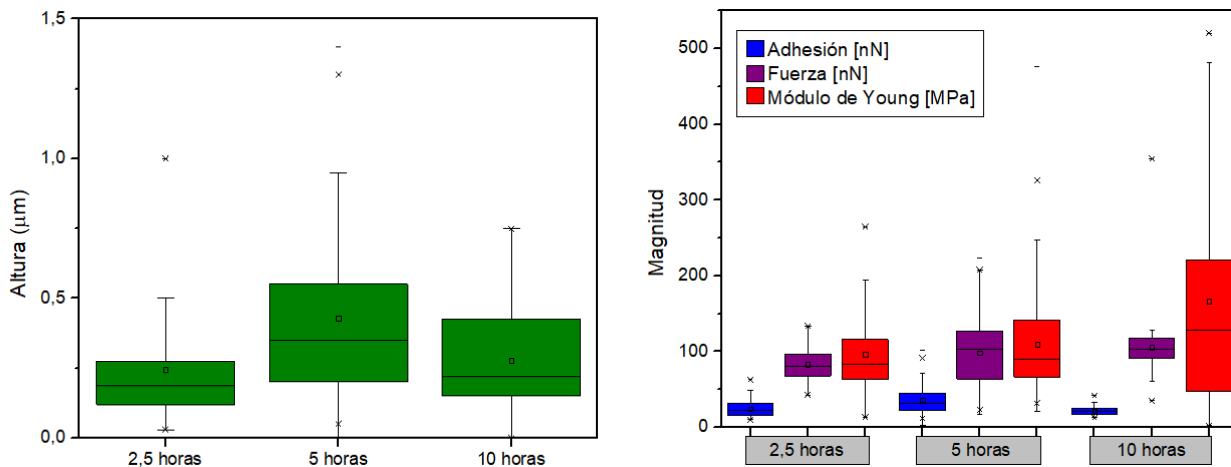
4.4. Resumen resultados de morfología y propiedades mecánicas

En las Tablas 4.1 y 4.2 se presentan los resúmenes según las metodologías para la morfología y propiedades mecánicas. De forma general para el mismo COF 2D TpBpy se obtienen alturas de lámina de 0,1 a 4 μm y dimensiones laterales de 1 a 80 μm , en cuanto a sus propiedades mecánicas se obtiene una adhesión en el rango de 2,3 a 102 nN, fuerza de 16,5 a 354,5 nN y módulo de Young de 2,2 a 475,9 MPa. En particular, para el módulo de Young es posible decir que se encuentra en el mismo orden que los reportados para otros COFs 2D (~ 10 MPa y 267 GPa [4, 61–67]), incluso para esta investigación la elasticidad es comparable con las obtenidas para el COF 2D TAPB-PDA, también de bases de Schiff, para el cual se reportó un módulo de Young en el rango de 4 a 24 GPa [60]. Además, al comparar con materiales 2D presentados en la Tabla 1.1 se aprecia que los valores de módulo de Young para el COF TpBpy se encuentran 3 ordenes por debajo de los valores reportados, siendo este COF un material mucho más elástico que el grafeno, BP, h-BN, MoS₂, Ti₃C₂O₂ y Ti₃C₂T_x.

En la Figura 4.26.a se encuentran el gráfico de la altura de lámina en función del tiempo de sonicación, de ella se observa que el promedio de altura de las láminas crece entre las 2,5 y 5 horas, decayendo a las 10 horas, lo anterior no necesariamente indica que las mejores láminas encontradas son las de 2,5 horas, pues la calidad de las láminas también depende de las características morfológicas como que tan plana o rugosa es su superficie, en específico se encontraron láminas más planas y de mayor longitud a las 5 horas.

En la Figura 4.26.b se encuentra la gráfica de adhesión, fuerza y módulo de Young en función del tiempo de sonicación. Las láminas que presentan mayor adhesión son las sonicadas por 5 horas, acorde con que son láminas bajas con predominancia de las interacciones de Van der Waals entre la superficie y el COF [96]. En cuanto a la fuerza de manera gráfica las sonicadas por 10 horas es más fuerte que las sonicadas por 5 horas, en parte se puede explicar por presentar superficies mucho más planas y por tanto

una mejor superposición de fuerzas en la dirección perpendicular a la superficie [97]. Finalmente para el módulo de Young las láminas más rígidas son las sonicadas por 10 horas (espesor de 0,5 a 2,75 μm) y las más elásticas las sonicada por 2,5 horas (espesor de 0,1 a 2,25 μm), este último fenómeno es esperable debido a la menor altura de láminas, donde en las capas de bajo espesor se ven beneficiadas por la mayor interacción de Van der Waals entre la superficie y el COF y la correcta deformación del material en la dirección paralela a la superficie.

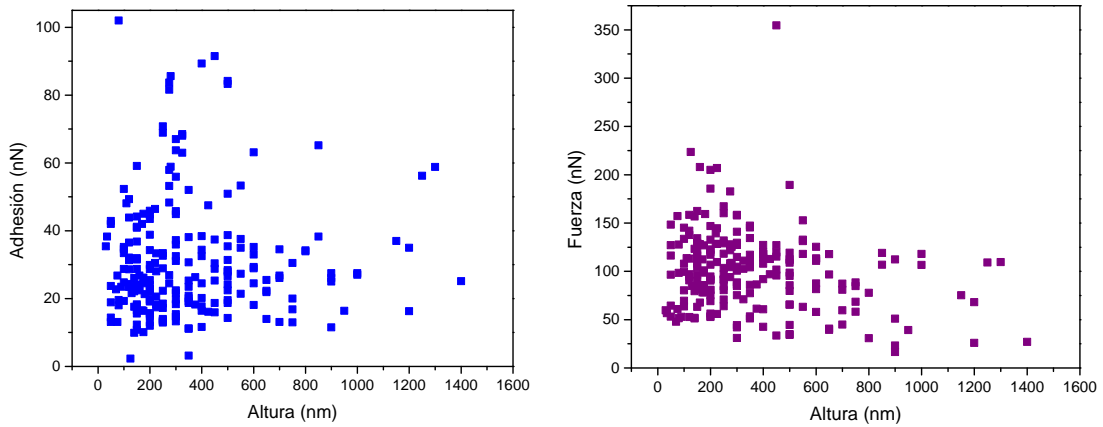


(a) Gráfico altura en función del tiempo de sonicado.

(b) Gráfico de propiedades mecánicas en función del tiempo de sonicado.

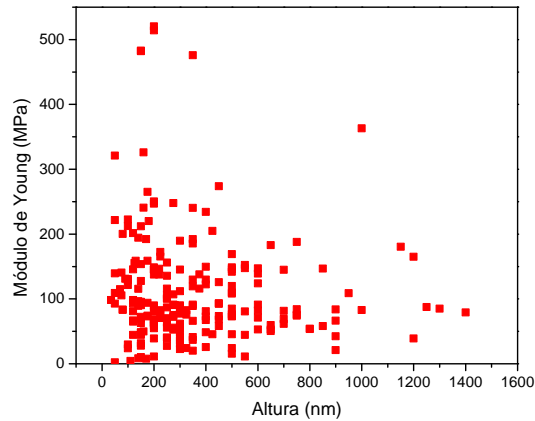
Figura 4.26: Gráficos conjunto de datos para el COF 2D TpBpy por técnica *Drop-casting*.

En la Figura 4.27 se encuentran los gráficos de la adhesión, fuerza y módulo de Young en función de la altura de las láminas, de ellos se observa que si bien estas propiedades no dependen directamente de la altura de la lámina, sí existe una clara concentración de los datos, más precisamente los datos poseen una distribución positiva débil. Se concluye que a menor espesor de lámina (0,25 a 0,6 μm) menores son la adhesión (10 a 40 nN), fuerza (50 a 150 nN) y módulo de Young (5 a 150 MPa). La distribución positiva débil de los datos se explica según lo reportado en una investigación para otros tipos de COFs [4, 60–67] en donde se dedujo que las grandes variaciones de propiedades mecánicas, específicamente del módulo de Young, pueden atribuirse a la presencia de defectos estructurales.



(a) Adhesión en función de la altura.

(b) Fuerza en función de la altura.

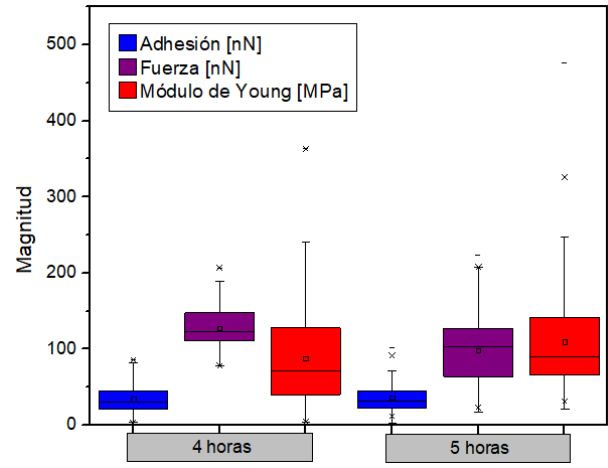
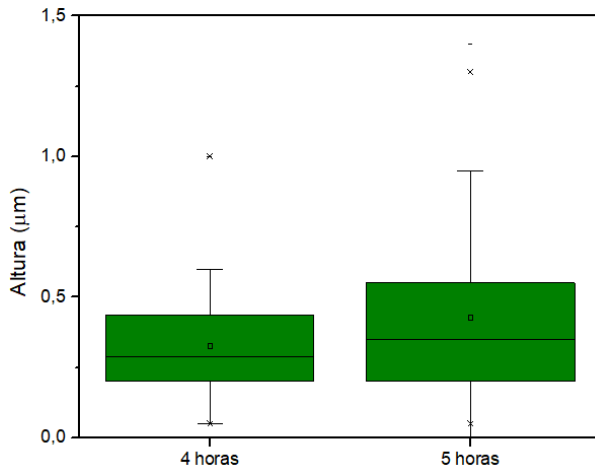


(c) Módulo de Young en función de la altura.

Figura 4.27: Gráficos distribución propiedades mecánicas en función de la altura de lámina.

En la Figura 4.28.a se encuentran el gráfico de la altura de lámina en función de la técnica de depósito utilizada, es decir, *drop-casting* y *spray coating*, cabe mencionar que éstas son las dos metodologías más similares en términos de preparación de la muestra. En este gráfico se observa que con la técnica de *drop-casting* se obtuvieron menores espesores, esto se explica en parte por el menor grado de dispersión que presentó la técnica de *spray coating*. Para esta última se atribuye la ausencia de láminas al funcionamiento mismo de la técnica *spray coating* donde se utilizó una concentración mucho mayor (2 mg/mL) en comparación a la técnica de *drop casting* (0,1 mg/mL), aumentando el número de grumos expulsados en la punta del aerógrafo y generando un menor grado de delaminación.

En la Figura 4.28.b se encuentra la gráfica de adhesión, fuerza y módulo de Young en función de la técnica de depósito utilizada. La muestra que presenta mayor adhesión y módulo de Young es la depositada por *drop-casting*, mientras que la que presenta mayor fuerza es la depositada por *spray coating*.



(a) Gráfico altura en función del tiempo de sonicado.

(b) Gráfico de propiedades mecánicas en función del tiempo de sonicado.

Figura 4.28: Gráficos conjunto de datos para el COF 2D TpBpy comparación técnicas *drop-casting* y *spray coating*.

En la Figura 4.29 se encuentran los gráficos de la adhesión, fuerza y módulo de Young en función de la superficie en que se depositó, todo para la misma metodología de molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en etanol. Si bien se esperaba que los valores fueran independientes de las superficies debido al hecho de que las propiedades mecánicas son intrínsecas del material, son aceptables las diferencias existentes ya que los valores se encuentran en el mismo rango y pueden atribuirse a la naturaleza misma de las superficies. Por un lado, el SiO₂ se caracteriza por mejorar la estabilidad de los materiales a través la interacción hidrofóbica o el enlace covalente [86], en este caso generando que el COF 2D TpBpy presente sobre su superficie mayor adhesión, fuerza y rigidez. Por otro lado, la mica se caracteriza por ser lisa con mínima rugosidad [87], generando que el COF 2D TpBpy presente sobre su superficie una menor adhesión y mayor elasticidad debido a la baja interacción superficie-depósito, en comparación con el vidrio recubierto con ITO donde el COF 2D TpBpy presento una mayor fuerza, explicada por la alta rugosidad e interacción entre el COF y el recubrimiento (Anexo E Figura E.1).

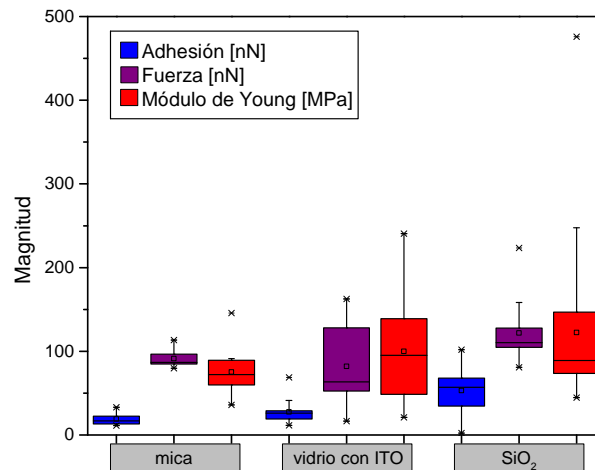


Figura 4.29: Gráfico propiedades mecánicas en función del tipo de superficie.

Capítulo 5

Conclusiones

El presente trabajo tuvo como objetivos la síntesis y exfoliación del COF 2D TpBpy para su estudio morfológico y de propiedades mecánicas como la adhesión, fuerza y elasticidad (módulo de Young) sobre superficies de mica, vidrio recubierto de óxido de indio y estaño (ITO) y dióxido de silicio (SiO_2) por microscopía de fuerzas atómicas (AFM). Las técnicas de exfoliación realizadas se basan en exfoliaciones combinadas (mecánica y por ultrasonidos). En todos los casos de *drop-casting* se utiliza la misma concentración de COF TpBpy de 0,1 mg/mL, variando el solvente (IPA, EtOH y MeOH), tiempos de molienda (30 y 60 min) y tiempos de sonicación (5 min, 2.5, 5 y 10 horas). Además se probó depositar el mismo COF 2D TpBpy preparado con molienda 30 minutos y sonicación de 4 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO con la técnica de *spray coating* a una concentración de 2 mg/mL y una temperatura de 80°C.

A partir del estudio morfológico se obtuvieron alturas de lámina en el rango de 0,1 a 4 μm para láminas de 1 a 80 μm de longitud, en el estudio de propiedades mecánica se obtuvo una adhesión en el rango de 2,3 a 102 nN, fuerza de 16,5 a 354,5 nN y módulo de Young de 2,2 a 475,9 MPa. Se determinó que si bien estas propiedades no dependen directamente de la altura de lámina, existe una clara concentración de los datos, más precisamente los datos poseen una distribución positiva débil. Se concluye que a menor espesor de lámina (0,25 a 0,6 μm) menores son la adhesión (10 a 40 nN), fuerza (50 a 150 nN) y módulo de Young (5 a 150 MPa). La diferencia de los rangos para el módulo de Young es consistente con lo reportado en una investigación para otros tipos de COFs 2D en donde se dedujo que las grandes variaciones del módulo de Young pueden atribuirse a la presencia de defectos estructurales que alteran propiedades intrínsecas como la adhesión, fuerza y elasticidad [4, 61–67]

La metodología sobre mica que destacó por poseer láminas bajas de gran longitud y planas fue la con molienda de 30 minutos y sonificado por 5 horas en etanol, razón por la cual se seleccionó para proseguir con su estudio sobre superficies de vidrio recubierto de ITO y SiO_2 . El COF 2D TpBpy tuvo mayor adhesión, fuerza y rigidez sobre el SiO_2 . Mientras que la menor adhesión y mayor elasticidad la tuvo sobre la mica y la mayor fuerza fue sobre el vidrio recubierto de ITO. Si bien se esperaba que los valores fueran independiente de las superficies debido al hecho de que las propiedades mecánicas son intrínsecas del material, son aceptables las diferencias existentes ya que los valores se encuentran en el mismo rango y pueden atribuirse a la naturaleza misma de las superfi-

cies, donde el SiO₂ se caracteriza por mejorar la estabilidad de los materiales a través la interacción hidrofóbica o el enlace covalente, la mica por ser lisa con mínima rugosidad y el vidrio recubierto con ITO por una alta rugosidad en comparación a las otras superficies utilizadas.

Adicionalmente al comparar las técnicas de depósito utilizadas (*drop-casting* y *spray coating*) se concluyó que la muestra que presentan mayor adhesión y módulo de Young es la depositada por *drop-casting*, mientras que la que presenta mayor fuerza es la depositada por *spray coating*, este se explica en parte por el menor grado de dispersión que presento la técnica de *spray coating* generando un menor grado de delaminación.

El módulo de Young del COF 2D TpBpy (2,2 a 475,9 MPa) puede compararse con el COF 2D TAPB-PDA, también de bases de Schiff, para el cual el módulo de Young teórico se reportó que varía de 4 a 24 GPa [60]. En la presente investigación se obtuvo que el COF 2D TpBpy tiene menores módulos de Young que el COF TAPB-PDA, es decir, es mucho más elástico, lo cual es deseable en aplicaciones como la elaboración de membranas de filtración laminares [17], las cuales se pueden fabricar incorporando COFs 2D dentro de una matriz polimérica (*top down*) [98, 99] o hacerlas crecer en soportes *bottom-up* [100, 101], donde se tiene como objetivos utilizar COFs 2D que conduzcan valores de flujo más altos sin comprometer la resistencia mecánica del material y, por tanto, tener una buena deformación para extender la vida útil de las membranas.

Debido a que las tres propiedades estudiadas (adhesión, fuerza y módulo de Young) son propiedades intrínsecas de los materiales se esperaba que los valores fueran independiente de las superficies, pero al igual que en lo reportado para otros COF [4, 61–67] la variación de estas propiedades es común y puede explicarse por la presencia de defectos estructurales [60], razón por la que se deja propuesto a futuro realizar un estudio de propiedades mecánicas que incluyan factores como el apilamiento de las láminas y la presencia de defectos estructurales con el objetivo de encontrar posibles correlaciones entre las características morfológicas y las propiedades mecánicas.

Bibliografía

- [1] Fang, Q., Pang, Z., Ai, Q., Liu, Y., Zhai, T., Steinbach, D., Gao, G., Zhu, Y., Li, T., y Lou, J., “*Superior mechanical properties of multilayer covalent-organic frameworks enabled by rationally tuning molecular interlayer interactions*”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 120, no. 15, p. e2208676120, 2023, [doi:10.1073/pnas.2208676120](https://doi.org/10.1073/pnas.2208676120).
- [2] Cao, C., Mukherjee, S., Howe, J. Y., Perovic, D. D., Sun, Y., Singh, C. V., y Filleter, T., “*Nonlinear fracture toughness measurement and crack propagation resistance of functionalized graphene multilayers*”, *Science Advances*, vol. 4, no. 4, p. eaao7202, 2018, [doi:10.1126/sciadv.aao7202](https://doi.org/10.1126/sciadv.aao7202).
- [3] Cao, C., Daly, M., Chen, B., Howe, J. Y., Singh, C. V., Filleter, T., y Sun, Y., “*Strengthening in Graphene Oxide Nanosheets: Bridging the Gap between Interplanar and Intraplanar Fracture*”, *Nano Letters*, vol. 15, no. 10, pp. 6528–6534, 2015, [doi:10.1021/acs.nanolett.5b02173](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02173). PMID: 26340083.
- [4] Sahabudeen, H., Qi, H., Glatz, B. A., Tranca, D., Dong, R., Hou, Y., Zhang, T., Kuttner, C., Lehnert, T., Seifert, G., Kaiser, U., Fery, A., Zheng, Z., y Feng, X., “*Wafer-sized multifunctional polyimine-based two-dimensional conjugated polymers with high mechanical stiffness*”, *Nature Communications*, vol. 7, no. 1, 2016, [doi:10.1038/ncomms13461](https://doi.org/10.1038/ncomms13461).
- [5] Fang, Q., Sui, C., Wang, C., Zhai, T., Zhang, J., Liang, J., Guo, H., Sandoz-Rosado, E., y Lou, J., “*Strong and flaw-insensitive two-dimensional covalent organic frameworks*”, *Matter*, vol. 4, no. 3, pp. 1017–1028, 2021, [doi:https://doi.org/10.1016/j.matt.2021.01.001](https://doi.org/10.1016/j.matt.2021.01.001).
- [6] Zeng, Y., Gordiichuk, P., Ichihara, T., Zhang, G., Sandoz-Rosado, E., Wetzel, E. D., Tresback, J., Yang, J., Kozawa, D., Yang, Z., Kuehne, M., Quien, M., Yuan, Z., Gong, X., He, G., Lundberg, D. J., Liu, P., Liu, A. T., Yang, J. F., Kulik, H. J., y Strano, M. S., “*Irreversible synthesis of an ultrastrong two-dimensional polymeric material*”, *Nature*, vol. 602, no. 7895, pp. 91–95, 2022, [doi:10.1038/s41586-021-04296-3](https://doi.org/10.1038/s41586-021-04296-3).
- [7] Afshari, M. y Dinari, M., “*Improving the Reaction-to-Fire Properties of Thermoplastic Polyurethane by New Phosphazene-Triazinyl-Based Covalent Organic Framework*”, *ACS Applied Materials & interfaces*, vol. 14, no. 43, pp. 49003–49013, 2022, [doi:10.1021/acsami.2c14509](https://doi.org/10.1021/acsami.2c14509). PMID: 36282083.
- [8] Xiao, Y., Jin, Z., He, L., Ma, S., Wang, C., Mu, X., y Song, L., “*Synthesis of a novel graphene conjugated covalent organic framework nanohybrid for enhancing the flame retardancy and mechanical properties of epoxy resins through synergistic effect*”, *Composites Part B: Engineering*, vol. 182, p. 107616, 2020,

doi:<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107616>.

- [9] Mu, X., Pan, Y., Ma, C., Zhan, J., y Song, L., “*Novel Co₃O₄/covalent organic frameworks nanohybrids for conferring enhanced flame retardancy, smoke and CO suppression and thermal stability to polypropylene*”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 215, pp. 20–30, 2018, doi:<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.005>.
- [10] Mu, X., Zhan, J., Feng, X., Yuan, B., Qiu, S., Song, L., y Hu, Y., “*Novel Melamine/o-Phthalaldehyde Covalent Organic Frameworks Nanosheets: Enhancement Flame Retardant and Mechanical Performances of Thermoplastic Polyurethanes*”, *ACS Applied Materials & interfaces*, vol. 9, no. 27, pp. 23017–23026, 2017, doi:[10.1021/acsami.7b06422](https://doi.org/10.1021/acsami.7b06422). PMID: 28636316.
- [11] Mu, X., Zhan, J., Feng, X., Cai, W., Song, L., y Hu, Y., “*Exfoliation and modification of covalent organic frameworks by a green one-step strategy: Enhanced thermal, mechanical and flame retardant performances of biopolymer nanocomposite film*”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 110, pp. 162–171, 2018, doi:<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.04.030>.
- [12] Mu, X., Wang, D., Pan, Y., Cai, W., Song, L., y Hu, Y., “*A facile approach to prepare phosphorus and nitrogen containing macromolecular covalent organic nanosheets for enhancing flame retardancy and mechanical property of epoxy resin*”, *Composites Part B: Engineering*, vol. 164, pp. 390–399, 2019, doi:<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.036>.
- [13] Qiu, S., Zou, B., Zhang, T., Ren, X., Yu, B., Zhou, Y., Kan, Y., y Hu, Y., “*Integrated effect of NH₂-functionalized/triazine based covalent organic framework black phosphorus on reducing fire hazards of epoxy nanocomposites*”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 401, p. 126058, 2020, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126058>.
- [14] Peng, H., Mao, Y., Wang, D., y Fu, S., “*B-N-P-linked covalent organic frameworks for efficient flame retarding and toxic smoke suppression of polyacrylonitrile composite fiber*”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 430, p. 133120, 2022, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133120>.
- [15] Cui, M., Mu, X., Cai, W., Wang, X., Ye, D., Xi, J., Hu, Y., y Xing, W., “*Covalent organic framework with Cu-containing compounds for enhancing flame retardancy and smoke suppression effects on epoxy resin*”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 156, p. 106900, 2022, doi:<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2022.106900>.
- [16] Najmi, P., Keshmiri, N., Ramezanzadeh, M., Ramezanzadeh, B., y Arjmand, M., “*Epoxy nanocomposites holding molybdenum disulfide decorated with covalent organic framework: All-in-one coatings featuring thermal, UV-shielding, and mechanical properties*”, *Composites Part B: Engineering*, vol. 260, p. 110785, 2023, doi:<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2023.110785>.
- [17] Wang, J. y Zhuang, S., “*Covalent organic frameworks (cofs) for environmental applications*”, *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 400, p. 213046, 2019, doi:<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213046>.
- [18] Abuzeid, H. R., EL-Mahdy, A. F., y Kuo, S.-W., “*Covalent organic frameworks: Design principles, synthetic strategies, and diverse applications*”, *Giant*, vol. 6, p. 100054,

2021, doi:<https://doi.org/10.1016/j.giant.2021.100054>.

- [19] Deng, L., Zhang, J., y Gao, Y., “*Synthesis, Properties, and Their Potential Application of Covalent Organic Frameworks (COFs)*”, en *Mesoporous Materials* (Krishnappa, M., ed.), cap. 4, Rijeka: IntechOpen, 2018, doi:[10.5772/intechopen.82322](https://doi.org/10.5772/intechopen.82322).
- [20] Icaza Uribe, G. L. P., “*Síntesis de redes orgánicas covalentes (cof’s) basadas en reacciones de bases de schiff como soporte de complejos fotocatalíticos*”, 2022 [en línea], <https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/186157>.
- [21] Rawat, K. S., Borgmans, S., Braeckevelt, T., Stevens, C. V., Van Der Voort, P., y Van Speybroeck, V., “*How the Layer Alignment in Two-Dimensional Nanoporous Covalent Organic Frameworks Impacts Its Electronic Properties*”, *ACS Applied Nano Materials*, vol. 5, no. 10, pp. 14377–14387, 2022, doi:[10.1021/acsanm.2c02647](https://doi.org/10.1021/acsanm.2c02647).
- [22] Co[^]te, A. P., Benin, A. I., Ockwig, N. W., O’Keeffe, M., Matzger, A. J., y Yaghi, O. M., “*Porous, crystalline, covalent organic frameworks*”, *Science*, vol. 310, no. 5751, pp. 1166–1170, 2005, doi:[10.1126/science.1120411](https://doi.org/10.1126/science.1120411).
- [23] Waller, P. J., Gándara, F., y Yaghi, O. M., “*Chemistry of Covalent Organic Frameworks*”, *Accounts of Chemical Research*, vol. 48, no. 12, pp. 3053–3063, 2015, doi:[10.1021/acs.accounts.5b00369](https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00369). PMID: 26580002.
- [24] Li, X., Yadav, P., y Loh, K. P., “*Function-oriented synthesis of two-dimensional (2D) covalent organic frameworks - from 3D solids to 2D sheets*”, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 49, pp. 4835–4866, 2020, doi:[10.1039/D0CS00236D](https://doi.org/10.1039/D0CS00236D).
- [25] Gao, C., Li, J., Yin, S., Sun, J., y Wang, C., “*Twist Building Blocks from Planar to Tetrahedral for the Synthesis of Covalent Organic Frameworks*”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 142, no. 8, pp. 3718–3723, 2020, doi:[10.1021/jacs.9b13824](https://doi.org/10.1021/jacs.9b13824). PMID: 32050761.
- [26] Wang, W., Zhao, W., Xu, H., Liu, S., Huang, W., y Zhao, Q., “*Fabrication of ultra-thin 2D covalent organic framework nanosheets and their application in functional electronic devices*”, *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 429, p. 213616, 2021, doi:<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213616>.
- [27] Evans, Austin M. and Strauss, Michael J. and Corcos, Amanda R. and Hirani, Zoheb and Ji, Woojung and Hamachi, Leslie S. and Aguilar-Enriquez, Xavier and Chavez, Anton D. and Smith, Brian J. and Dichtel, William R., “*Two-Dimensional Polymers and Polymerizations*”, *Chemical Reviews*, vol. 122, no. 1, pp. 442–564, 2022, doi:[10.1021/acs.chemrev.0c01184](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01184). PMID: 34852192.
- [28] Dey, K., Mohata, S., y Banerjee, R., “*Covalent Organic Frameworks and Supramolecular Nano-Synthesis*”, *ACS Nano*, vol. 15, no. 8, pp. 12723–12740, 2021, doi:[10.1021/acsnano.1c05194](https://doi.org/10.1021/acsnano.1c05194).
- [29] Chen S, Yuan B, L. G. y. Z. D., “*Electrochemical Sensors Based on Covalent Organic Frameworks: A Critical Review*”, *Frontiers in Chemistry*, 2020, doi:[10.3389/fchem.2020.601044](https://doi.org/10.3389/fchem.2020.601044).
- [30] Abid, N., Khan, A. M., Shujait, S., Chaudhary, K., Ikram, M., Imran, M., Haider, J., Khan, M., Khan, Q., y Maqbool, M., “*Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review*”, *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 300, p. 102597,

2022, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102597>.

- [31] Wang, C., Zhang, Z., Zhu, Y., Yang, C., Wu, J., y Hu, W., “2d covalent organic frameworks: From synthetic strategies to advanced optical-electrical-magnetic functionalities”, *Advanced Materials*, vol. 34, no. 17, 2022, doi:[10.1002/adma.202102290](https://doi.org/10.1002/adma.202102290).
- [32] Berlanga, I., Ruiz-González, M. L., González-Calbet, J. M., Fierro, J. L. G., Mas-Ballesté, R., y Zamora, F., “Delamination of layered covalent organic frameworks”, *Small*, vol. 7, no. 9, pp. 1207–1211, 2011, doi:<https://doi.org/10.1002/smll.201002264>.
- [33] Chandra, S., Kandambeth, S., Biswal, B. P., Lukose, B., Kunjir, S. M., Chaudhary, M., Babarao, R., Heine, T., y Banerjee, R., “Chemically stable multilayered covalent organic nanosheets from covalent organic frameworks via mechanical delamination”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 47, pp. 17853–17861, 2013, doi:[10.1021/ja408121p](https://doi.org/10.1021/ja408121p).
- [34] Wang, S., Wang, Q., Shao, P., Han, Y., Gao, X., Ma, L., Yuan, S., Ma, X., Zhou, J., Feng, X., y Wang, B., “*Exfoliation of Covalent Organic Frameworks into Few-Layer Redox-Active Nanosheets as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries*”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, no. 12, pp. 4258–4261, 2017, doi:[10.1021/jacs.7b02648](https://doi.org/10.1021/jacs.7b02648). PMID: 28316238.
- [35] Wang, S., Wang, Q., Shao, P., Han, Y., Gao, X., Ma, L., Yuan, S., Ma, X., Zhou, J., Feng, X., y Wang, B., “Exfoliation of covalent organic frameworks into few-layer redox-active nanosheets as cathode materials for lithium-ion batteries”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, no. 12, pp. 4258–4261, 2017, doi:[10.1021/jacs.7b02648](https://doi.org/10.1021/jacs.7b02648).
- [36] Khayum, M. A., Kandambeth, S., Mitra, S., Nair, S. B., Das, A., Nagane, S. S., Mukherjee, R., y Banerjee, R., “Chemically delaminated free-standing ultrathin covalent organic nanosheets”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 55, no. 50, pp. 15604–15608, 2016, doi:[10.1002/anie.201607812](https://doi.org/10.1002/anie.201607812).
- [37] Mitra, S., Kandambeth, S., Biswal, B. P., Khayum M., A., Choudhury, C. K., Mehta, M., Kaur, G., Banerjee, S., Prabhune, A., Verma, S., Roy, S., Kharul, U. K., y Banerjee, R., “Self-exfoliated guanidinium-based ionic covalent organic nanosheets (icons)”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 138, no. 8, pp. 2823–2828, 2016, doi:[10.1021/jacs.5b13533](https://doi.org/10.1021/jacs.5b13533).
- [38] Li, Y. y Yang, R. T., “Hydrogen storage in metal-organic and covalent-organic frameworks by spillover”, *AIChE Journal*, vol. 54, no. 1, pp. 269–279, 2007, doi:[10.1002/aic.11362](https://doi.org/10.1002/aic.11362).
- [39] Zhang, N., Wang, T., Wu, X., Jiang, C., Chen, F., Bai, W., y Bai, R., “Self-exfoliation of 2d covalent organic frameworks: morphology transformation induced by solvent polarity”, *RSC Adv.*, vol. 8, pp. 3803–3808, 2018, doi:[10.1039/C7RA09647J](https://doi.org/10.1039/C7RA09647J).
- [40] Chandra, S., Kandambeth, S., Biswal, B. P., Lukose, B., Kunjir, S. M., Chaudhary, M., Babarao, R., Heine, T., y Banerjee, R., “*Chemically Stable Multilayered Covalent Organic Nanosheets from Covalent Organic Frameworks via Mechanical Delamination*”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 47, pp. 17853–17861, 2013, doi:[10.1021/ja408121p](https://doi.org/10.1021/ja408121p). PMID: 24168521.

- [41] Banerjee, R., Das, G., Biswal, B., K, S., Viruthakasi, V., Addicoat, M., Heine, T., Kaur, G., y Verma, S., “*Chemical Sensing in Two Dimensional Porous Covalent Organic Nanosheets*”, *Chem. Sci.*, vol. 6, 2015, [doi:10.1039/C5SC00512D](https://doi.org/10.1039/C5SC00512D).
- [42] Rodríguez-San-Miguel, D., Montoro, C., y Zamora, F., “Covalent organic framework nanosheets: preparation, properties and applications”, *Chemical Society Reviews*, vol. 49, no. 8, pp. 2291–2302, 2020, [doi:10.1039/c9cs00890j](https://doi.org/10.1039/c9cs00890j).
- [43] Xu, L., Zhou, X., Yu, Y., Tian, W. Q., Ma, J., y Lei, S., “Surface-confined crystalline two-dimensional covalent organic frameworks via on-surface schiff-base coupling”, *ACS Nano*, vol. 7, no. 9, pp. 8066–8073, 2013, [doi:10.1021/nn403328h](https://doi.org/10.1021/nn403328h).
- [44] Yu, Y., Lin, J., Wang, Y., Zeng, Q., y Lei, S., “Room temperature on-surface synthesis of two-dimensional imine polymers at the solid/liquid interfase: concentration takes control”, *Chemical Communications*, vol. 52, no. 39, pp. 6609–6612, 2016, [doi:10.1039/c6cc02005d](https://doi.org/10.1039/c6cc02005d).
- [45] Colson, J. W., Woll, A. R., Mukherjee, A., Levendorf, M. P., Spitler, E. L., Shields, V. B., Spencer, M. G., Park, J., y Dichtel, W. R., “Oriented 2d covalent organic framework thin films on single-layer graphene”, *Science*, vol. 332, no. 6026, pp. 228–231, 2011, [doi:10.1126/science.1202747](https://doi.org/10.1126/science.1202747).
- [46] Dey, K., Pal, M., Rout, K. C., Kunjattu H, S., Das, A., Mukherjee, R., Kharul, U. K., y Banerjee, R., “Selective molecular separation by interfacially crystallized covalent organic framework thin films”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, no. 37, pp. 13083–13091, 2017, [doi:10.1021/jacs.7b06640](https://doi.org/10.1021/jacs.7b06640).
- [47] Liu, K., Qi, H., Dong, R., Shivhare, R., Addicoat, M., Zhang, T., Sahabudeen, H., Heine, T., Mannsfeld, S., Kaiser, U., Zheng, Z., y Feng, X., “On-water surface synthesis of crystalline, few-layer two-dimensional polymers assisted by surfactant monolayers”, *Nature Chemistry*, vol. 11, no. 11, pp. 994–1000, 2019, [doi:10.1038/s41557-019-0327-5](https://doi.org/10.1038/s41557-019-0327-5).
- [48] Hao, Q., Li, Z.-J., Lu, C., Sun, B., Zhong, Y.-W., Wan, L.-J., y Wang, D., “*Oriented Two-Dimensional Covalent Organic Framework Films for Near-Infrared Electrochromic Application*”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 141, no. 50, pp. 19831–19838, 2019, [doi:10.1021/jacs.9b09956](https://doi.org/10.1021/jacs.9b09956). PMID: 31744289.
- [49] Liu, T., Cui, L., Zhao, H., y Zhang, X., “*In Situ Generation of Regularly Ordered 2D Ultrathin Covalent Organic Framework Films for Highly Sensitive Photoelectrochemical Bioanalysis*”, *ACS Applied Materials & interfaces*, vol. 12, no. 41, pp. 47090–47098, 2020, [doi:10.1021/acsami.0c15147](https://doi.org/10.1021/acsami.0c15147). PMID: 33007157.
- [50] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., y Firsov, A. A., “Electric field effect in atomically thin carbon films”, *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004, [doi:10.1126/science.1102896](https://doi.org/10.1126/science.1102896).
- [51] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., y Hone, J., “Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene”, *Science*, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, 2008, [doi:10.1126/science.1157996](https://doi.org/10.1126/science.1157996).
- [52] Jiang, J.-W. y Park, H. S., “Mechanical properties of single-layer black phosphorus”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 47, no. 38, p. 385304, 2014, [doi:10.1088/0022-3727/47/38/385304](https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/38/385304).

- [53] Shi, Y., Hamsen, C., Jia, X., Kim, K. K., Reina, A., Hofmann, M., Hsu, A. L., Zhang, K., Li, H., Juang, Z.-Y., Dresselhaus, M. S., Li, L.-J., y Kong, J., “Synthesis of few-layer hexagonal boron nitride thin film by chemical vapor deposition”, *Nano Letters*, vol. 10, no. 10, pp. 4134–4139, 2010, [doi:10.1021/nl1023707](https://doi.org/10.1021/nl1023707).
- [54] Kim, S. M., Hsu, A., Park, M. H., Chae, S. H., Yun, S. J., Lee, J. S., Cho, D.-H., Fang, W., Lee, C., Palacios, T., Dresselhaus, M., Kim, K. K., Lee, Y. H., y Kong, J., “Synthesis of large-area multilayer hexagonal boron nitride for high material performance”, *Nature Communications*, vol. 6, no. 1, 2015, [doi:10.1038/ncomms9662](https://doi.org/10.1038/ncomms9662).
- [55] Weng, Q., Wang, X., Wang, X., Bando, Y., y Golberg, D., “Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: emerging properties and applications”, *Chemical Society Reviews*, vol. 45, no. 14, p. 3989–4012, 2016, [doi:10.1039/c5cs00869g](https://doi.org/10.1039/c5cs00869g).
- [56] Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J., y Heinz, T. F., “Atomically thin mos_2 : A new direct-gap semiconductor”, *Physical Review Letters*, vol. 105, no. 13, 2010, [doi:10.1103/physrevlett.105.136805](https://doi.org/10.1103/physrevlett.105.136805).
- [57] Bertolazzi, S., Brivio, J., y Kis, A., “Stretching and breaking of ultrathin mos_2 ”, *ACS Nano*, vol. 5, no. 12, pp. 9703–9709, 2011, [doi:10.1021/nn203879f](https://doi.org/10.1021/nn203879f).
- [58] Akinwande, D., Petrone, N., y Hone, J., “Two-dimensional flexible nanoelectronics”, *Nature Communications*, vol. 5, no. 1, 2014, [doi:10.1038/ncomms6678](https://doi.org/10.1038/ncomms6678).
- [59] Lipatov, A., Lu, H., Alhabeab, M., Anasori, B., Gruverman, A., Gogotsi, Y., y Sinitskii, A., “Elastic properties of 2d $\text{ti}_3\text{c}_2\text{tx}$ mxene monolayers and bilayers”, *Science Advances*, vol. 4, no. 6, 2018, [doi:10.1126/sciadv.aat0491](https://doi.org/10.1126/sciadv.aat0491).
- [60] Li, H. y Brédas, J.-L., “*Impact of Structural Defects on the Elastic Properties of Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks (2D COFs) under Tensile Stress*”, *Chemistry of Materials*, vol. 33, no. 12, pp. 4529–4540, 2021, [doi:10.1021/acs.chemmater.1c00895](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c00895).
- [61] Mu, X., Zhan, J., Feng, X., Cai, W., Song, L., y Hu, Y., “Exfoliation and modification of covalent organic frameworks by a green one-step strategy: Enhanced thermal, mechanical and flame retardant performances of biopolymer nanocomposite film”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 110, pp. 162–171, 2018, [doi:10.1016/j.compositesa.2018.04.030](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.04.030).
- [62] Mukherjee, S., Zeng, Z., Shirolkar, M. M., Samanta, P., Chaudhari, A. K., Tan, J.-C., y Ghosh, S. K., “Self-assembled, fluorine-rich porous organic polymers: A class of mechanically stiff and hydrophobic materials”, *Chemistry - A European Journal*, vol. 24, no. 45, pp. 11771–11778, 2018, [doi:10.1002/chem.201802200](https://doi.org/10.1002/chem.201802200).
- [63] Hao, Q., Zhao, C., Sun, B., Lu, C., Liu, J., Liu, M., Wan, L.-J., y Wang, D., “Confined synthesis of two-dimensional covalent organic framework thin films within superspreading water layer”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, no. 38, pp. 12152–12158, 2018, [doi:10.1021/jacs.8b07120](https://doi.org/10.1021/jacs.8b07120).
- [64] Wang, Z., Yu, Q., Huang, Y., An, H., Zhao, Y., Feng, Y., Li, X., Shi, X., Liang, J., Pan, F., Cheng, P., Chen, Y., Ma, S., y Zhang, Z., “Polycofs: A new class of freestanding responsive covalent organic framework membranes with high mechanical performance”, *ACS Central Science*, vol. 5, no. 8, pp. 1352–1359, 2019,

[doi:10.1021/acscentsci.9b00212](https://doi.org/10.1021/acscentsci.9b00212).

- [65] Yang, H., Yang, L., Wang, H., Xu, Z., Zhao, Y., Luo, Y., Nasir, N., Song, Y., Wu, H., Pan, F., y Jiang, Z., “Covalent organic framework membranes through a mixed-dimensional assembly for molecular separations”, *Nature Communications*, vol. 10, no. 1, 2019, [doi:10.1038/s41467-019-10157-5](https://doi.org/10.1038/s41467-019-10157-5).
- [66] Chen, D., Huang, S., Zhong, L., Wang, S., Xiao, M., Han, D., y Meng, Y., “In situ preparation of thin and rigid cof film on li anode as artificial solid electrolyte interphase layer resisting li dendrite puncture”, *Advanced Functional Materials*, vol. 30, no. 7, 2019, [doi:10.1002/adfm.201907717](https://doi.org/10.1002/adfm.201907717).
- [67] Sun, J., Iakunkov, A., Baburin, I. A., Joseph, B., Palermo, V., y Talyzin, A. V., “Covalent organic framework (cof-1) under high pressure”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 59, no. 3, pp. 1087–1092, 2019, [doi:10.1002/anie.201907689](https://doi.org/10.1002/anie.201907689).
- [68] Suárez-Villagrán, M. Y., Botari, T., Miller, J. H., y Machado, L. D., “Prediction of strain-controlled adhesion in a single-layer covalent organic framework”, *Carbon*, vol. 143, p. 172–178, 2019, [doi:10.1016/j.carbon.2018.11.002](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.11.002).
- [69] Zhu, P. y Meunier, V., “Electronic properties of two-dimensional covalent organic frameworks”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 137, no. 24, 2012, [doi:10.1063/1.4772535](https://doi.org/10.1063/1.4772535).
- [70] Rocha, F. S., Gomes, A. J., Lunardi, C. N., Kaliaguine, S., y Patience, G. S., “*Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UV-Vis*”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 96, no. 12, pp. 2512–2517, 2018, [doi:https://doi.org/10.1002/cjce.23344](https://doi.org/10.1002/cjce.23344).
- [71] Schwab, M. G., Hamburger, M., Feng, X., Shu, J., Spiess, H. W., Wang, X., Antonietti, M., y Müllen, K., “Photocatalytic hydrogen evolution through fully conjugated poly(azomethine) networks”, *Chemical Communications*, vol. 46, no. 47, p. 8932, 2010, [doi:10.1039/c0cc04057f](https://doi.org/10.1039/c0cc04057f).
- [72] Ebnesajjad, S., “4 - *Surface and Material Characterization Techniques*”, en *Handbook of Adhesives and Surface Preparation* (Ebnesajjad, S., ed.), *Plastics Design Library*, pp. 31–48, Oxford: William Andrew Publishing, 2011, [doi:https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-4461-3.10004-5](https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-4461-3.10004-5).
- [73] Chen, Y., Zou, C., Mastalerz, M., Hu, S., Gasaway, C., y Tao, X., “*Applications of Micro-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) in the Geological Sciences—A Review*”, *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 16, no. 12, pp. 30223–30250, 2015, [doi:10.3390/ijms161226227](https://doi.org/10.3390/ijms161226227).
- [74] Thermo Nicolet, C., *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry*. The University of California Irvine, 2001.
- [75] Mohamed, M., Jaafar, J., Ismail, A., Othman, M., y Rahman, M., “*Chapter 1 - Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy*”, en *Membrane Characterization* (Hilal, N., Ismail, A. F., Matsuura, T., y Oatley-Radcliffe, D., eds.), pp. 3–29, Elsevier, 2017, [doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00001-2](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00001-2).
- [76] Aparicio Ceja, Martha Eloísa, . C. A. G. G., “Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias”, *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, vol. 3, pp. 62–72, 2010, [doi:https://doi.org/10.22201/ceiich.244856](https://doi.org/10.22201/ceiich.244856)

- [77] Perles, J., “Del cristal al átomo: Un siglo de difracción de rayos x”, Ciencia y Técnica entre la Paz y la Guerra. 1714, 1814, 1914. Madrid, SEHCYT, pp. 987–992, 2015.
- [78] Makuła, P., Pacia, M., y Macyk, W., “How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra”, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 9, no. 23, pp. 6814–6817, 2018, doi: [10.1021/acs.jpcllett.8b02892](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892).
- [79] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., y Sing, K. S., “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)”, *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, no. 9-10, pp. 1051–1069, 2015, doi: [doi:10.1515/pac-2014-1117](https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117).
- [80] Rodríguez, E. y Villegas, E., “Caracterización de polímeros aplicando el método termogravimétrico”, *Métodos y Materiales*, vol. 2, pp. 25–32, 2010, doi: [10.15517/mym.v2i1.13470](https://doi.org/10.15517/mym.v2i1.13470).
- [81] Zhong, X., Ren, Z., Ling, Q., y Hu, B., “Adsorption-photocatalysis processes: The performance and mechanism of a bifunctional covalent organic framework for removing uranium ions from water”, *Applied Surface Science*, vol. 597, p. 153621, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153621>.
- [82] Seo, Y. y Jhe, W., “Atomic force microscopy and spectroscopy”, *Reports on Progress in Physics*, vol. 71, p. 016101, 2007, doi: [10.1088/0034-4885/71/1/016101](https://doi.org/10.1088/0034-4885/71/1/016101).
- [83] Research, A., *SPM Applications Guide*. Oxford Instruments company, 16 ed., 2018.
- [84] Kilpatrick, J. I., Revenko, I., y Rodriguez, B. J., “Nanomechanics of Cells and Biomaterials Studied by Atomic Force Microscopy”, *Advanced Healthcare Materials*, vol. 4, no. 16, pp. 2456–2474, 2015, doi: <https://doi.org/10.1002/adhm.201500229>.
- [85] Kulkarni, S. G., Pérez-Domínguez, S., y Radmacher, M., “Influence of cantilever tip geometry and contact model on AFM elasticity measurement of cells”, *Journal of Molecular Recognition*, vol. 36, no. 7, p. e3018, 2023, doi: <https://doi.org/10.1002/jmr.3018>.
- [86] Ma, M., Lu, L., Li, H., Xiong, Y., y Dong, F., “Functional metal organic framework/sio2 nanocomposites: From versatile synthesis to advanced applications”, *Polymers*, vol. 11, no. 11, 2019, doi: [10.3390/polym11111823](https://doi.org/10.3390/polym11111823).
- [87] Resch, R., Friedbacher, G., y Grasserbauer, M., “Investigation of surface changes on mica induced by atomic force microscopy imaging under liquids”, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, vol. 358, no. 1-2, pp. 352–355, 1997, doi: [10.1007/s002160050427](https://doi.org/10.1007/s002160050427).
- [88] Horcas, I., Fernández, R., Gómez-Rodríguez, J. M., Colchero, J., Gómez-Herrero, J., y Baro, A. M., “A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology”, *Review of Scientific Instruments*, vol. 78, no. 1, 2007, doi: [10.1063/1.2432410](https://doi.org/10.1063/1.2432410).
- [89] Dey, K., Pal, M., Rout, K. C., Kunjattu H, S., Das, A., Mukherjee, R., Kharul, U. K., y Banerjee, R., “Selective molecular separation by interfacially crystallized covalent organic framework thin films”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139,

- no. 37, pp. 13083–13091, 2017, doi:[10.1021/jacs.7b06640](https://doi.org/10.1021/jacs.7b06640). PMID: 28876060.
- [90] Ismail, A. A., van de Voort, F. R., y Sedman, J., “Chapter 4 Fourier transform infrared spectroscopy: Principles and applications”, en *Instrumental Methods in Food Analysis* (Paré, J. y Bélanger, J., eds.), vol. 18 de *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, pp. 93–139, Elsevier, 1997, doi:[https://doi.org/10.1016/S0167-9244\(97\)80013-3](https://doi.org/10.1016/S0167-9244(97)80013-3).
- [91] Shinde, D. B., Aiyappa, H. B., Bhadra, M., Biswal, B. P., Wadge, P., Kandambeth, S., Garai, B., Kundu, T., Kurungot, S., y Banerjee, R., “A mechanochemically synthesized covalent organic framework as a proton-conducting solid electrolyte”, *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, pp. 2682–2690, 2016, doi:[10.1039/C5TA10521H](https://doi.org/10.1039/C5TA10521H).
- [92] Kaczmarek, A. M., Liu, Y.-Y., Kaczmarek, M. K., Liu, H., Artizzu, F., Carlos, L. D., y Van Der Voort, P., “Developing Luminescent Ratiometric Thermometers Based on a Covalent Organic Framework (COF)”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 59, no. 5, pp. 1932–1940, 2020, doi:<https://doi.org/10.1002/anie.201913983>.
- [93] Liu, Z., Huang, Y., Chang, S., Zhu, X., Fu, Y., Ma, R., Lu, X., Zhang, F., Zhu, W., y Fan, M., “Highly dispersed Ru nanoparticles on a bipyridine-linked covalent organic framework for efficient photocatalytic CO₂ reduction”, *Sustainable Energy Fuels*, vol. 5, pp. 2871–2876, 2021, doi:[10.1039/D1SE00358E](https://doi.org/10.1039/D1SE00358E).
- [94] Chen, Z., Yang, M., Li, Z., Liao, W., Chen, B., Yang, T., Hu, R., Yang, Y., y Meng, S., “Highly sensitive and convenient aptasensor based on au nps@ce-tpbpy cof for quantitative determination of zearalenone”, *RSC Advances*, vol. 12, no. 27, p. 17312–17320, 2022, doi:[10.1039/d2ra02093a](https://doi.org/10.1039/d2ra02093a).
- [95] Galindo-Urbe, C. D., Calaminici, P., y Solorza-Feria, O., “Revisión sobre la síntesis de grafeno por exfoliación en fase líquida: Mecanismos, factores y técnicas”, *Uniciencia*, vol. 36, no. 1, pp. 1–14, 2022, doi:[10.15359/ru.36-1.35](https://doi.org/10.15359/ru.36-1.35).
- [96] Gao, W. y Huang, R., “Effect of surface roughness on adhesion of graphene membranes”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, no. 45, p. 452001, 2011, doi:[10.1088/0022-3727/44/45/452001](https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/45/452001).
- [97] Lee, C., Wei, X., Li, Q., Carpick, R., Kysar, J. W., y Hone, J., “Elastic and frictional properties of graphene”, *physica status solidi (b)*, vol. 246, no. 11-12, pp. 2562–2567, 2009, doi:[10.1002/pssb.200982329](https://doi.org/10.1002/pssb.200982329).
- [98] Fan, H., Xie, Y., Li, J., Zhang, L., Zheng, Q., y Zhang, G., “Ultra-high selectivity cof-based membranes for biobutanol production”, *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, no. 36, pp. 17602–17611, 2018, doi:[10.1039/c8ta06902f](https://doi.org/10.1039/c8ta06902f).
- [99] Xu, L., Xu, J., Shan, B., Wang, X., y Gao, C., “Tppa-2-incorporated mixed matrix membranes for efficient water purification”, *Journal of Membrane Science*, vol. 526, pp. 355–366, 2017, doi:[10.1016/j.memsci.2016.12.039](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.12.039).
- [100] Wang, C., Li, Z., Chen, J., Li, Z., Yin, Y., Gao, L., Zhong, Y., y Wu, H., “Covalent organic framework modified polyamide nanofiltration membrane with enhanced performance for desalination”, *Journal of Membrane Science*, vol. 523, pp. 273–281, 2017, doi:[10.1016/j.memsci.2016.09.055](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.055).
- [101] Valentino, L., Matsumoto, M., Dichtel, W. R., y Mariñas, B. J., “Development and performance characterization of a polyimine covalent organic framework thin-film com-

posite nanofiltration membrane”, *Environmental Science and Technology*, vol. 51, no. 24, pp. 14352–14359, 2017, [doi:10.1021/acs.est.7b04056](https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04056).

Anexos

Anexo A. Glosario

Tabla A.1: Siglas

Sigla	Significado
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
COFs	Redes orgánicas covalentes
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (en inglés, <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
DRX	Difracción de rayos x
UV-Vis	Ultravioleta-visible
BET	Método de Brunauer-Emmett-Teller
TGA	Análisis termogravimétrico
AFM	Microscopía de fuerza atómicas (en inglés, <i>Atomic Force Microscopy</i>)

Tabla A.2: Nomenclatura

Símbolo	Significado	Unidades
a	radio de cantilever en forma de punzón parabolóide	nm
B	constante en método de Tauc	-
d	distancia entre planos	nm, Å
E	módulo de Young	Pa
E_g	energía de banda prohibida	eV
f	fuerza	N
h	constante de Plank	J · s
p	presión de equilibrio	Pa
p^o	presión de vapor de saturación a temperatura crítica de adsorción	Pa
R	radio de cantilever esférico	nm
α	energía en método de Tauc	J
γ	factor asociado a la naturaleza de transición electrónica	-
δ	profundidad de indentación	nm
θ	ángulo de reflexión	°
λ	longitud de onda	nm, cm
ν	relación de Poisson	Pa
ω	frecuencia del fotón	Hz

Anexo B. Materiales y Equipos

B.1. Materiales y precursores

En el proceso de síntesis del COF se utiliza 2,2-bipiridina-5,5-diamina (Bpy) con 95 % de pureza, 2,4,6-trihidroxi-1,3,5-bencenotricarboaldehído (Tp) con 95 % de pureza sintetizadas por Angene y ácido p-toluensulfónico monohidratado (PTSA) por Merck KGaA (Sigma-Aldrich). Como solventes se utilizan N,N-Dimetilacetamida y acetona de Merck KGaA, ambas de grado para análisis. Para las metodologías de exfoliación se utilizó IPA, EtOH y MeOH de Merck KGaA, todas de grado de pureza para análisis.

B.2. Equipos e instrumentación

Los equipos utilizados en las caracterizaciones del COF se encuentran en la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

- Para los espectros FTIR se utiliza el equipo Thermo Nicolet iS10, utilizando el software de análisis OMNICTM Spectra ubicado en el Laboratorio de Caracterización de Materiales del Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales (DIQBM).
- Para el difractograma el equipo difractograma de rayos x en polvo marca Bruker D8 Advance (geometría: Bragg-Brentano y tubo: cobre con radiación 1,5604 Å) se ubica en el Laboratorio de Cristalografía y Difracción de rayos X del Departamento de Física.
- Para los espectros UV-vis el equipo Thermo Fisher Scientific™ Evolution 220 se ubica en de Laboratorio de Caracterización de Materiales del DIQBM.
- Para las isotermas BET el equipo 3Flex Micromeritics se ubica en el Laboratorio de Catálisis y Energía del DIQBM.
- Para los análisis de TGA el equipo TA Instrument Universal Analysis 2000 se ubica en el Laboratorio de Caracterización de Materiales del DIQBM.
- Para los estudios morfológico y de propiedades mecánicas se utiliza el AFM que corresponde a Jupiter XR (*cantilever* FM601/Au, longitud: 225 μm , ancho: 35 μm , espesor: 3,0 μm , frecuencia de resonancia: 47-90 kHz, constante de fuerza: 1,2-6,4 N/m) utilizando el software Asylum Research AFM ubicado en el Laboratorio de Nanomateriales del DIQBM, para el cálculos de los módulos de Young se utilizó el método de Hertz-Punch.

Para la síntesis del polímero se utilizó un mortero de ágata y pistilo, horno de secado al vacío es LabTech LVO-2030, horno para la síntesis CIETEC, bomba de vacío Rocker Chemker 410, balanza radwag AS821220.R2, agitador DLAB MSH280-Pro LabTech y manta calefactora corresponde a la marca BIOBASE. En cuanto a los equipos utilizados en las exfoliaciones, se usó sonicador BIOBASE UC-30A y el limpiador UV ozono Ossila. Todos los anteriores ubicados en el Laboratorio de Nanomateriales del DIQBM.

Anexo C. Metodología



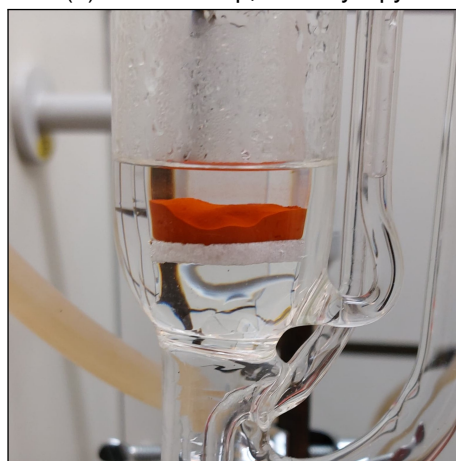
(a) Molienda Tp y PTSA



(b) Molienda Tp, PTSA y Bpy



(c) Inicio lavado con DMAc



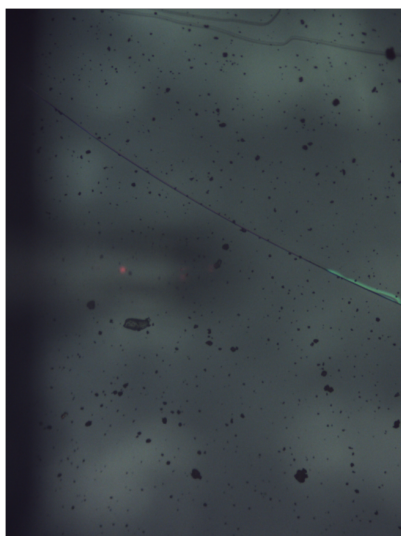
(d) Termino lavado con Acetona



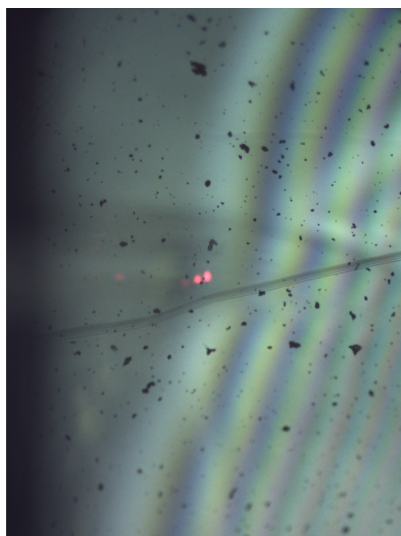
(e) COF TpBpy

Figura C.1: Fotografía de etapas de la síntesis del COF TpBpy.

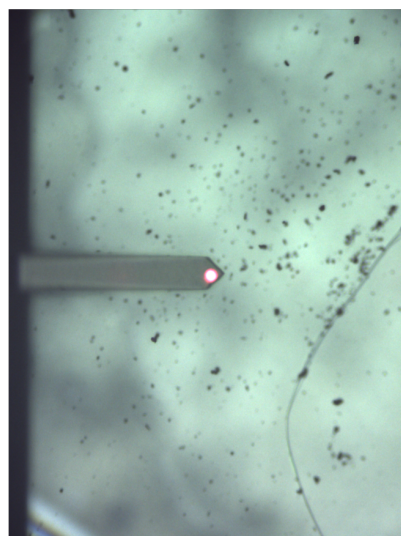
Anexo D. Imágenes ópticas AFM



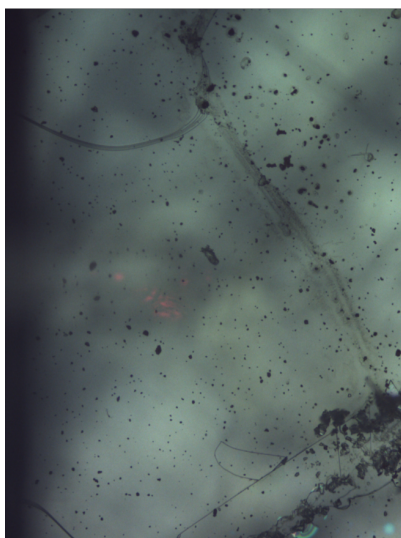
(a) Molienda 30 min
y sonicado 5 horas
en IPA



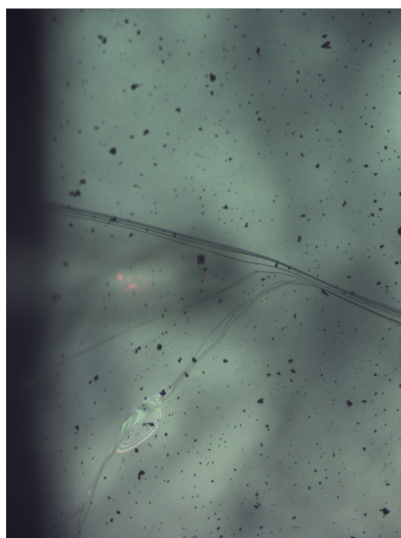
(b) Molienda 30 min
y sonicado 5 horas
en EtOH



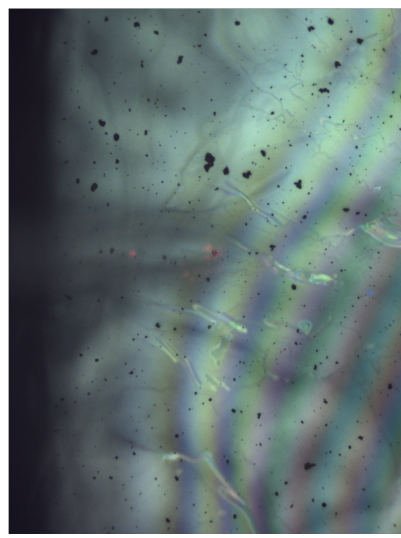
(c) Molienda 30 min
y sonicado 5 horas
en MeOH



(d) Molienda 60 min
y sonicado 5 horas
en IPA

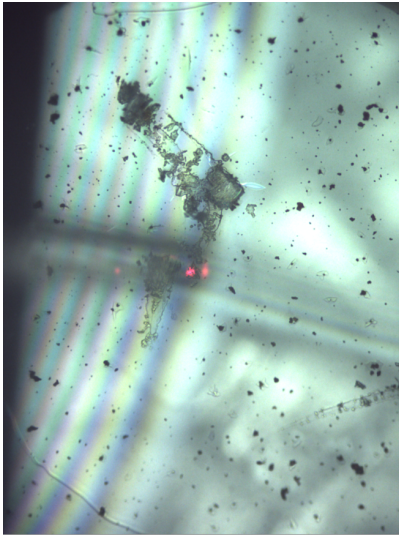


(e) Molienda 60 min
y sonicado 5 horas
en EtOH

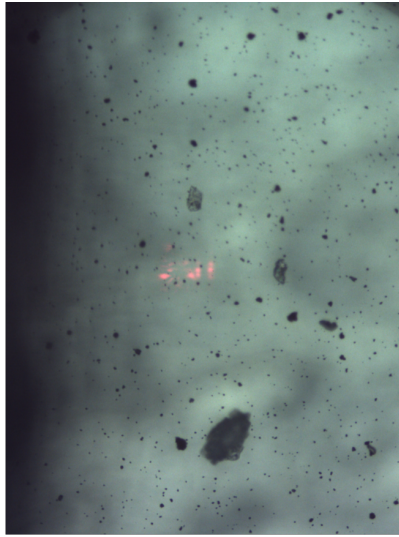


(f) Molienda 60 min y
sonicado 5 horas en
MeOH

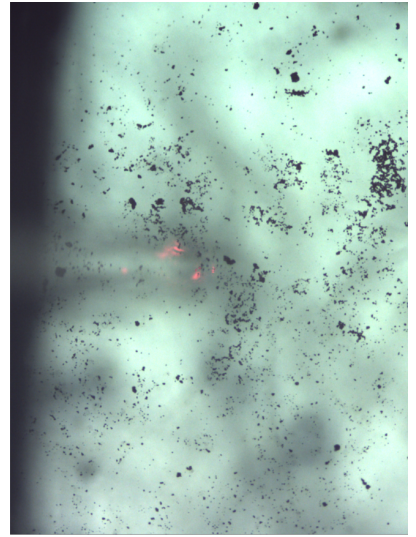
Figura D.1: Imagen óptico AFM en superficie mica para la variación de tiempos de molienda.



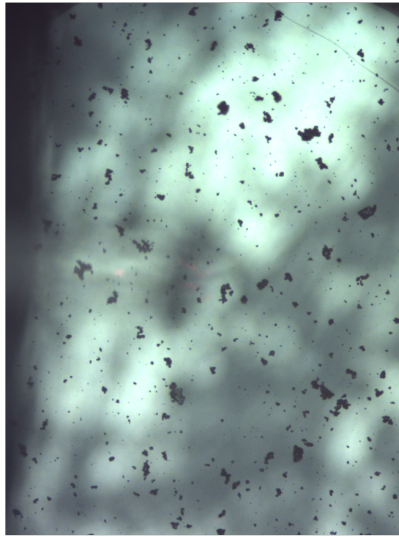
(a) Molienda 30 min y sonicado 2,5 horas en IPA



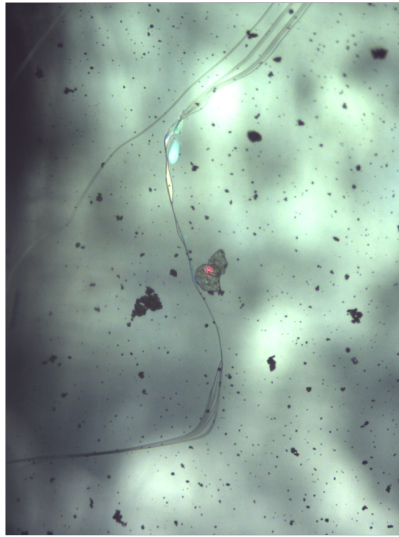
(b) Molienda 30 min y sonicado 5 horas en IPA



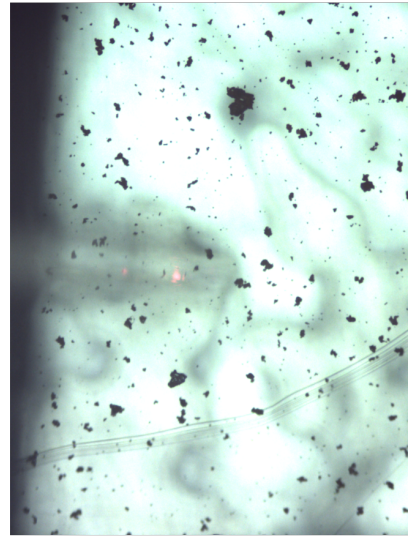
(c) Molienda 30 min y sonicado 10 horas en IPA



(d) Molienda 30 min y sonicado 2,5 horas en EtOH

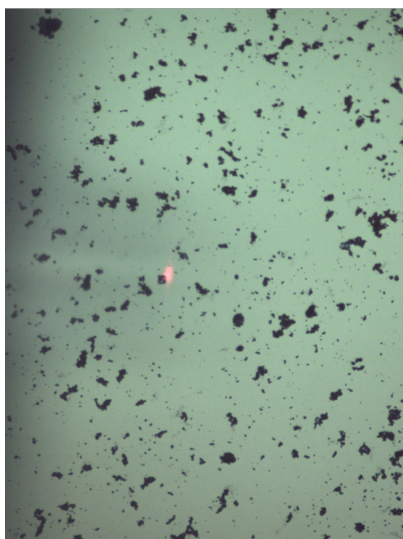


(e) Molienda 30 min y sonicado 5 horas en EtOH

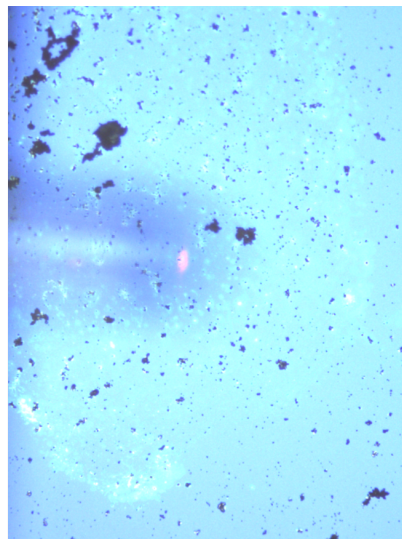


(f) Molienda 30 min y sonicado 10 horas en EtOH

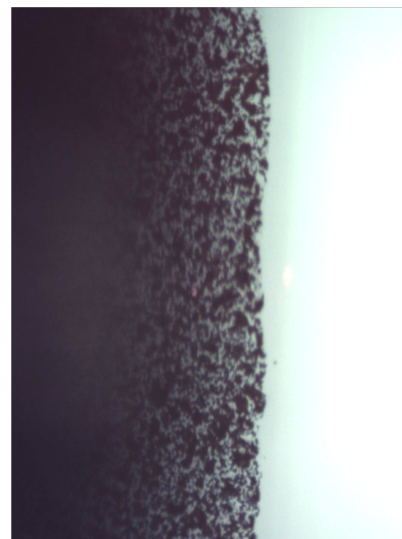
Figura D.2: Imagen óptico AFM en superficie mica para la variación de tiempos de sonicación.



(a) Molienda 30 min y sonication 5 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO



(b) Molienda 30 min y sonication 5 horas en EtOH sobre Si₂O

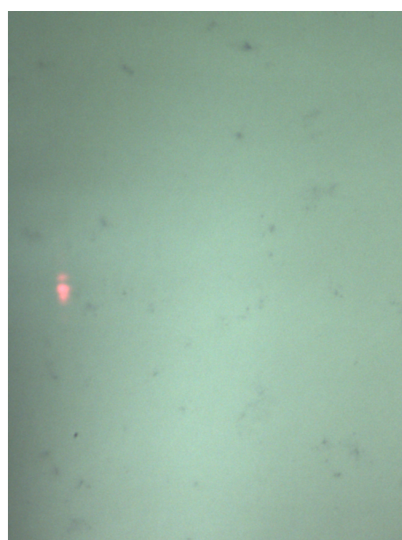


(c) Molienda 30 min y sonication 4 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO con aerógrafo

Figura D.3: Imagen óptico AFM en superficies de mica, vidrio recubierto con ITO y Si₂O con COF 2D TpBpy.



(a) Sonicación 5 horas de EtOH sobre mica



(b) Sonicación 5 horas de EtOH sobre vidrio recubierto con ITO



(c) Sonicación 5 horas de 5 horas en EtOH sobre Si₂O

Figura D.4: Imagen óptico AFM en superficies de mica, vidrio recubierto con ITO y Si₂O sin COF 2D TpBpy.

Anexo E. Estudio morfológico y de propiedades mecánicas de superficies

Tabla E.1: Resumen estudio morfológico y de propiedades mecánicas de superficies sin COF 2D TpBpy.

Superficie	Morfología			Propiedades mecánicas		
	Tamaño imagen [μm]	Altura promedio [μm]	Rugosidad	Adhesión [nN]	Fuerza [nN]	Módulo de Young [MPa]
Mica	5	5,19	0,64	$58,5 \pm 2,8$	$117,9 \pm 80,3$	$72,3 \pm 53,11$
Mica	20	124,69	5,06	$54,4 \pm 11,96$	$117,4 \pm 14,4$	
Vidrio recubierto con ITO	5	16,34	1,92	$30,5 \pm 6,1$	$114,8 \pm 5,4$	$81,3 \pm 56,8$
Vidrio recubierto con ITO	20	10,75	1,81	$42,8 \pm 8,8$	$109,9 \pm 10,3$	
SiO ₂	5	13,55	1,37	$38,5 \pm 2,3$	$96,9 \pm 1,3$	$98,8 \pm 12,2$
SiO ₂	20	69,89	5,21	$70,5 \pm 13,6$	$94,2 \pm 6,1$	

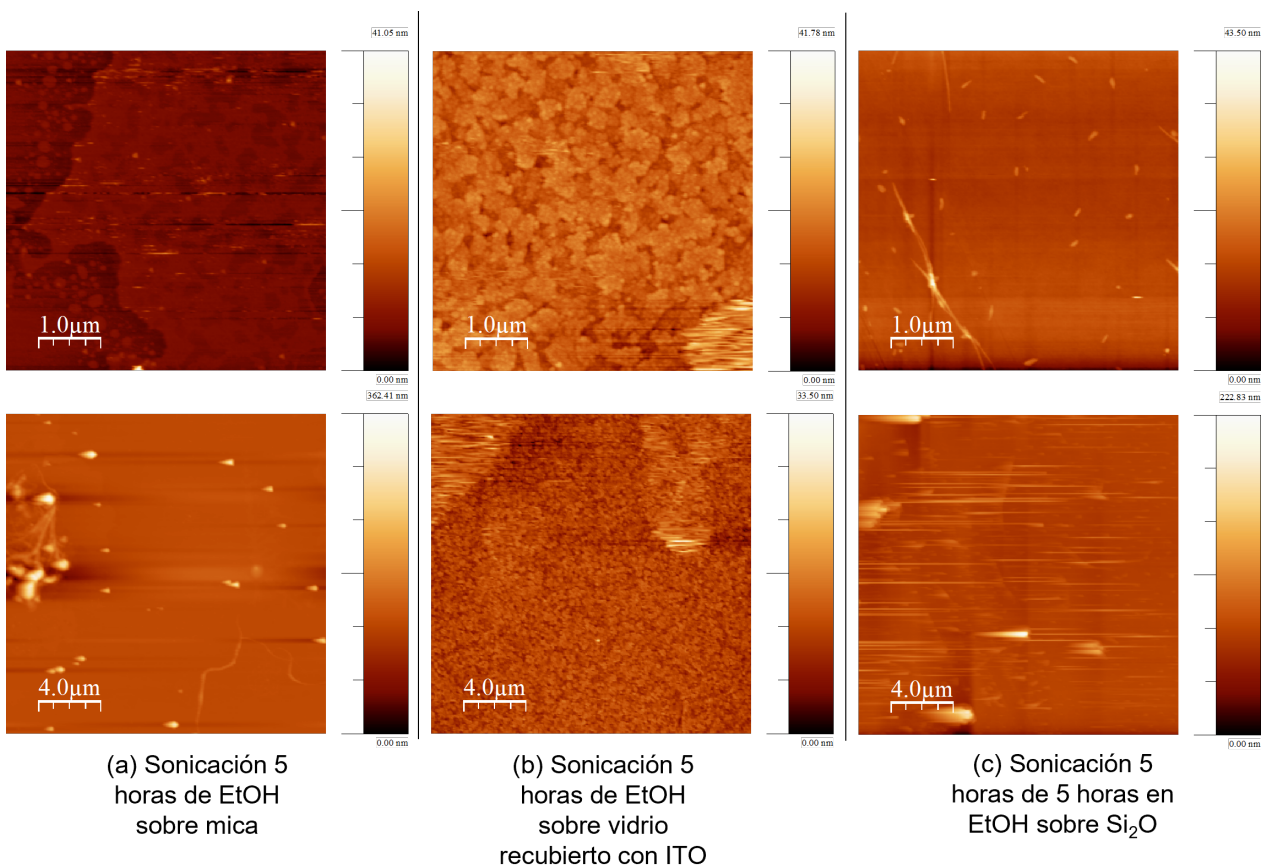


Figura E.1: Imagen AFM morfología de etanol sonicado 5 horas sobre las superficies.

Anexo F. Imágenes morfología asociada en el estudio de propiedades mecánicas COF 2D

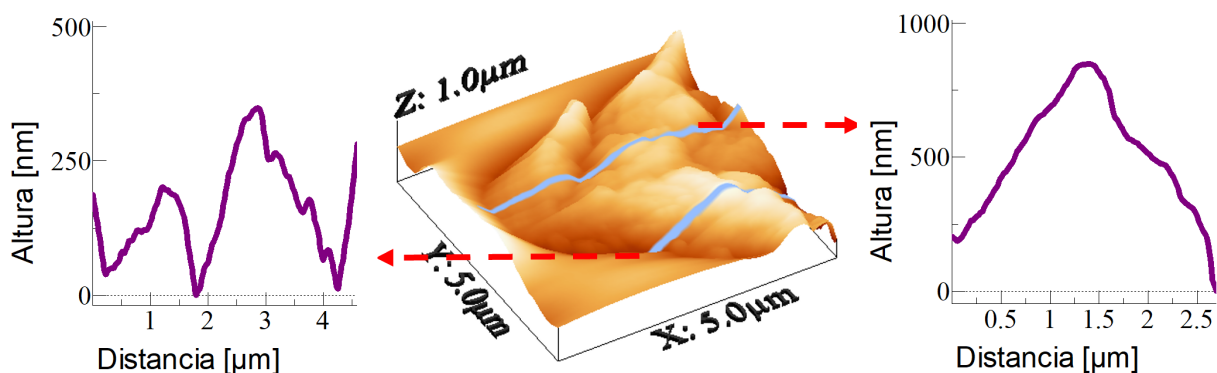


Figura F.1: Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en IPA sobre mica por *drop casting*.

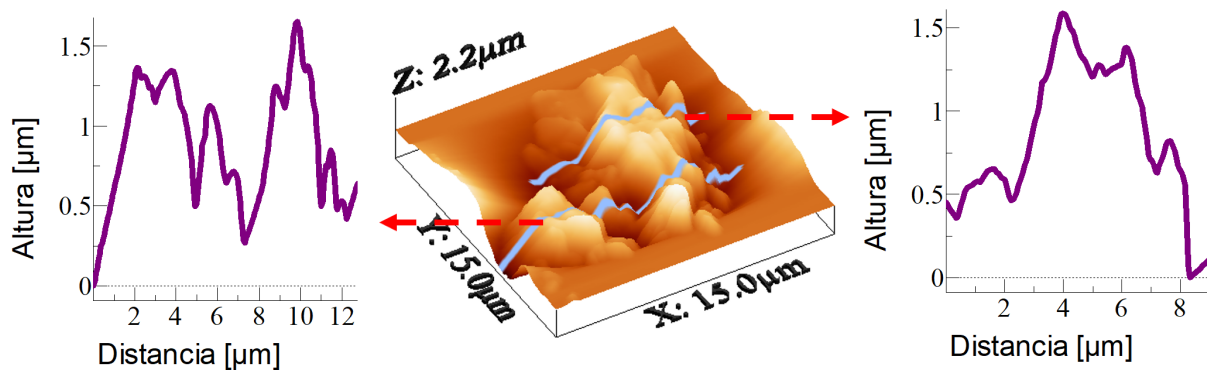


Figura F.2: Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 60 minutos y sonicado 5 horas en IPA sobre mica por *drop casting*.

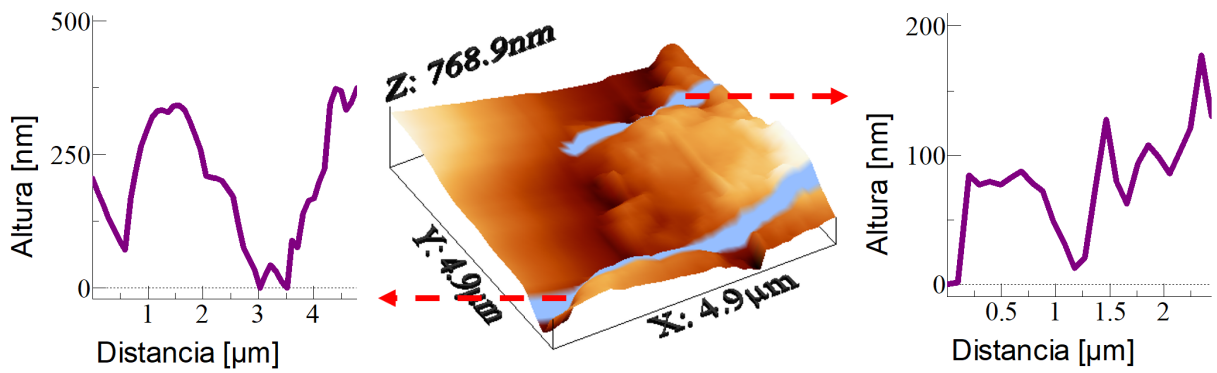


Figura F.3: Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre mica por *drop casting*.

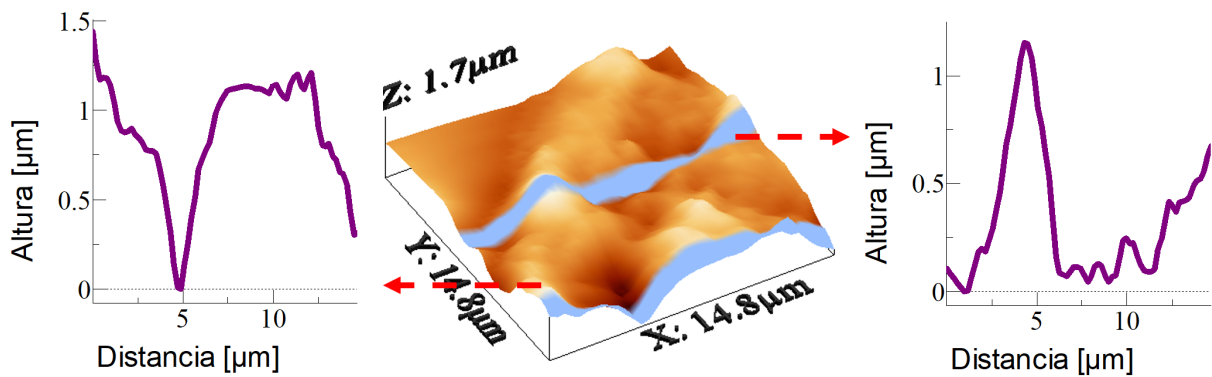


Figura F.4: Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 60 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre mica por *drop casting*.

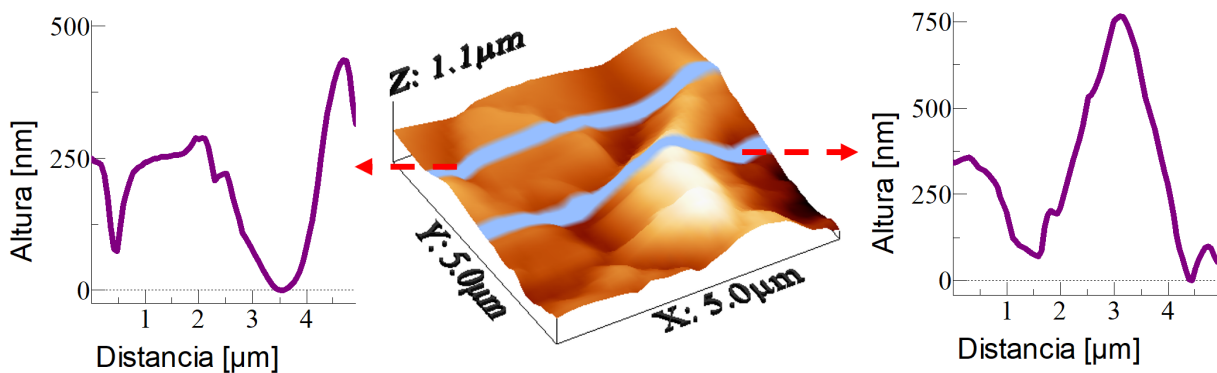


Figura F.5: Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 2,5 horas en IPA sobre mica por *drop casting*.

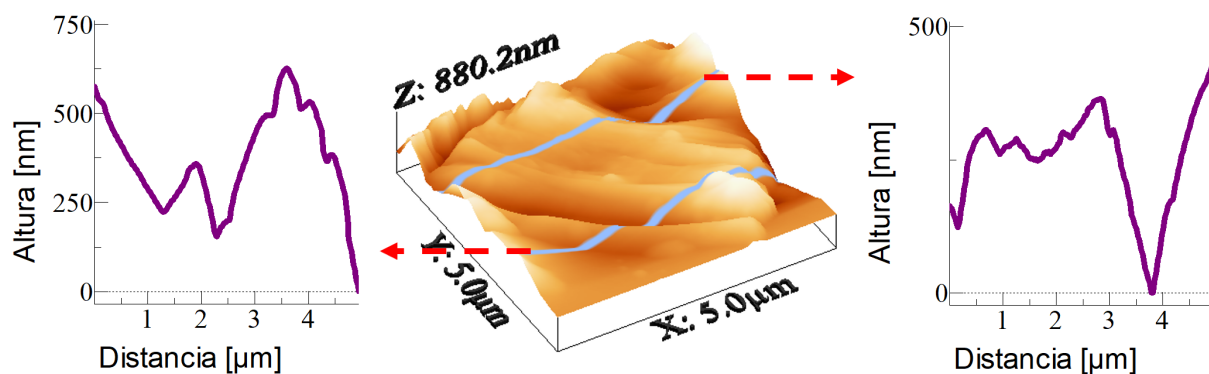


Figura F.6: Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 10 horas en IPA sobre mica por *drop casting*.

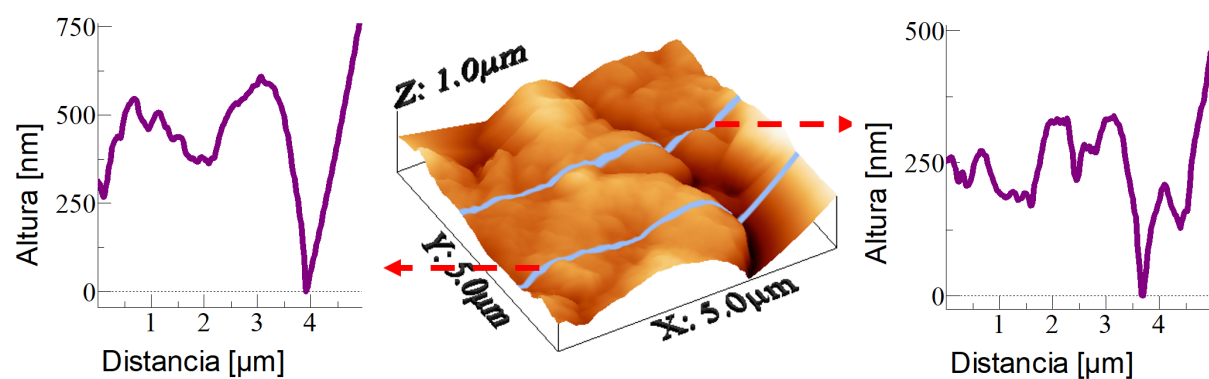


Figura F.7: Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 2,5 horas en EtOH sobre mica por *drop casting*.

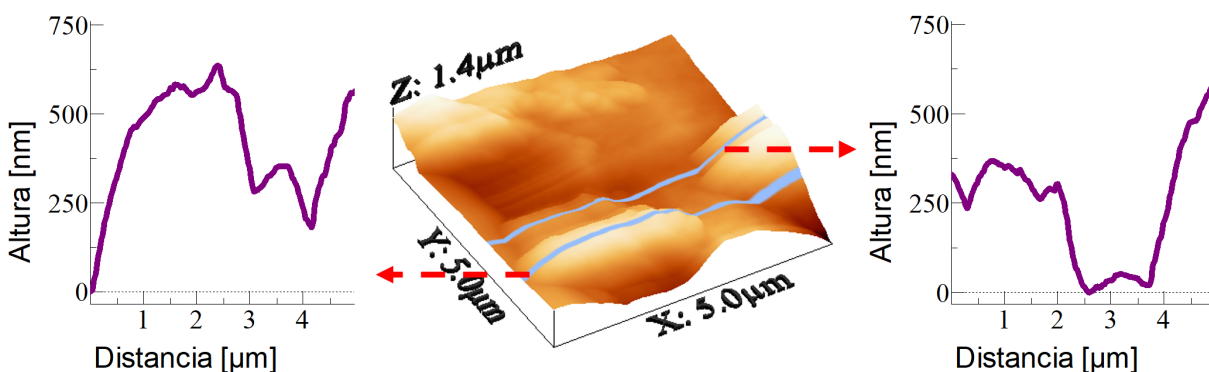


Figura F.8: Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 10 horas en EtOH sobre mica por *drop casting*.

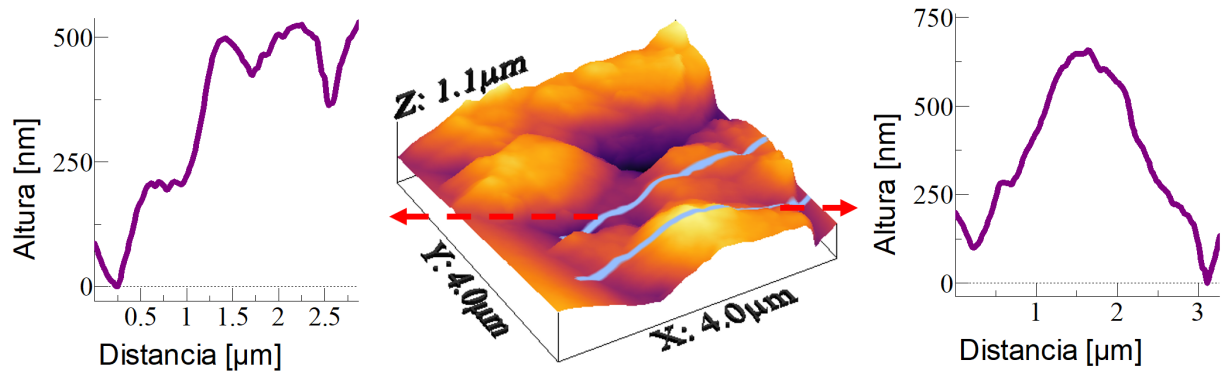


Figura F.9: Imagen AFM morfología asociada a estudio mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO por *drop casting*.

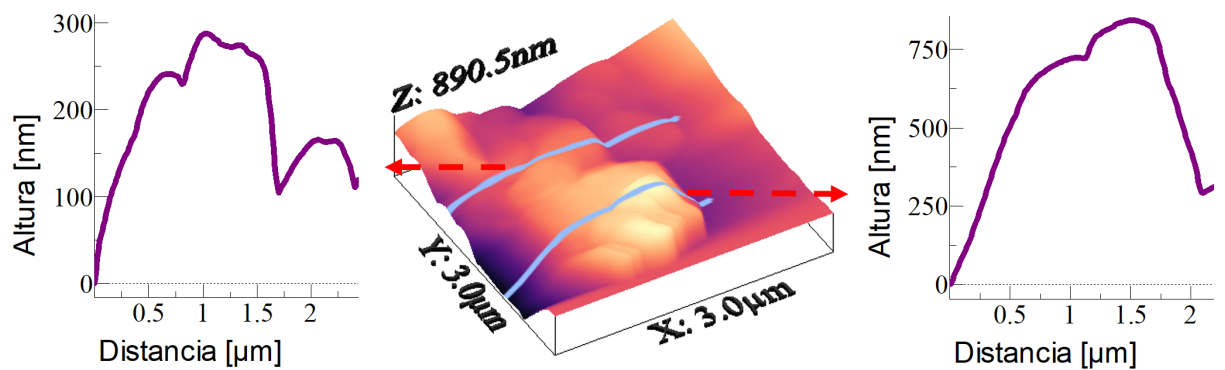


Figura F.10: Imagen AFM morfología asociada a estudio mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre SiO_2 por *drop casting*.

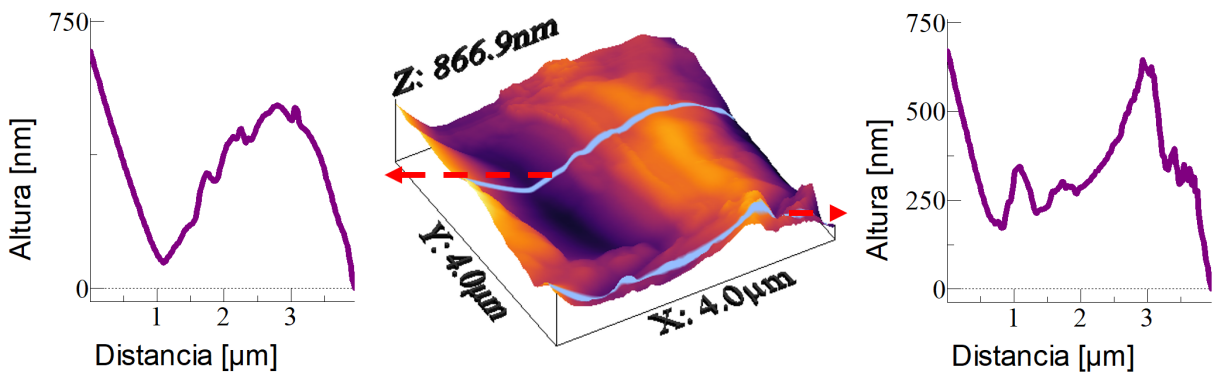


Figura F.11: Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 4 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO por *spray coating*.

Anexo G. Imágenes adicionales morfología COF 2D

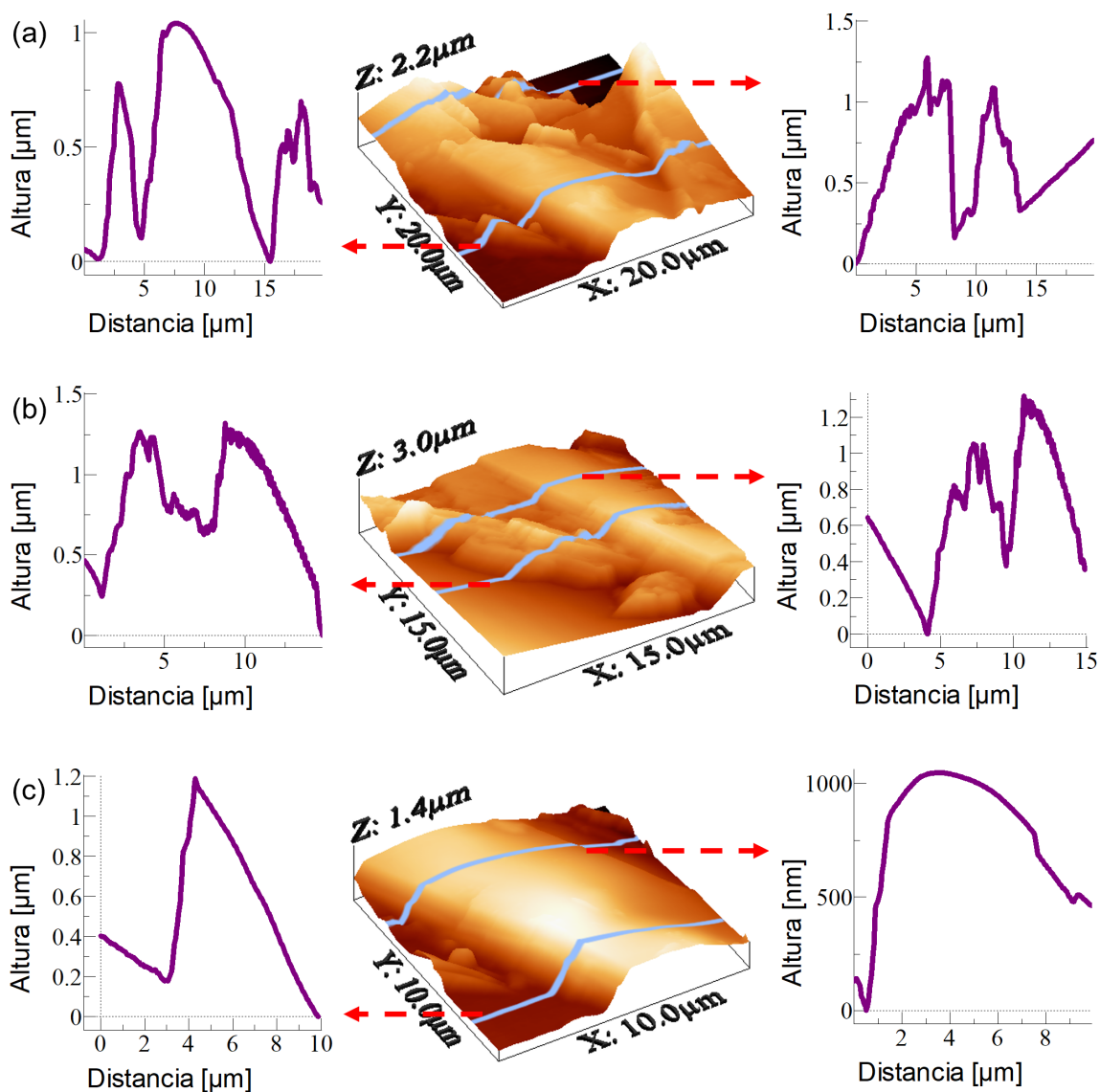


Figura G.1: Imágenes AFM adicionales de la topografía 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 5 minutos en IPA sobre mica por *drop casting*.

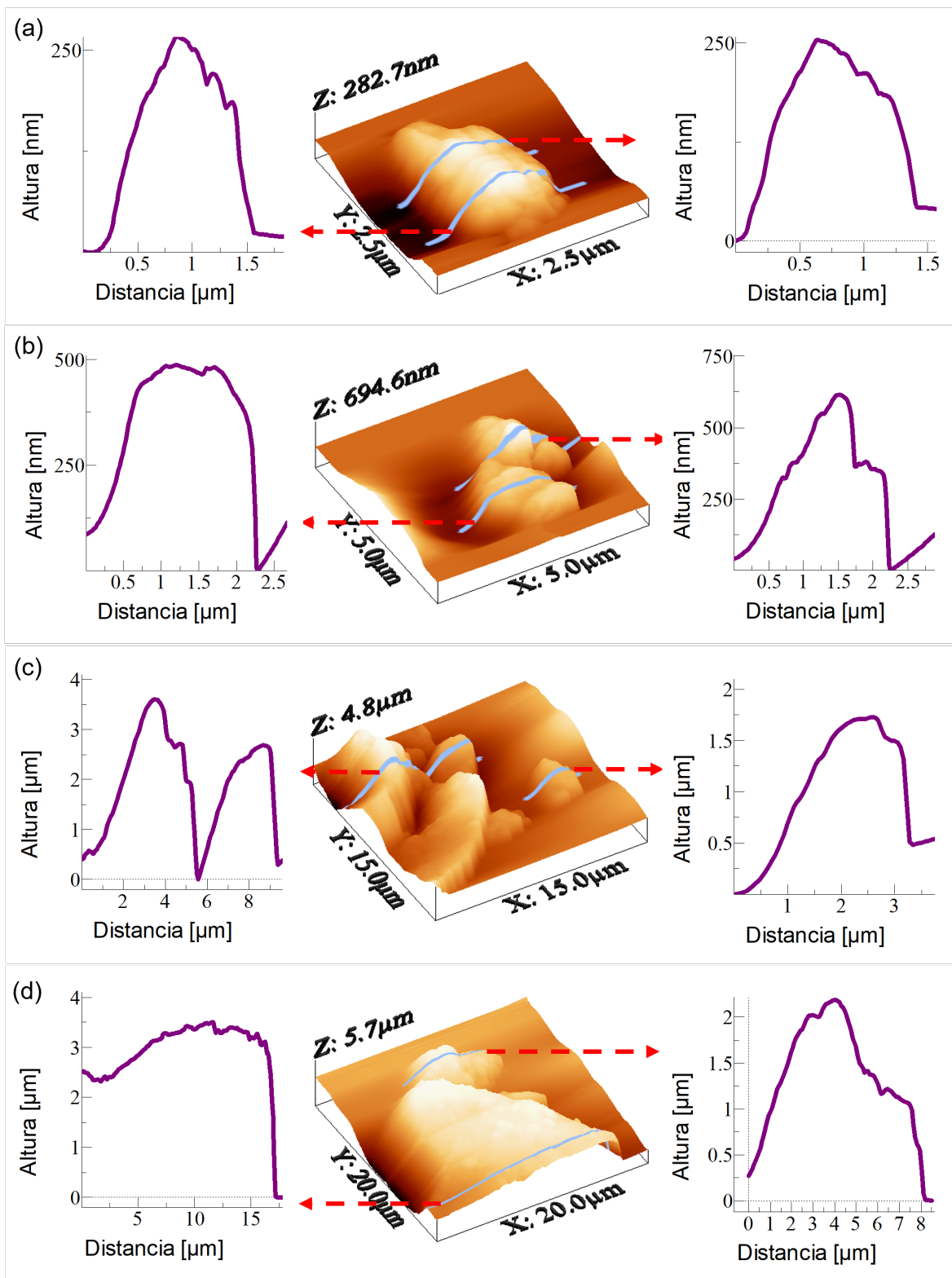


Figura G.2: Imágenes AFM adicionales de la topografía 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en IPA sobre mica por *drop casting*.

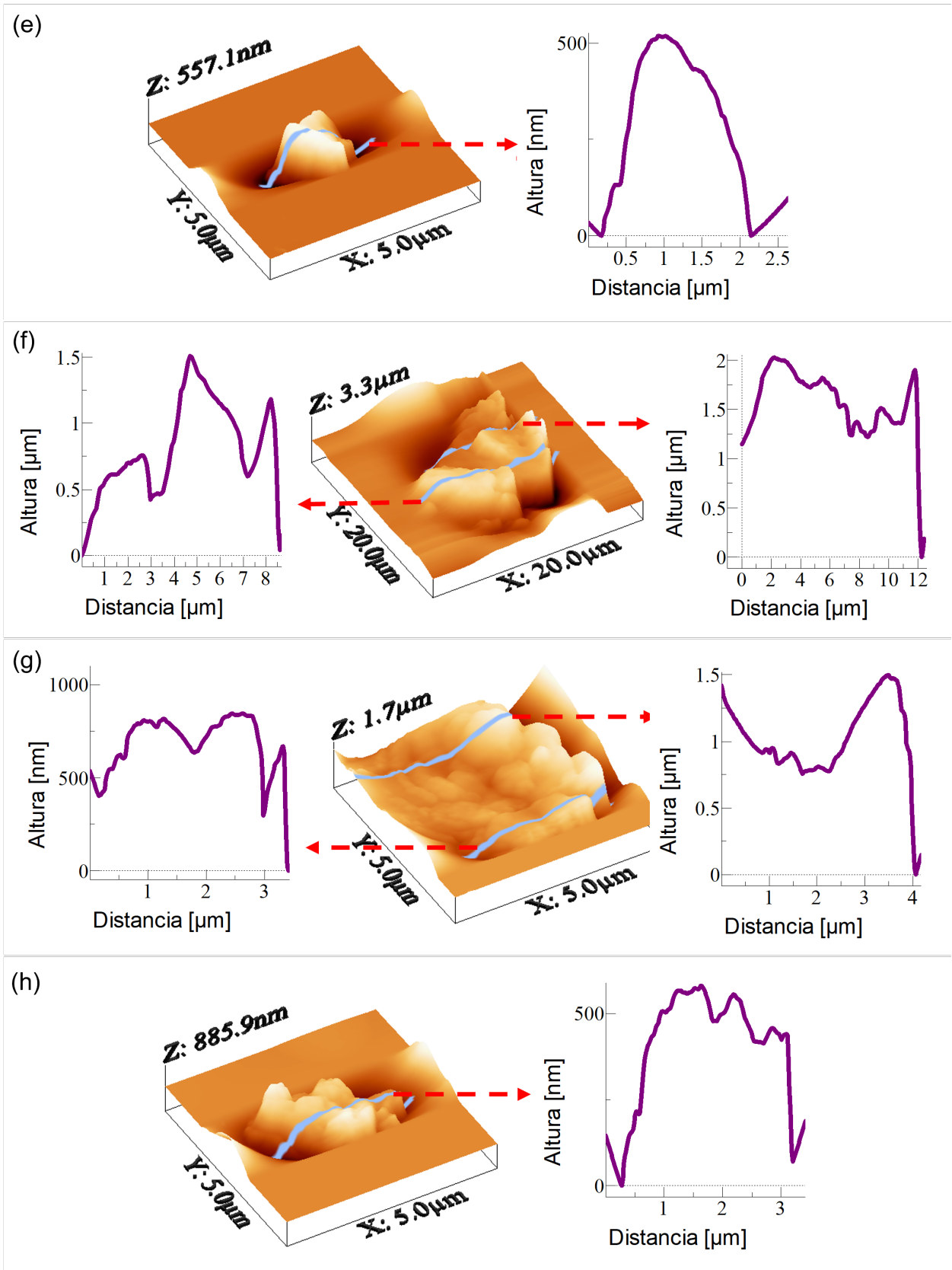


Figura G.3: Imágenes AFM adicionales de la topografía 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en IPA sobre mica por *drop casting*.

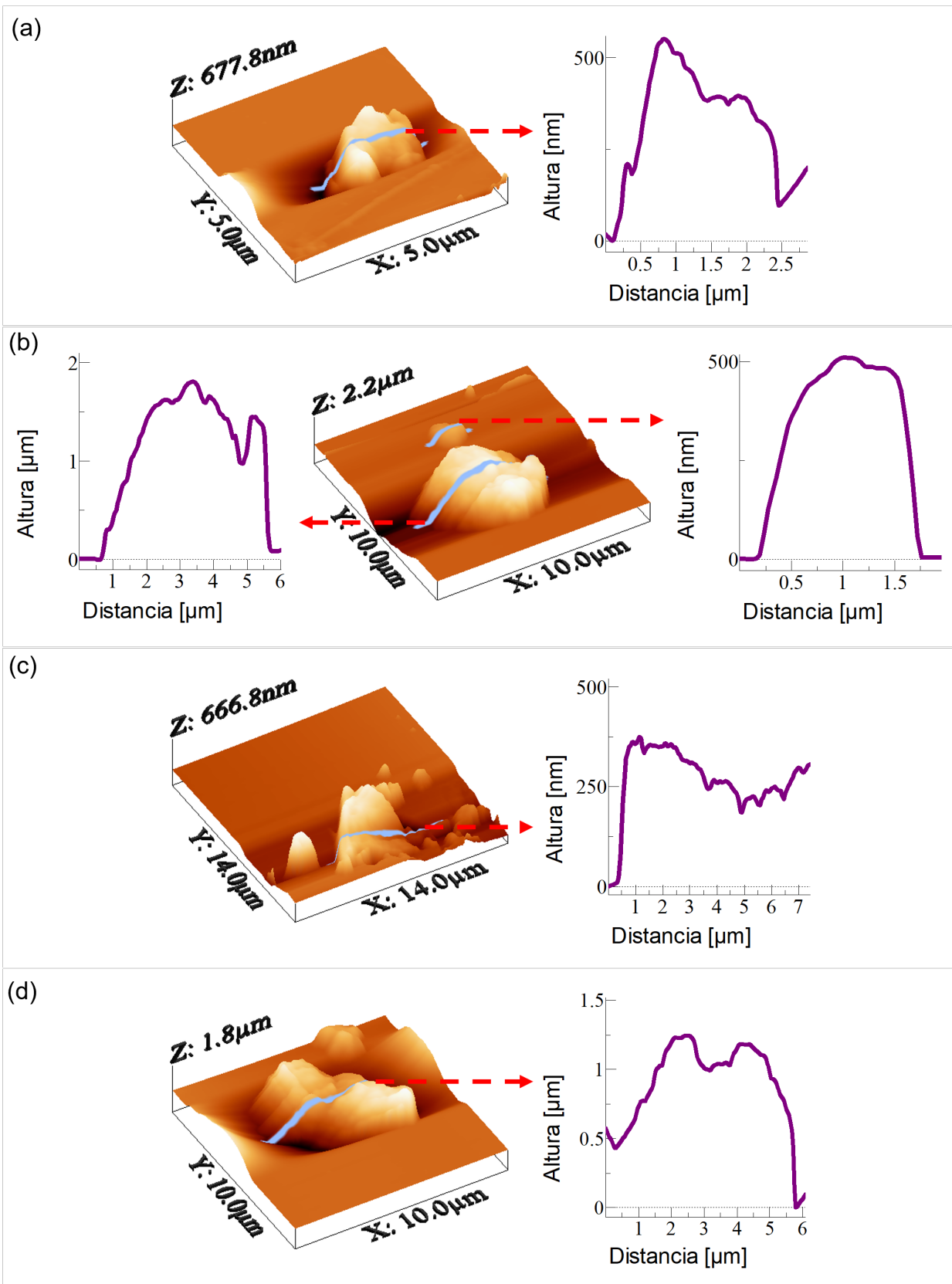


Figura G.4: Imágenes AFM adicionales de la topografía 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante mollienda 60 minutos y sonicado 5 horas en IPA sobre mica por *drop casting*.

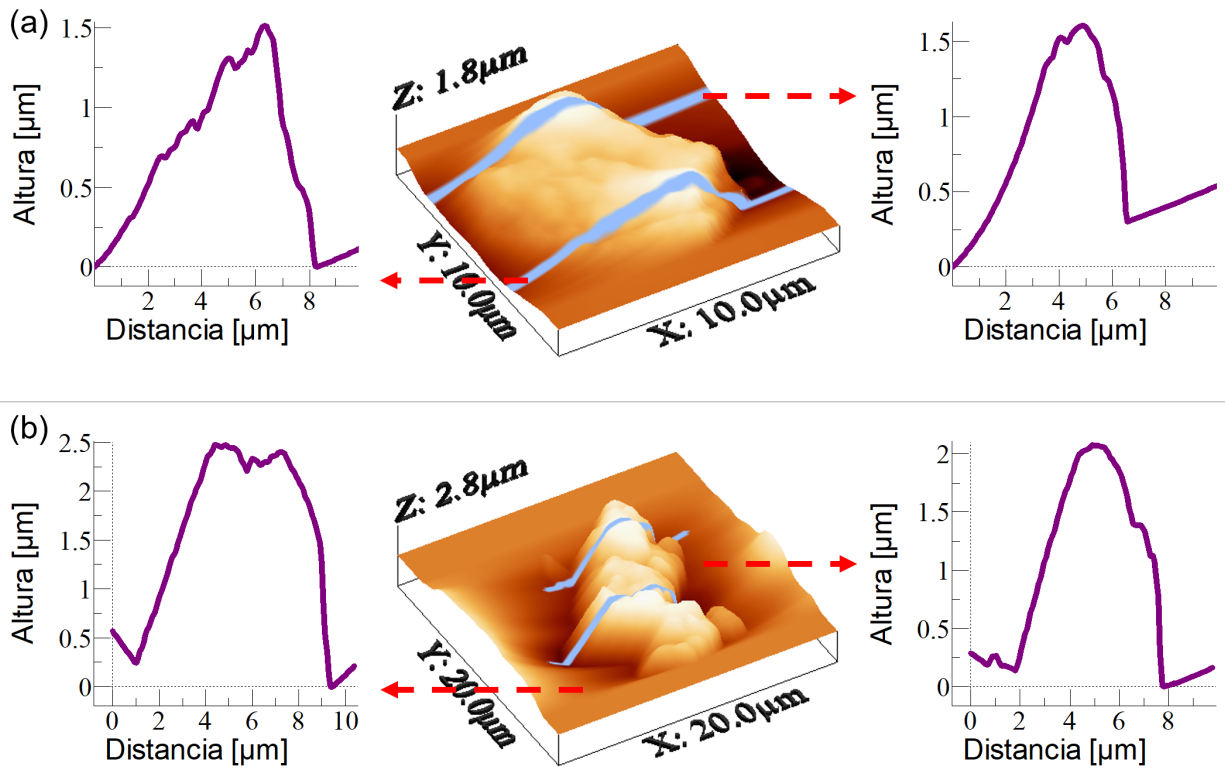


Figura G.5: Imágenes AFM adicionales de la topografía 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre mica por *drop casting*.

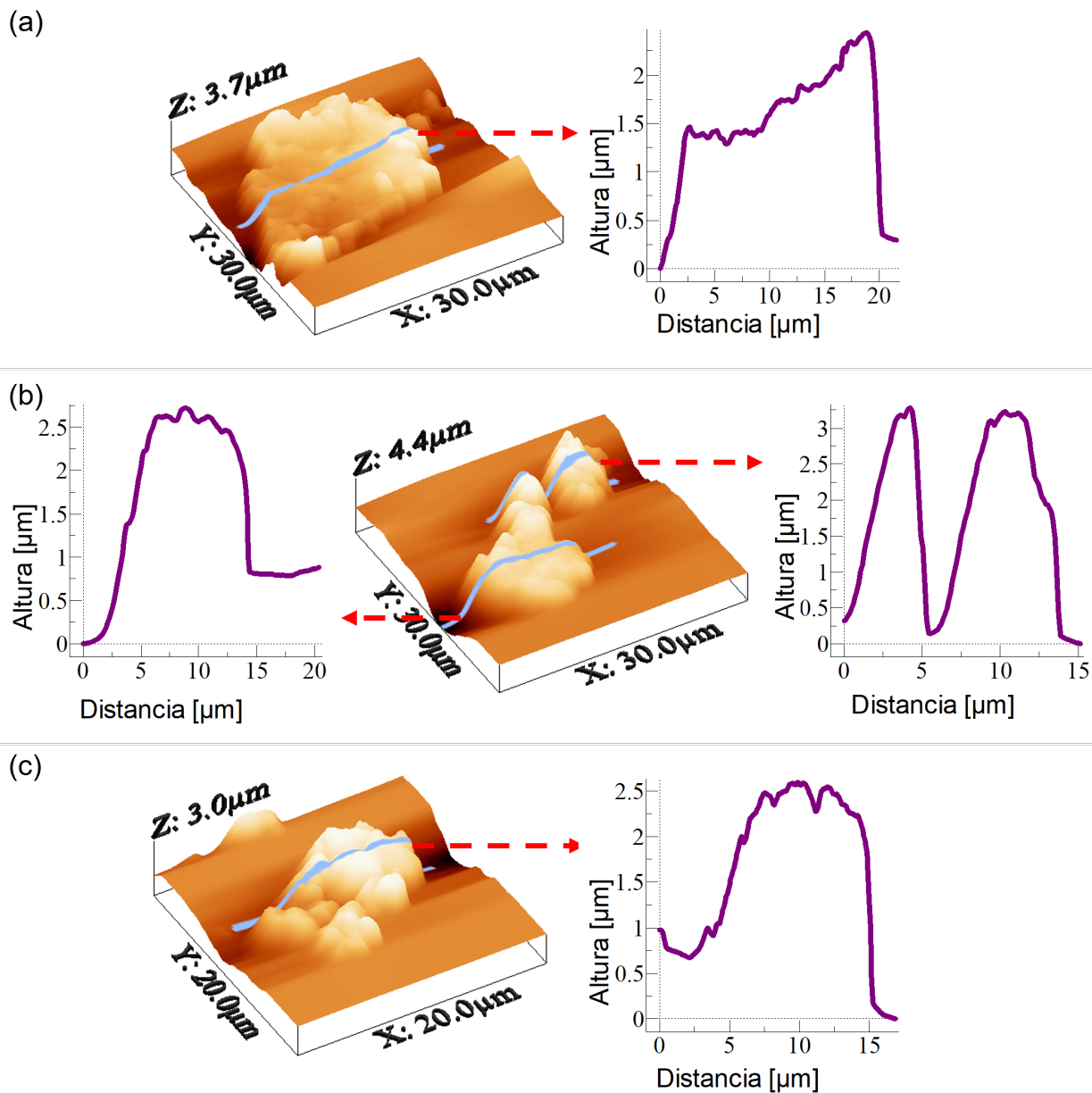


Figura G.6: Imágenes AFM adicionales de la topografía 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 60 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre mica por *drop casting*.

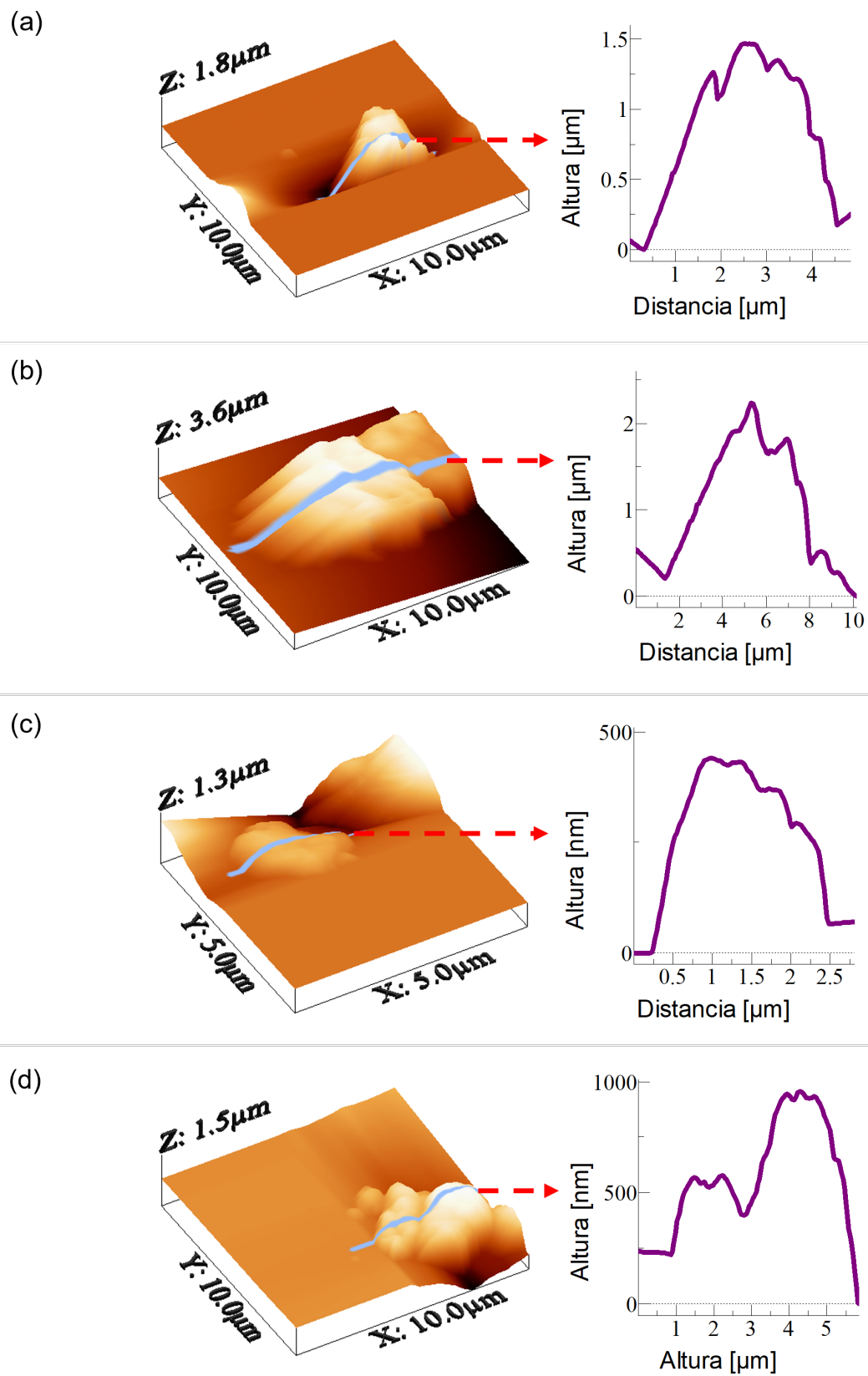


Figura G.7: Imagen AFM adicionales de la topografía 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en MeOH sobre mica por *drop casting*.

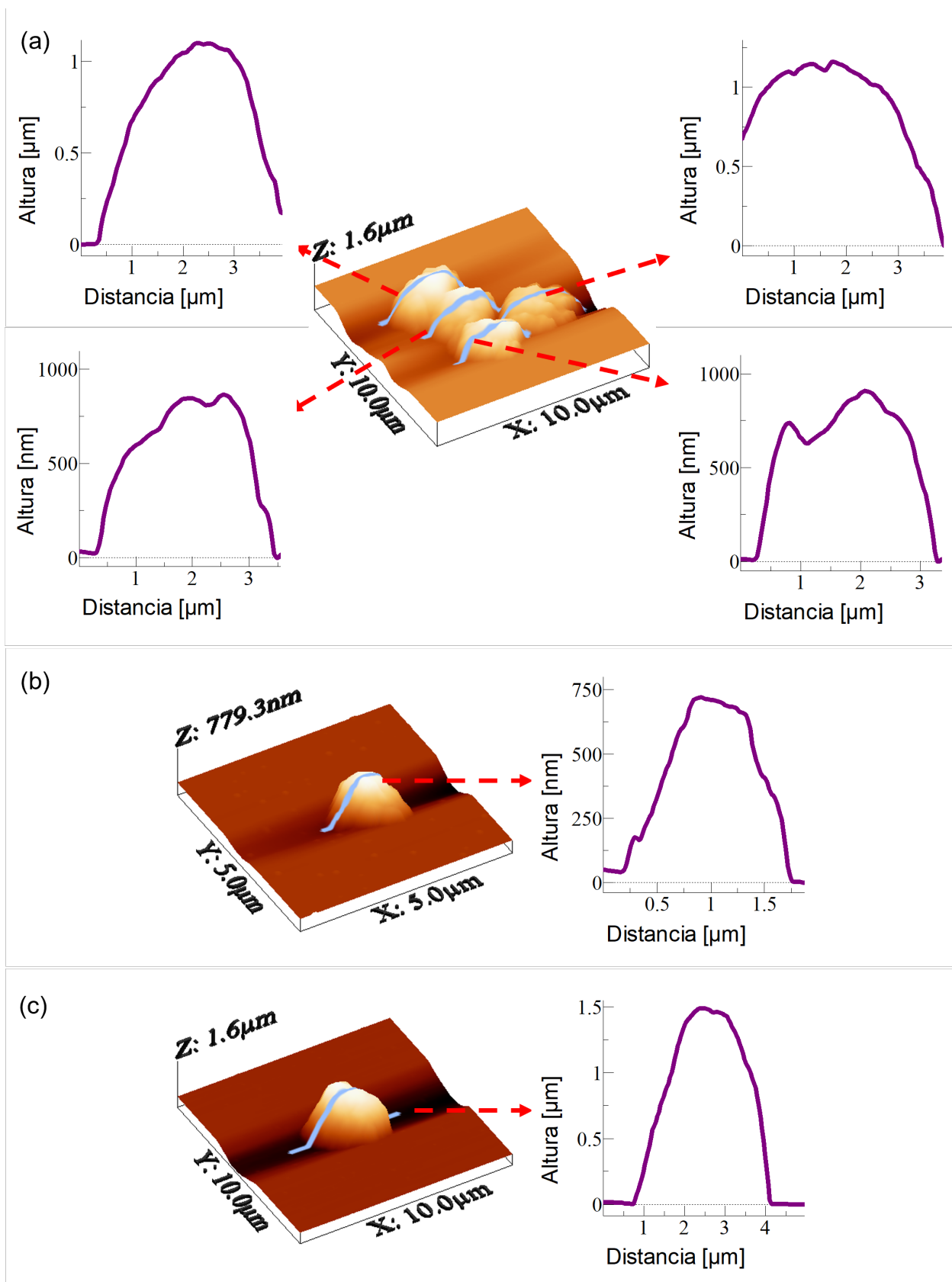


Figura G.8: Imagen AFM adicionales de la topografía 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 60 minutos y sonicado 5 horas en MeOH sobre mica por *drop casting*.

(d)

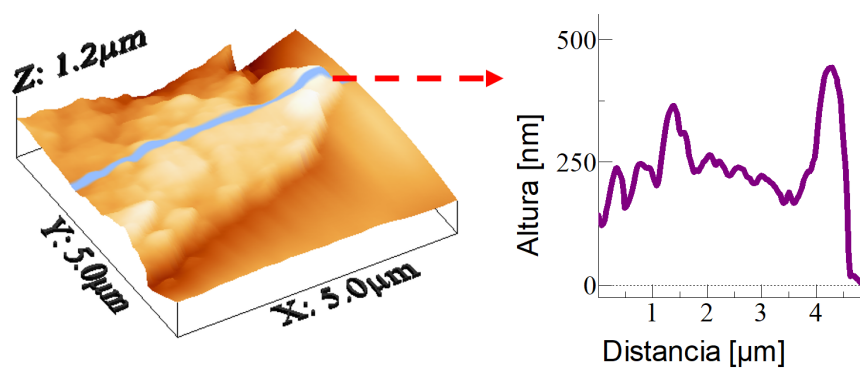


Figura G.9: Imagen AFM adicionales de la topografía 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 60 minutos y sonicado 5 horas en MeOH sobre mica por *drop casting*.

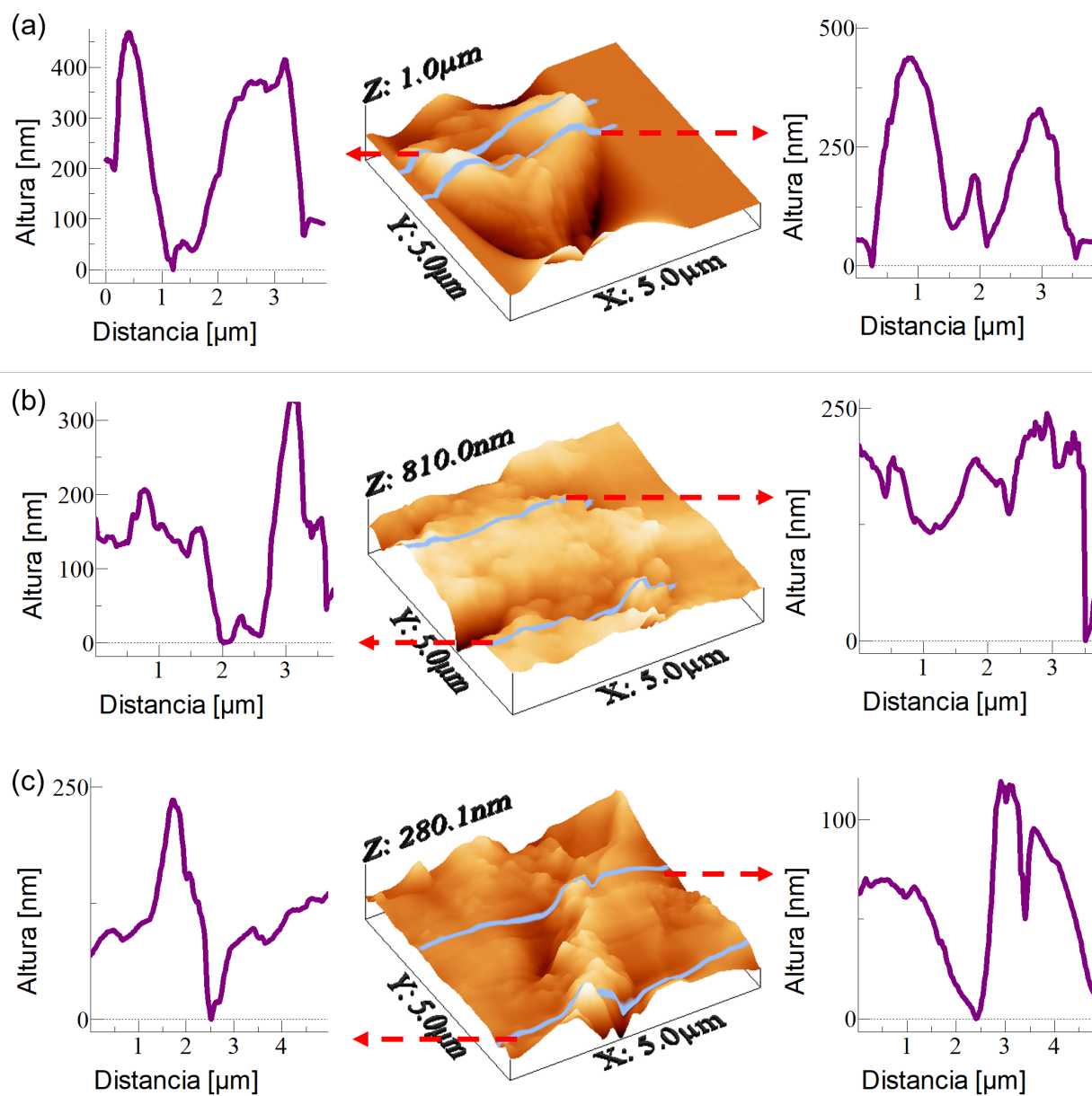


Figura G.10: Imagen AFM adicionales de la topografía 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 2,5 horas en IPA sobre mica por *drop casting*.

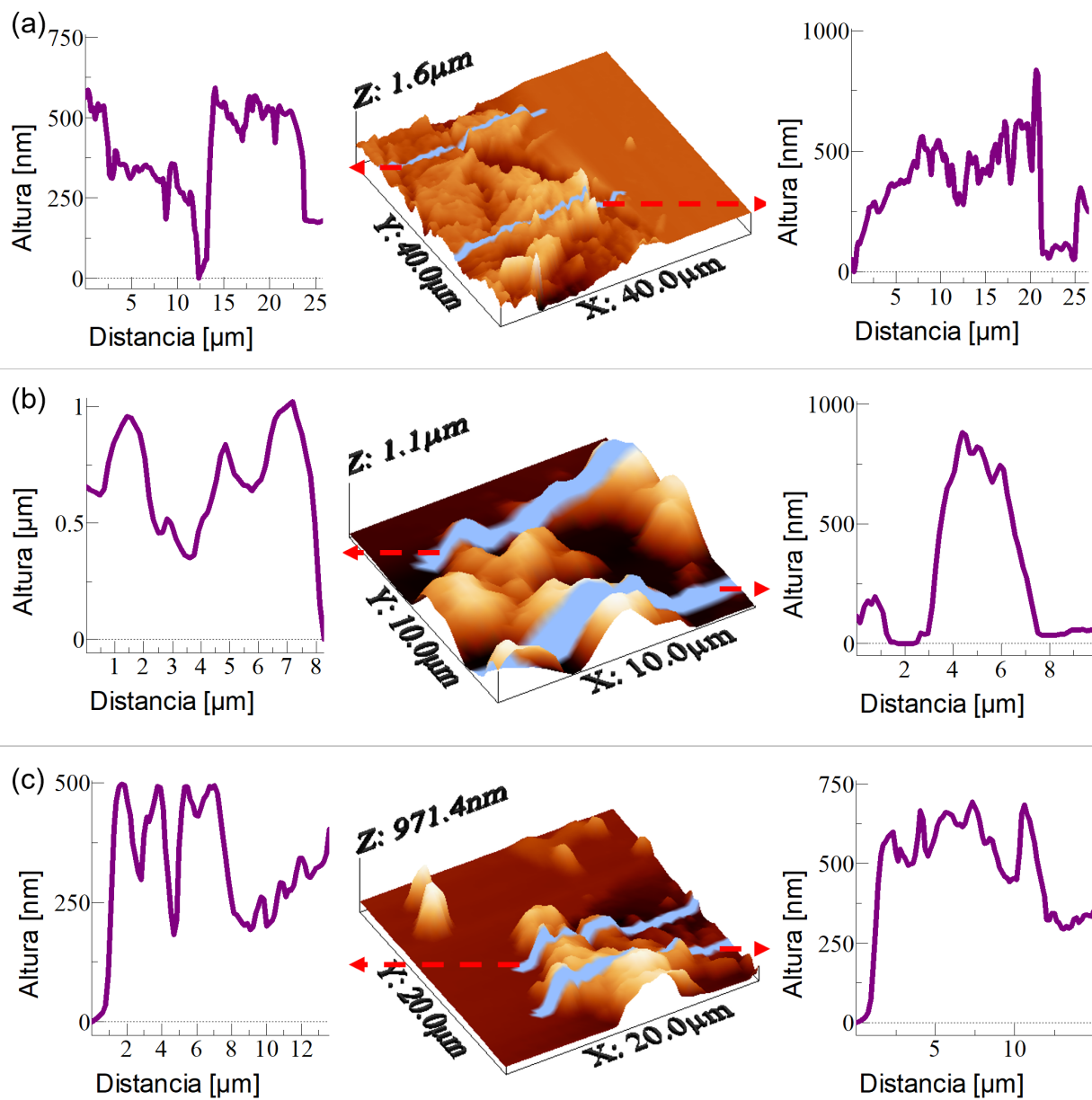


Figura G.11: Imagen AFM adicionales de la topografía 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 10 horas en IPA sobre mica por *drop casting*.

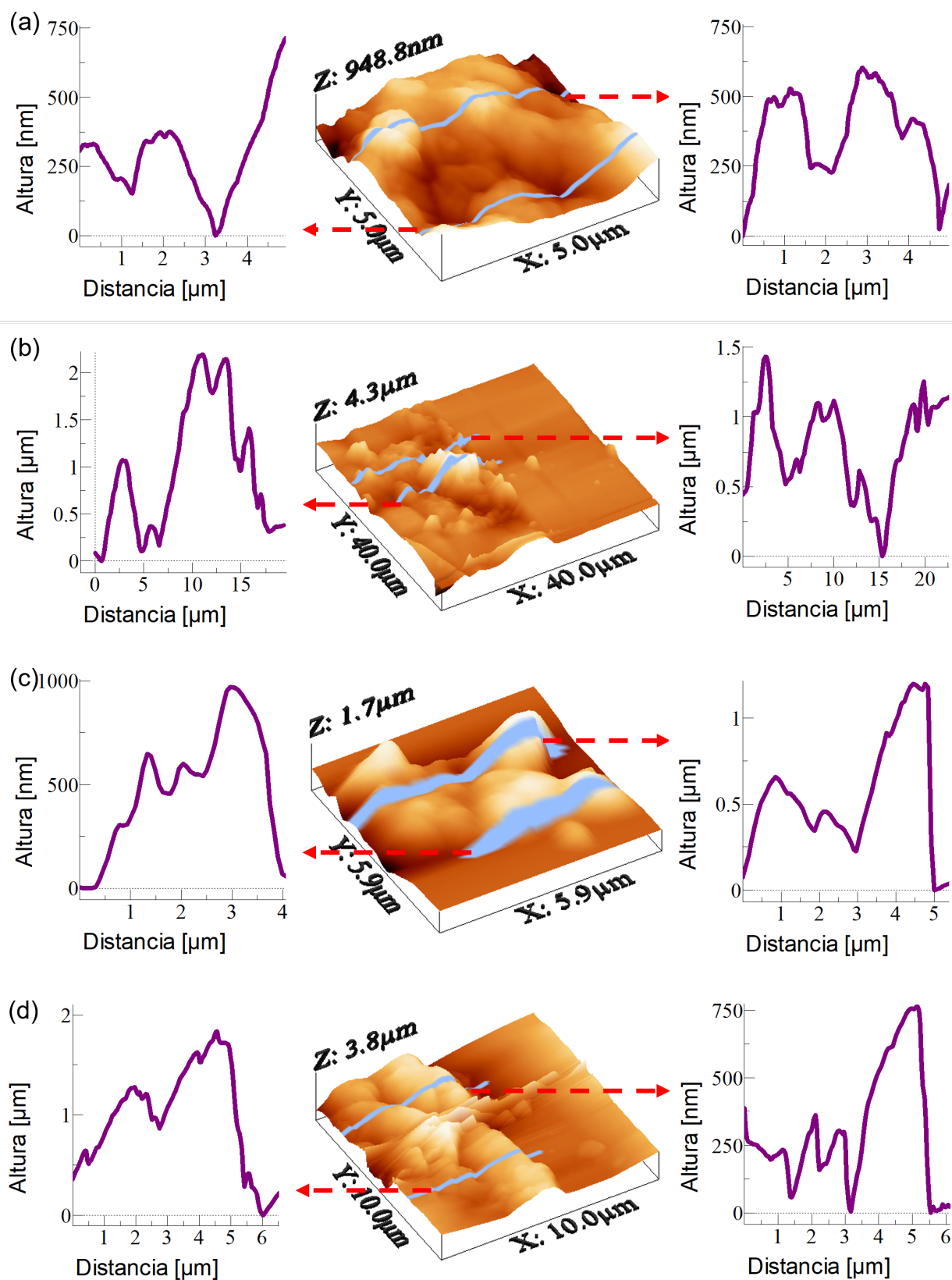


Figura G.12: Imagen AFM adicionales de la topografía 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 2,5 horas en EtOH sobre mica por *drop casting*.

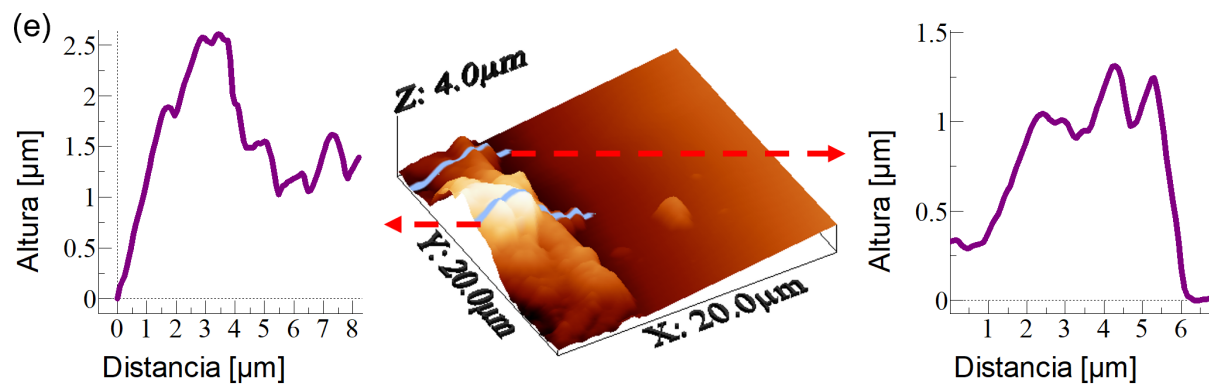


Figura G.13: Imagen AFM adicionales de la topografía 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 2,5 horas en EtOH sobre mica por *drop casting*.

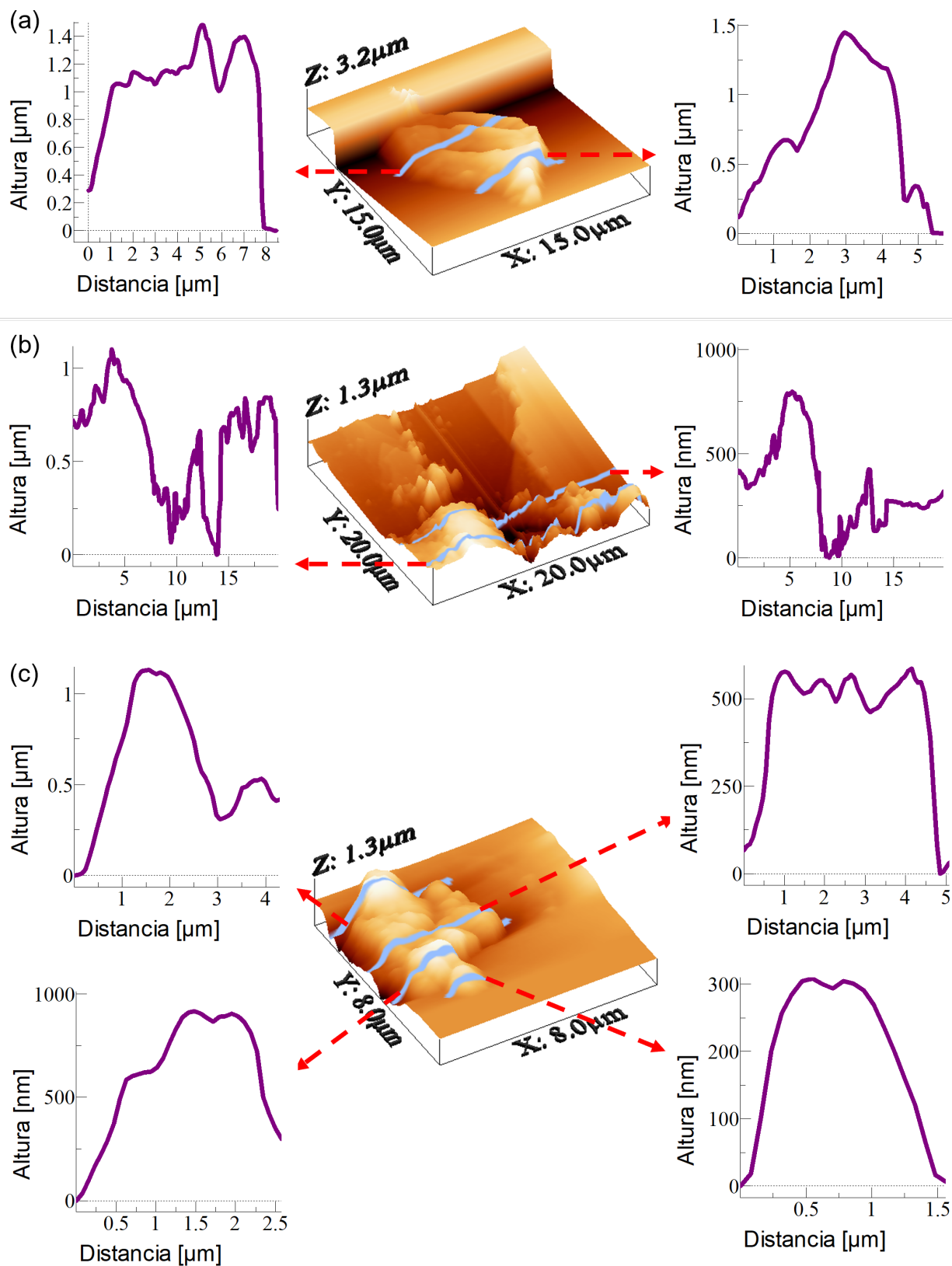


Figura G.14: Imagen AFM adicionales de la topografía 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 10 horas en EtOH sobre mica por *drop casting*.

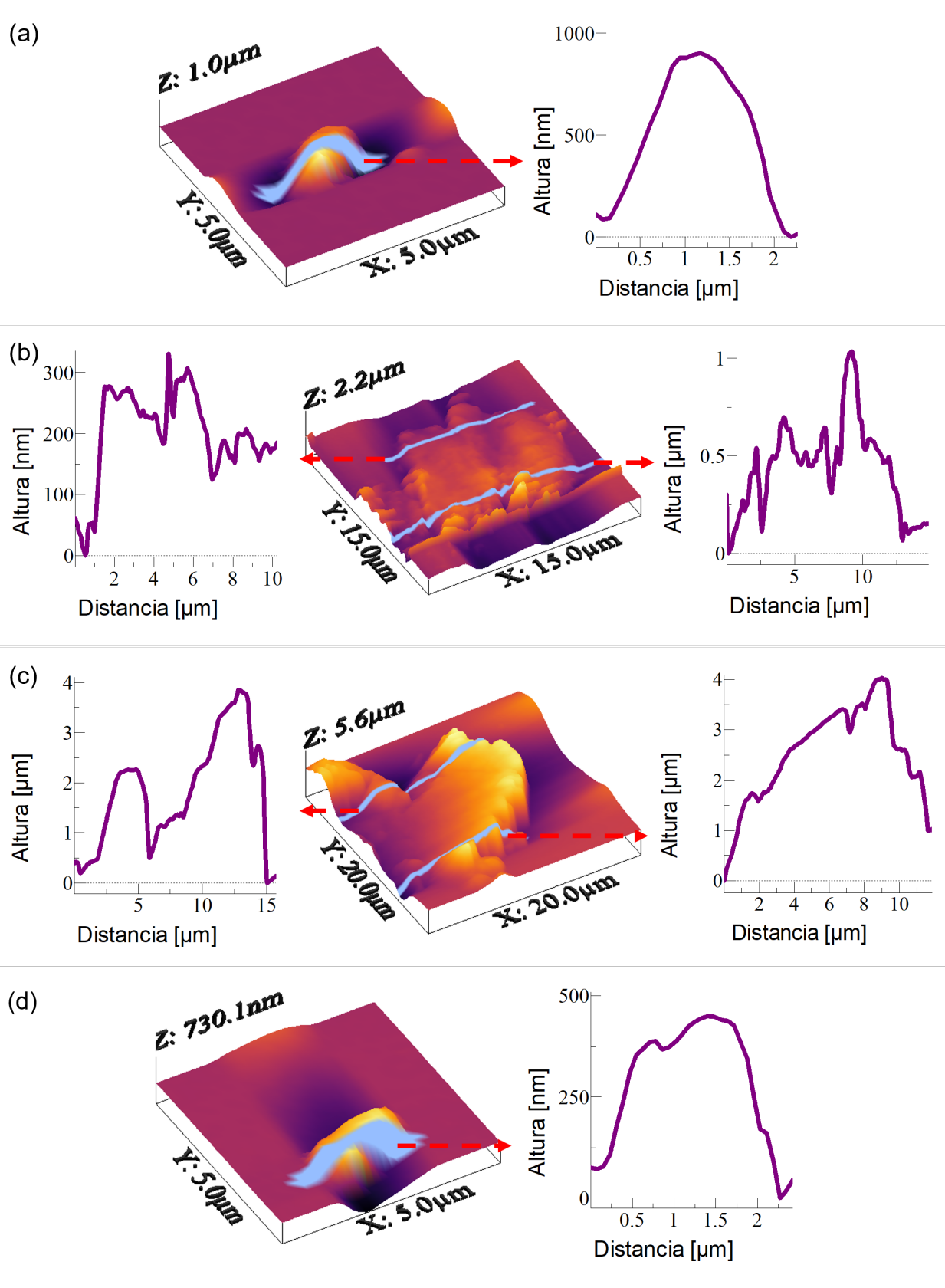


Figura G.15: Imagen AFM adicionales de la topografía 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO por *drop casting*.

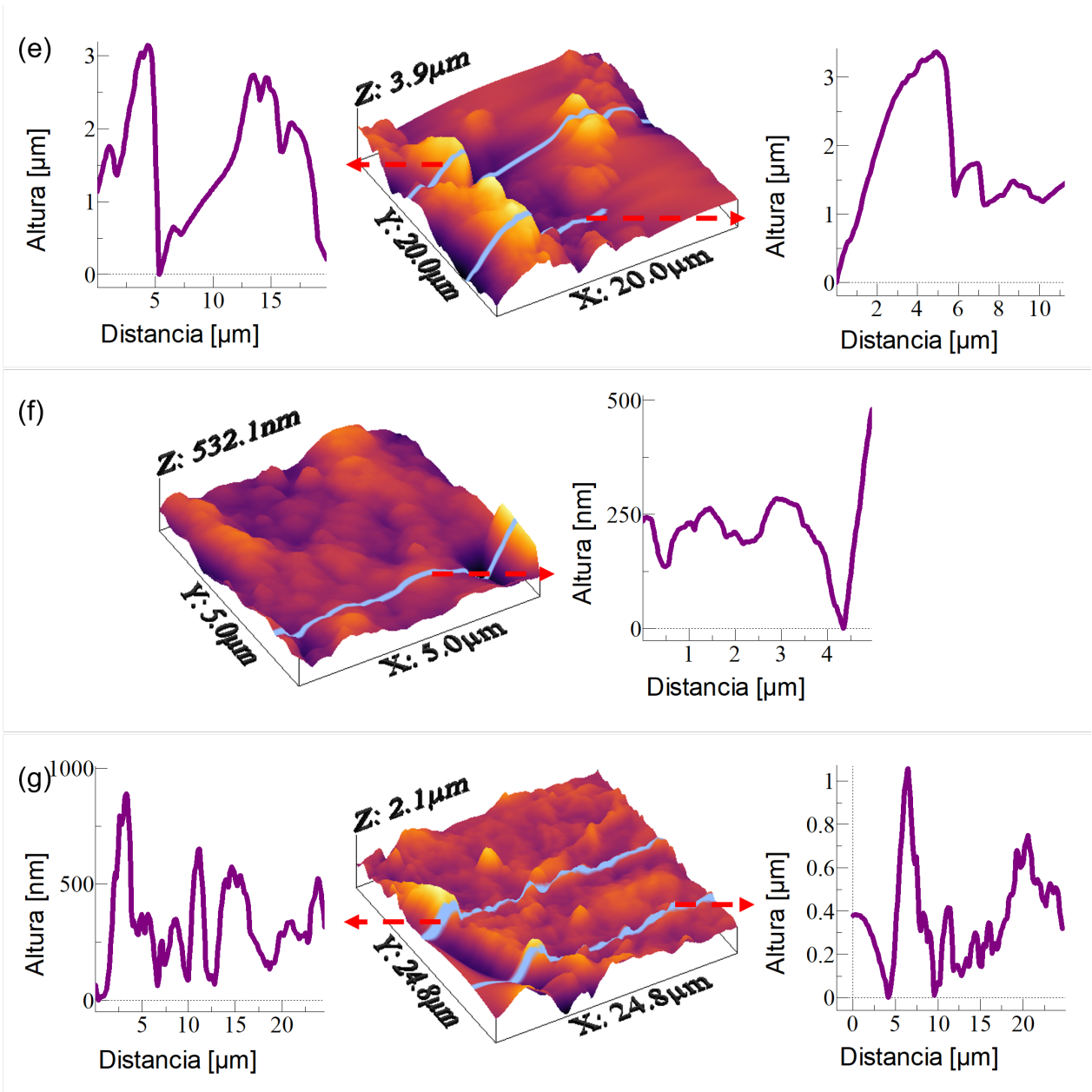


Figura G.16: Imagen AFM adicionales de la topografía 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO por *drop casting*.

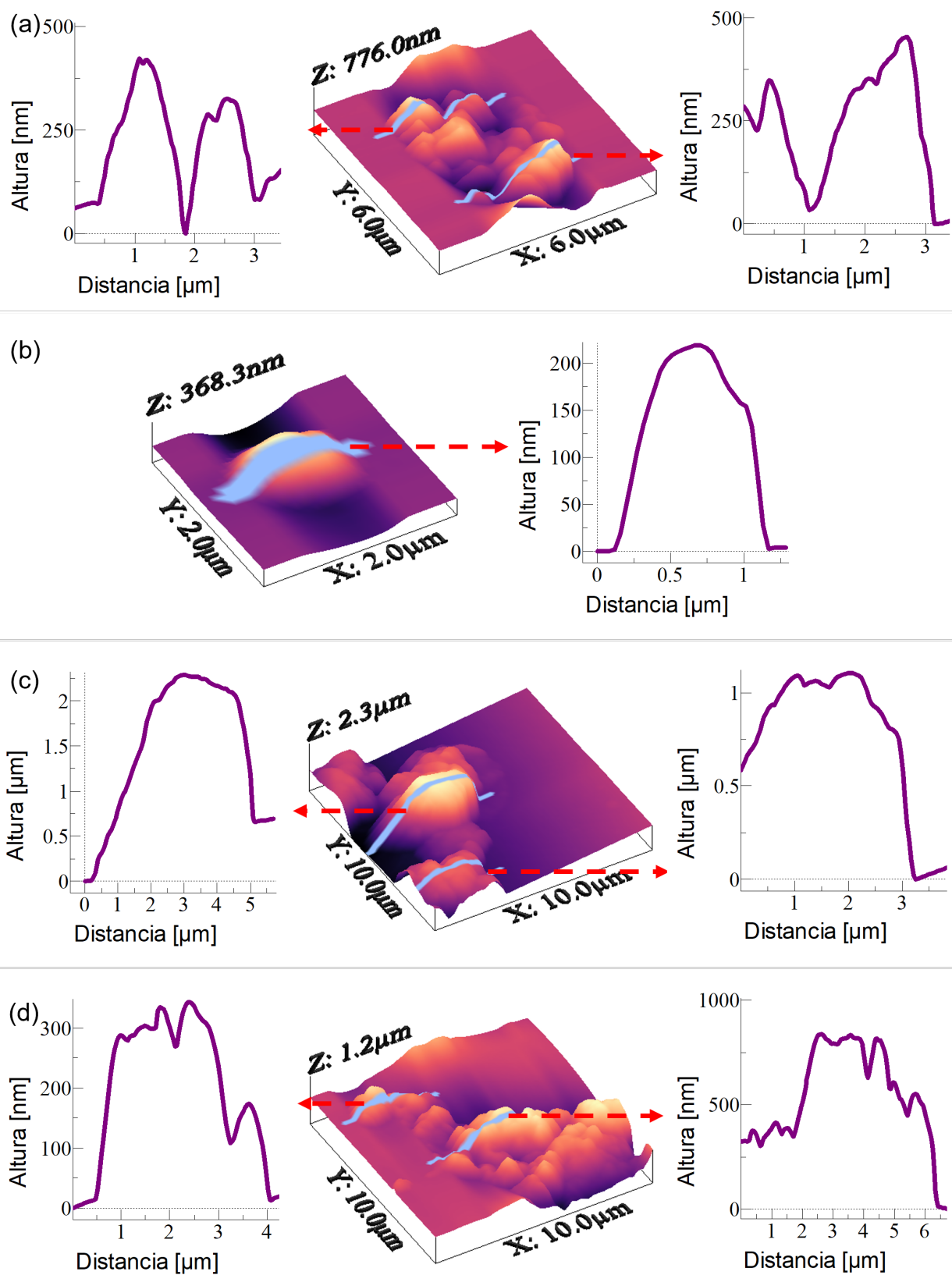


Figura G.17: Imagen AFM de la topografía en 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre SiO_2 por *drop casting*.

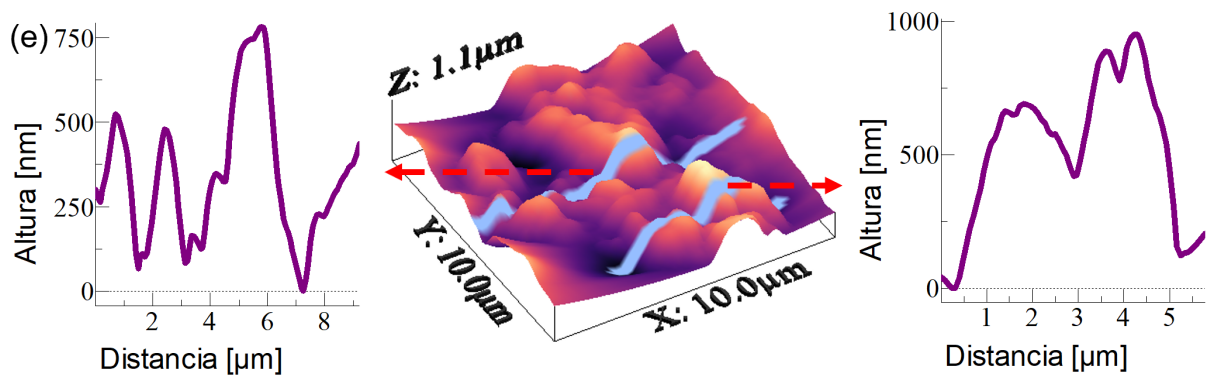


Figura G.18: Imagen AFM de la topografía en 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre SiO_2 por *drop casting*.

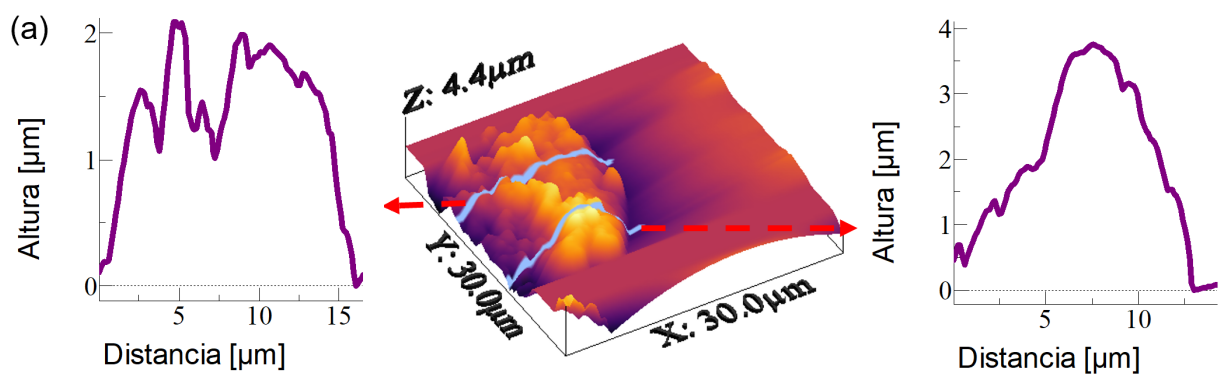


Figura G.19: Imagen AFM de la topografía en 3D y dos perfiles de altura representativos para el COF 2D TpBpy exfoliado mediante molienda 30 minutos y sonicado 4 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO por *spray coating*.

Anexo H. Imágenes adicionales propiedades mecánicas COF 2D

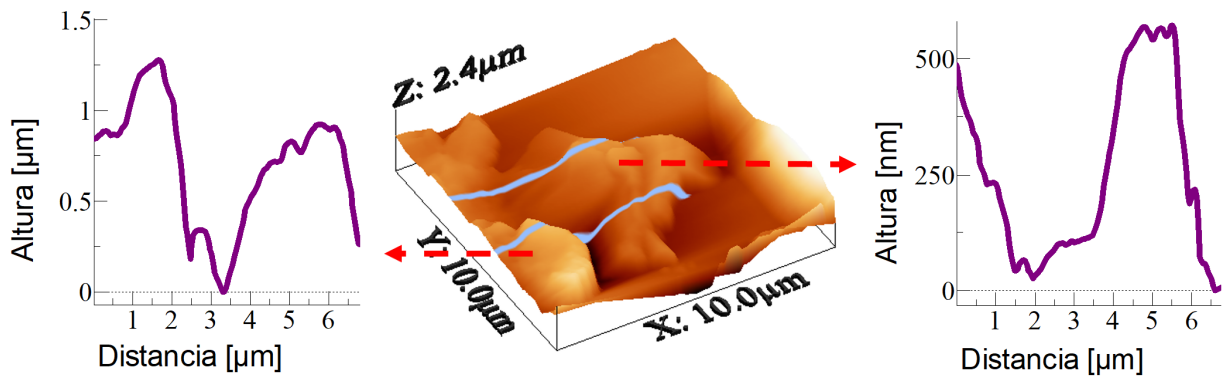


Figura H.1: Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 2,5 horas en IPA sobre mica.

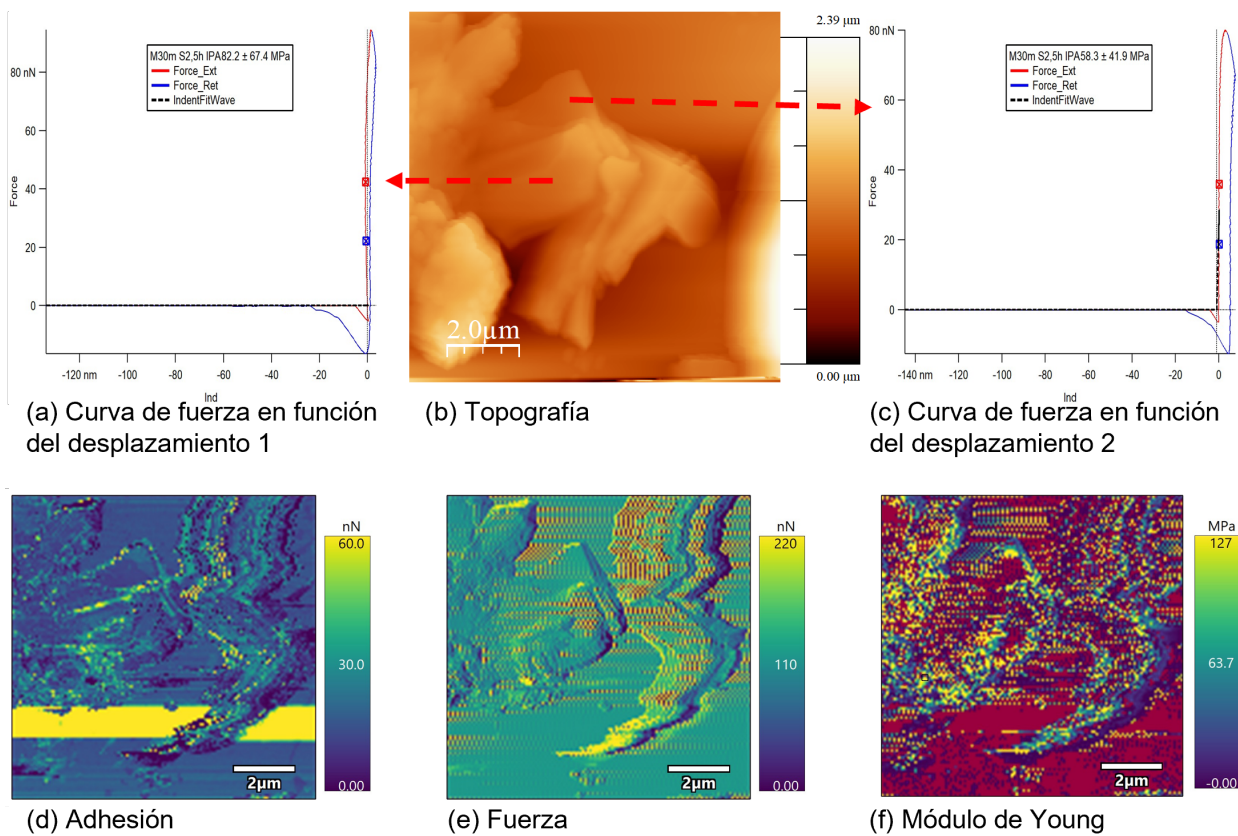


Figura H.2: Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 2,5 horas en IPA sobre mica.

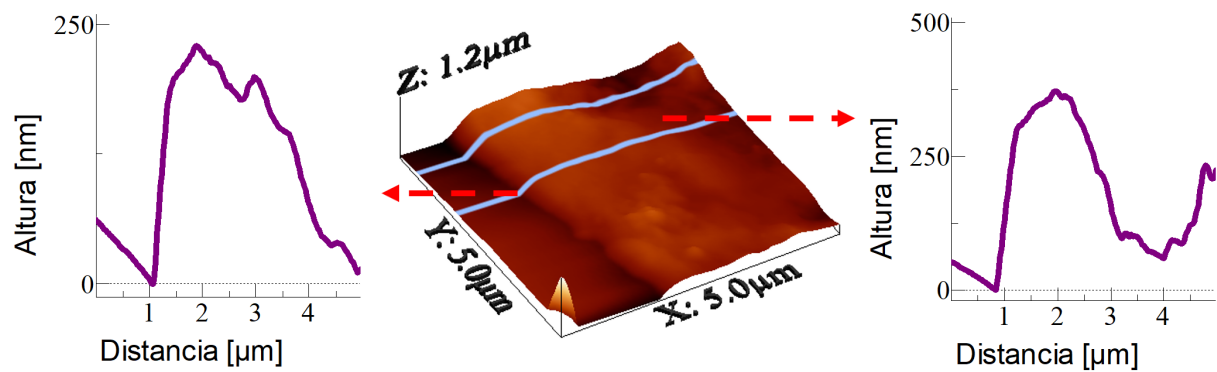


Figura H.3: Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 2,5 horas en EtOH sobre mica.

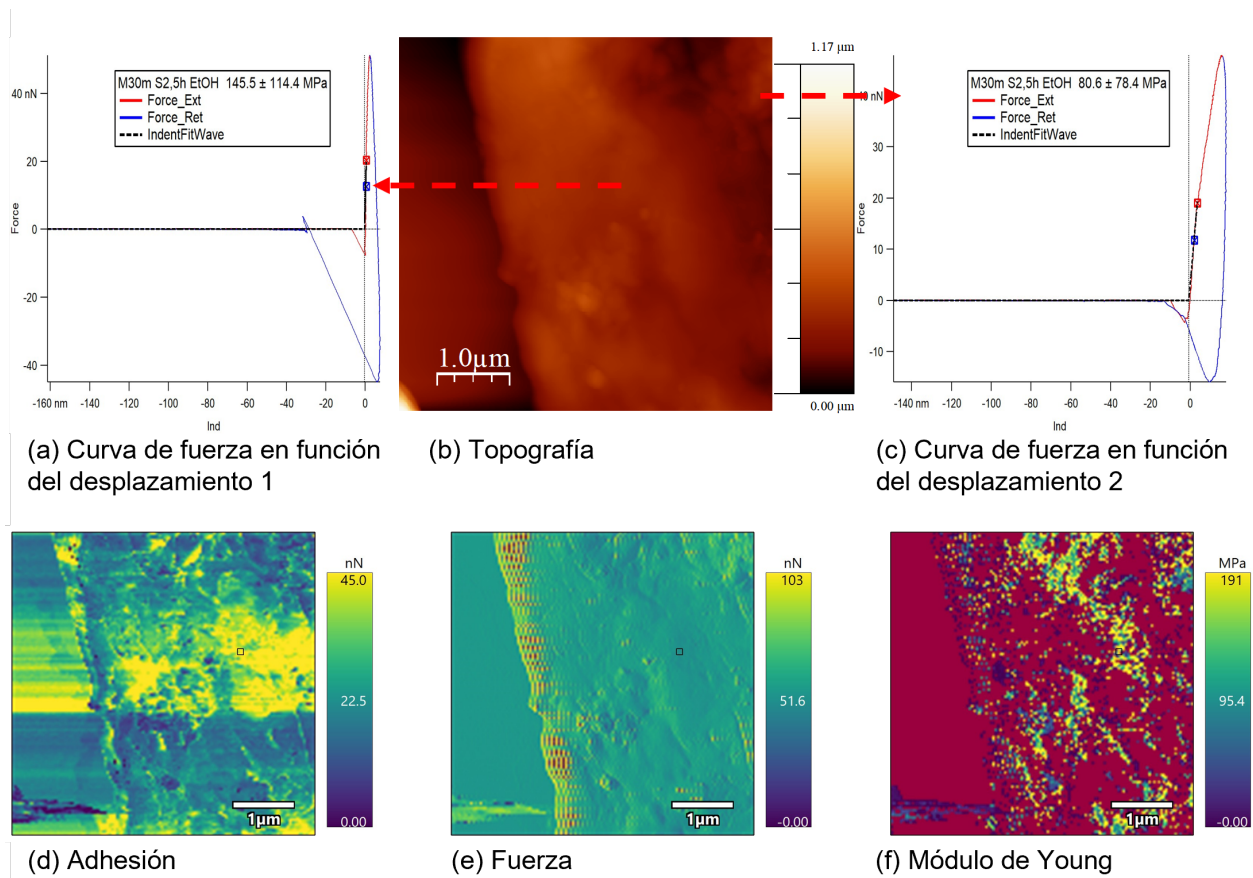


Figura H.4: Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 2,5 horas en EtOH sobre mica.

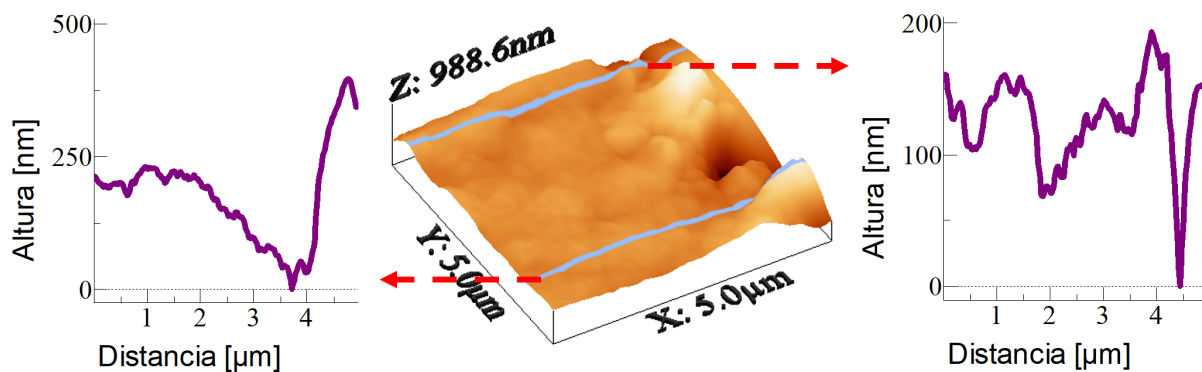


Figura H.5: Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 2,5 horas en EtOH sobre mica.

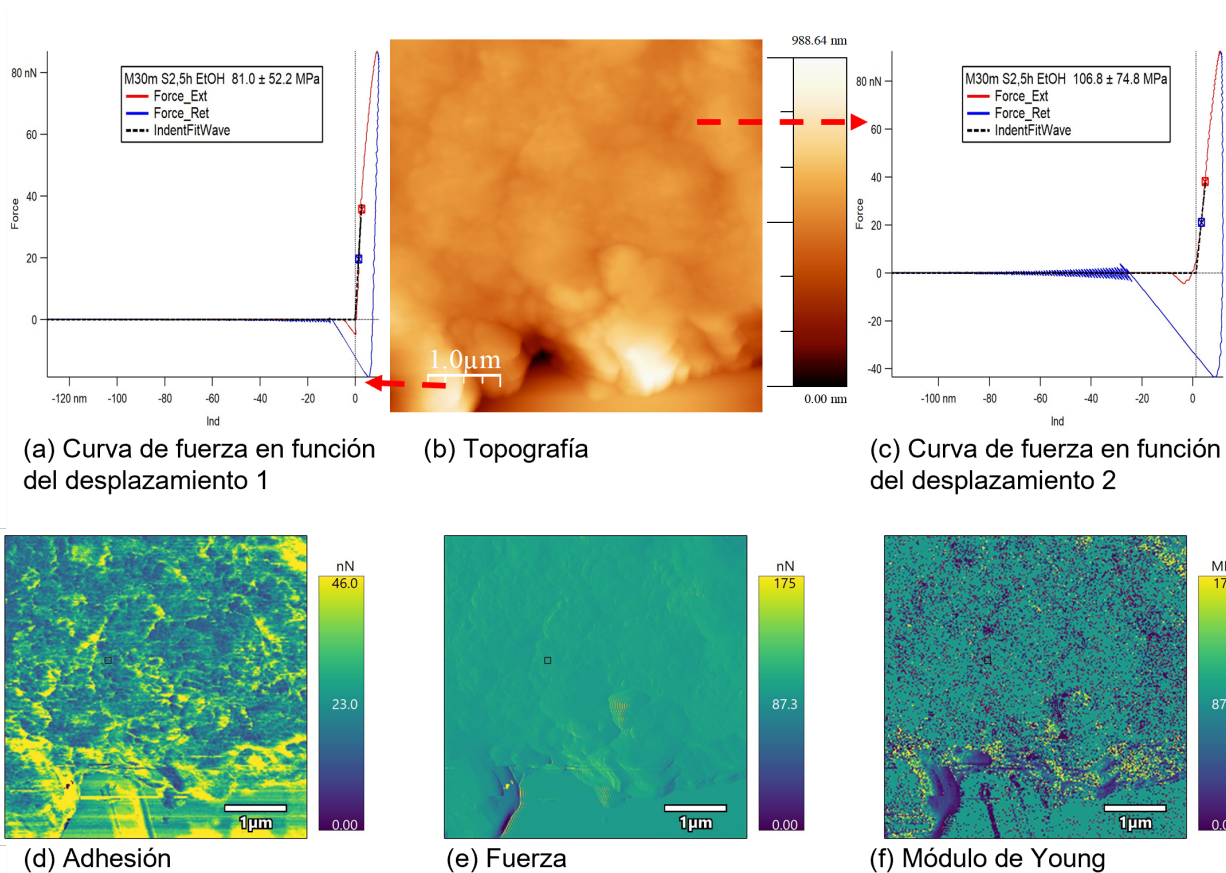


Figura H.6: Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 2,5 horas en EtOH sobre mica.

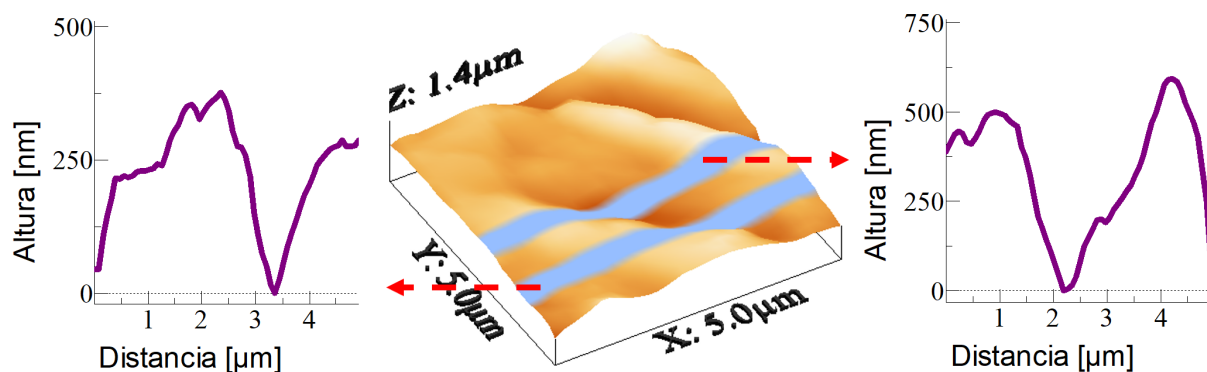


Figura H.7: Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 10 horas en EtOH sobre mica.

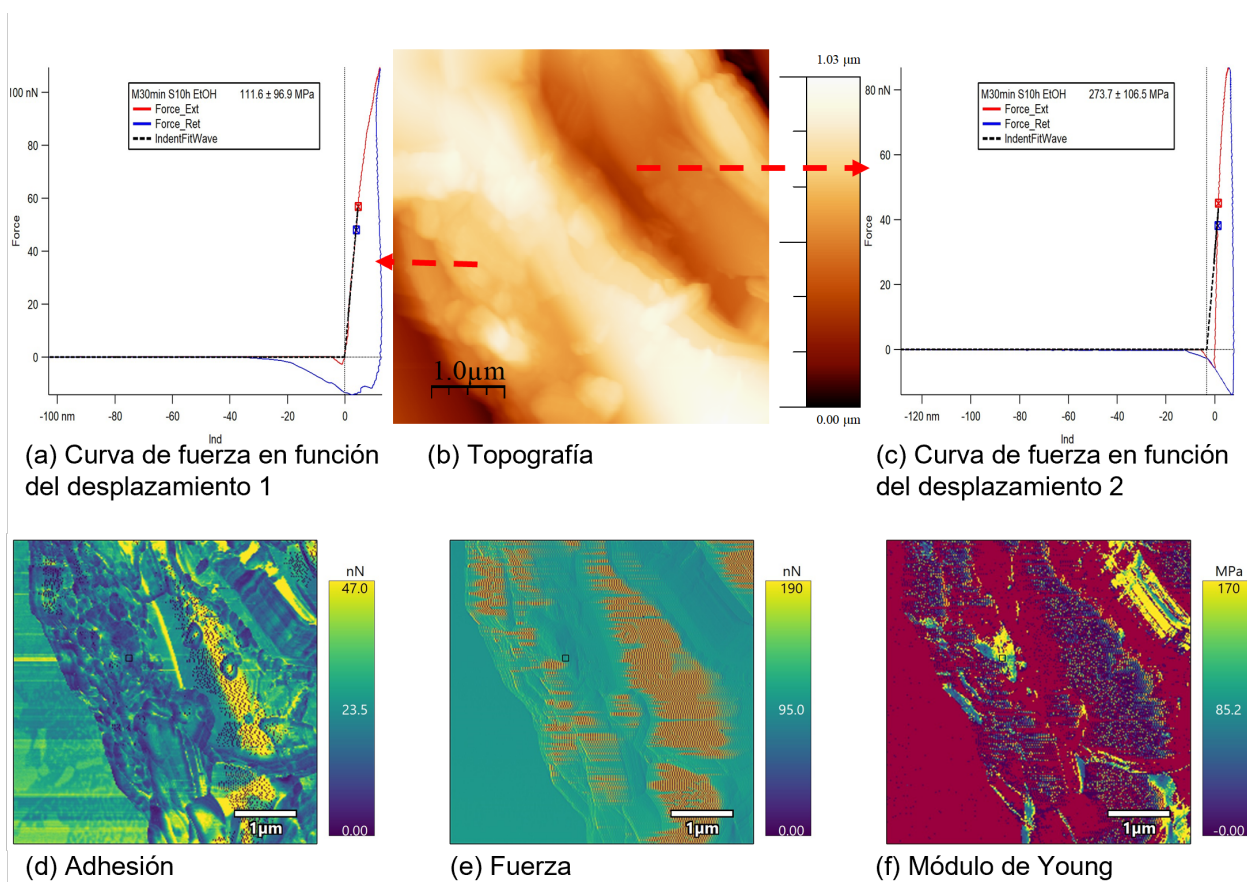


Figura H.8: Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 10 horas en EtOH sobre mica.

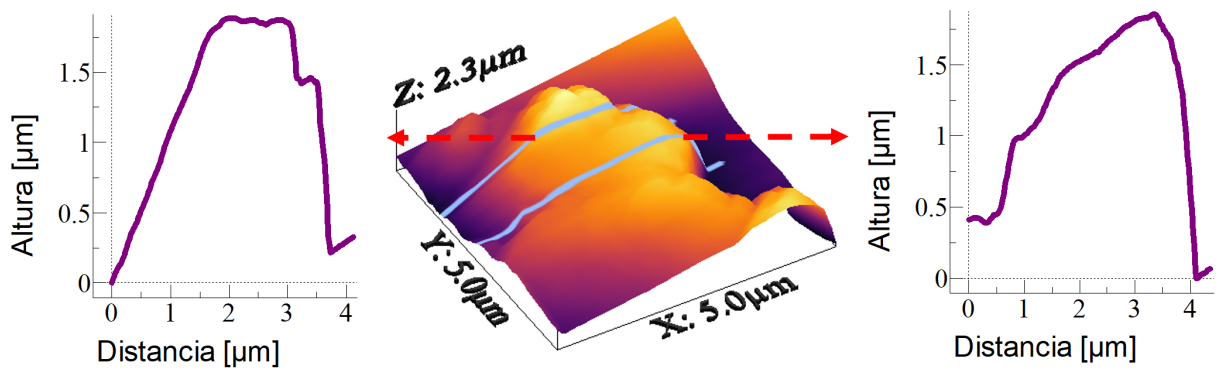
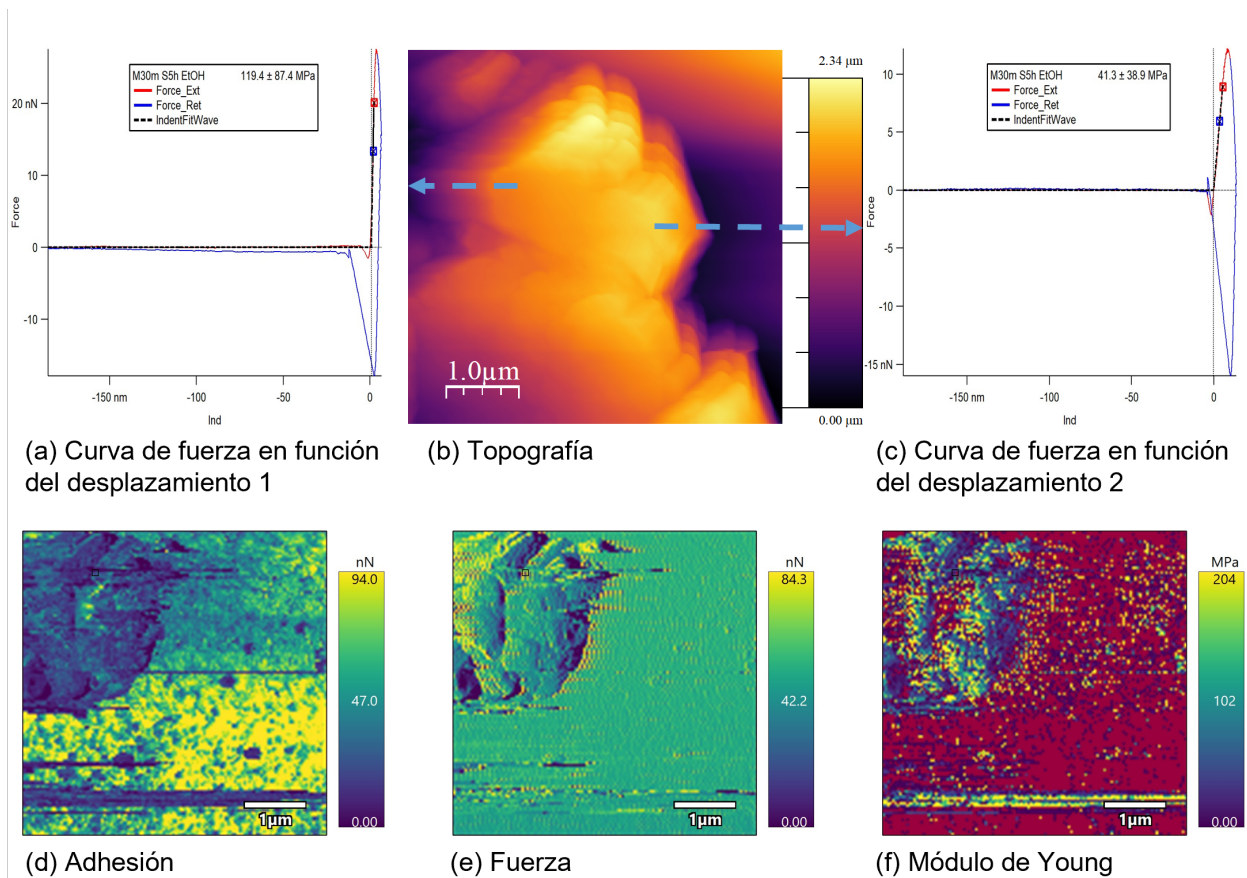


Figura H.9: Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO.



(a) Curva de fuerza en función del desplazamiento 1

(b) Topografía

(c) Curva de fuerza en función del desplazamiento 2

(d) Adhesión

(e) Fuerza

(f) Módulo de Young

Figura H.10: Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO.

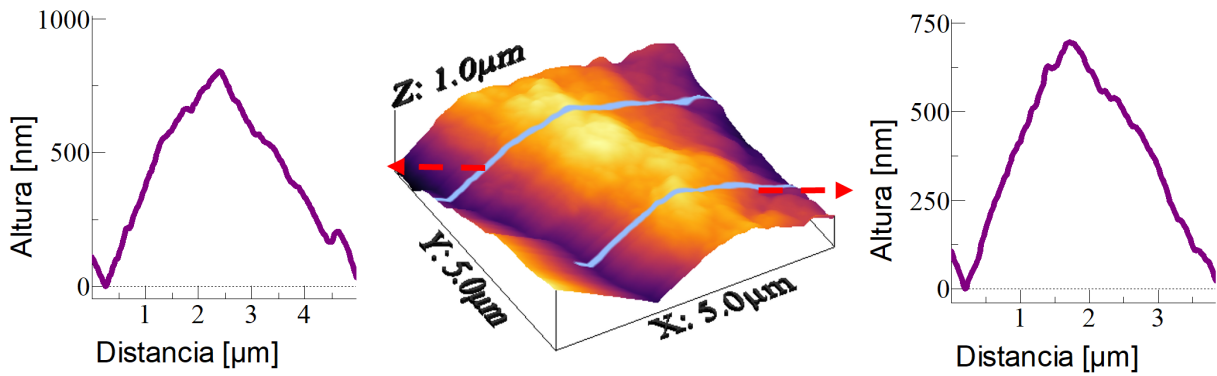


Figura H.11: Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO.

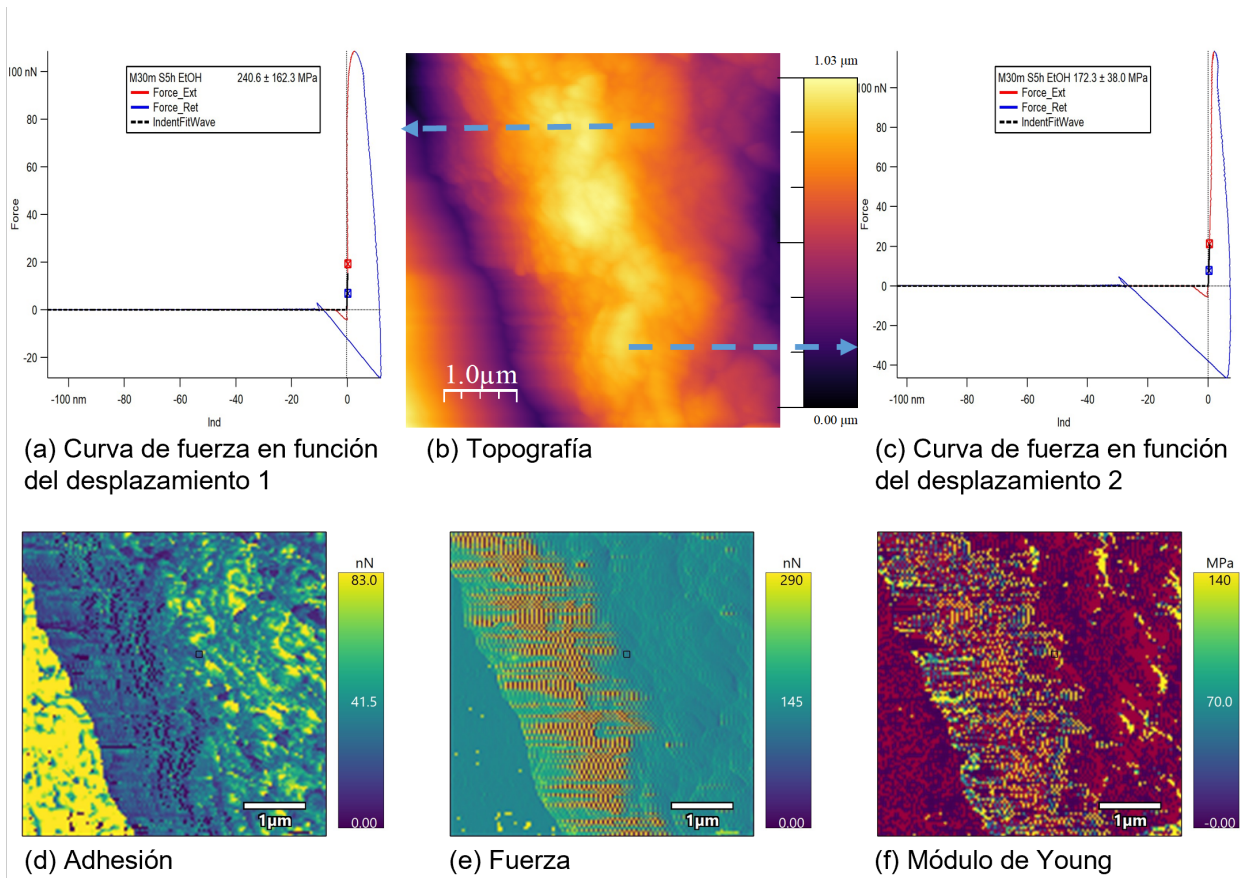


Figura H.12: Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO.

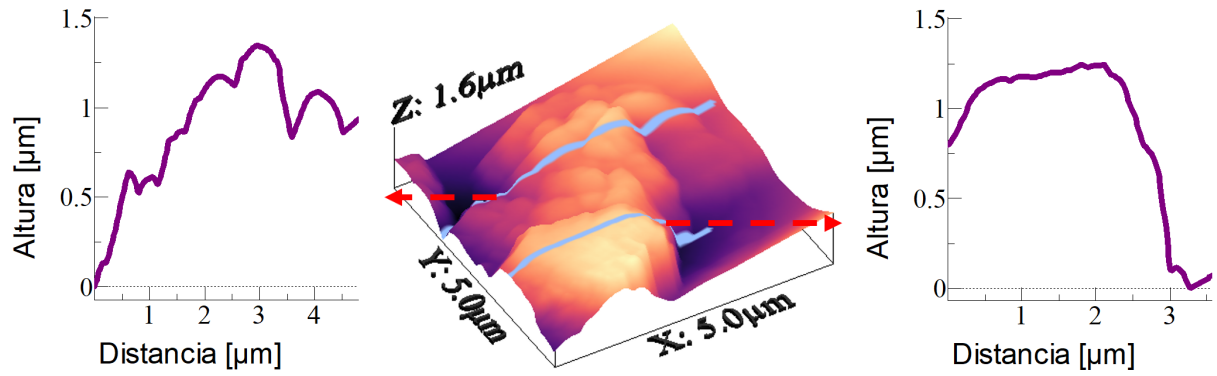
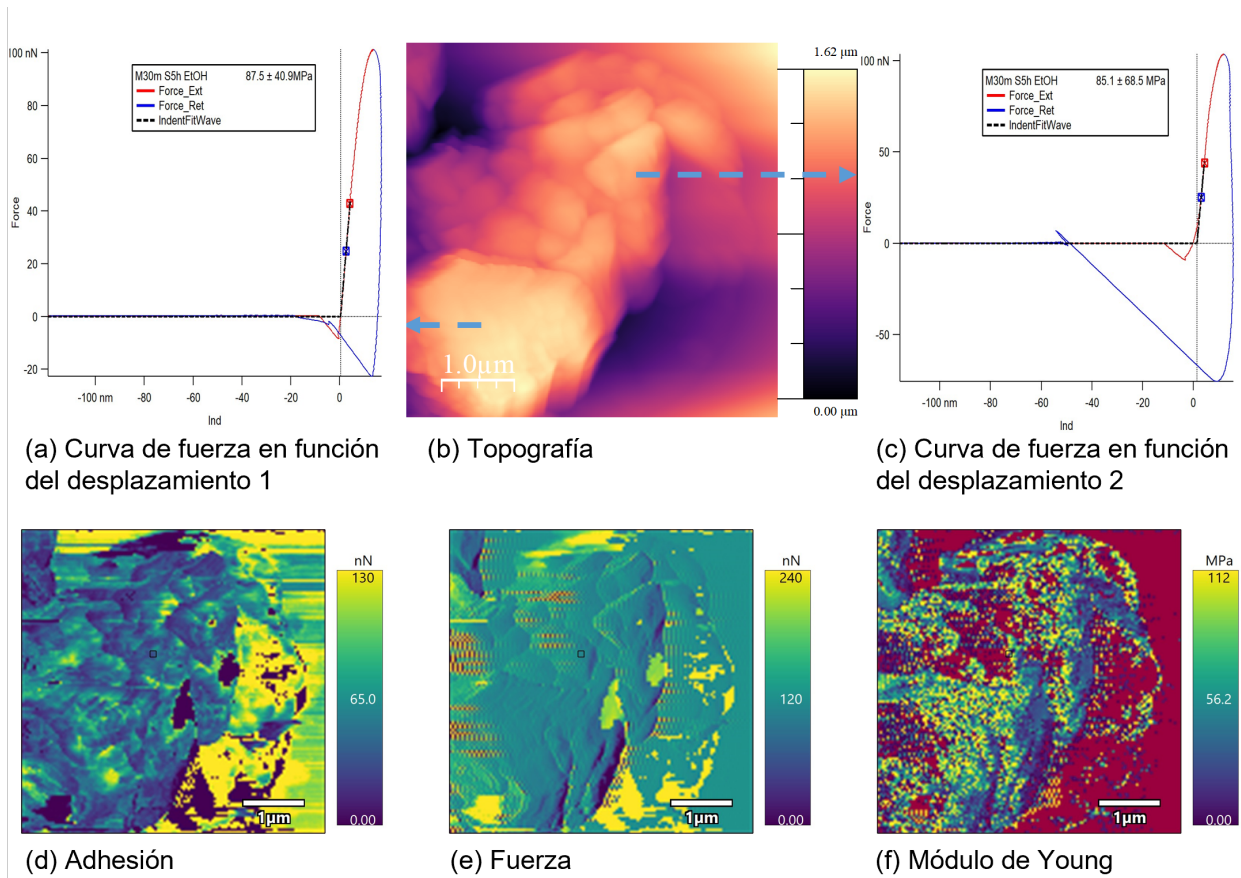


Figura H.13: Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre SiO₂.



(a) Curva de fuerza en función del desplazamiento 1

(b) Topografía

(c) Curva de fuerza en función del desplazamiento 2

(d) Adhesión

(e) Fuerza

(f) Módulo de Young

Figura H.14: Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre SiO₂.

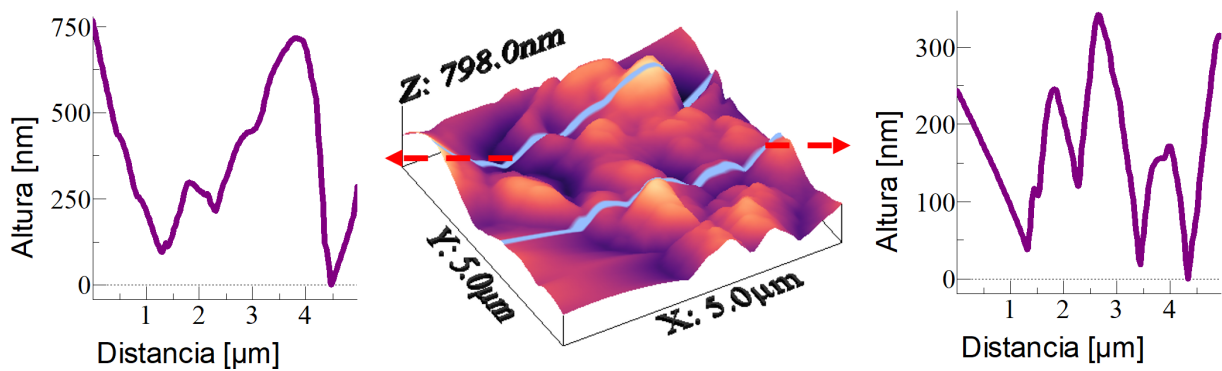


Figura H.15: Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre SiO₂.

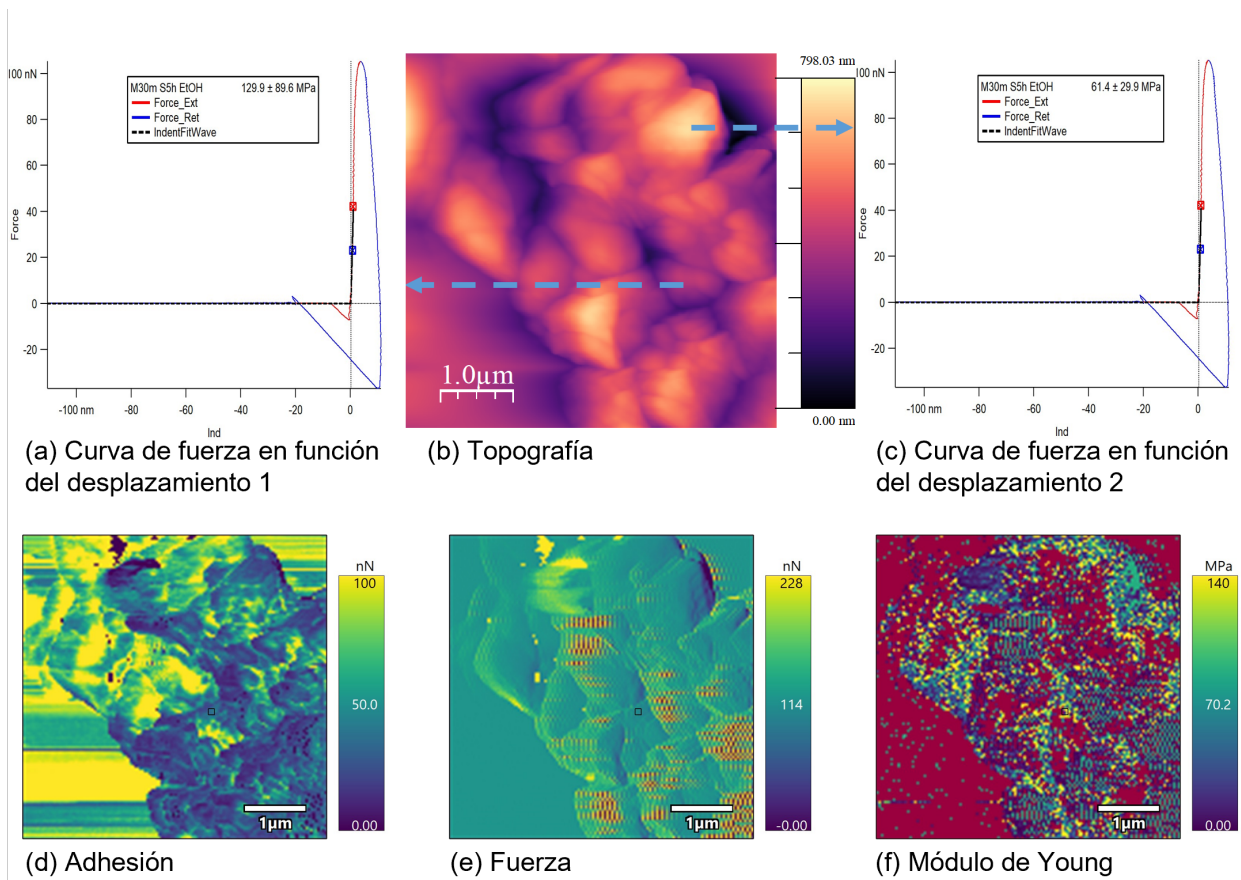


Figura H.16: Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 5 horas en EtOH sobre SiO₂.

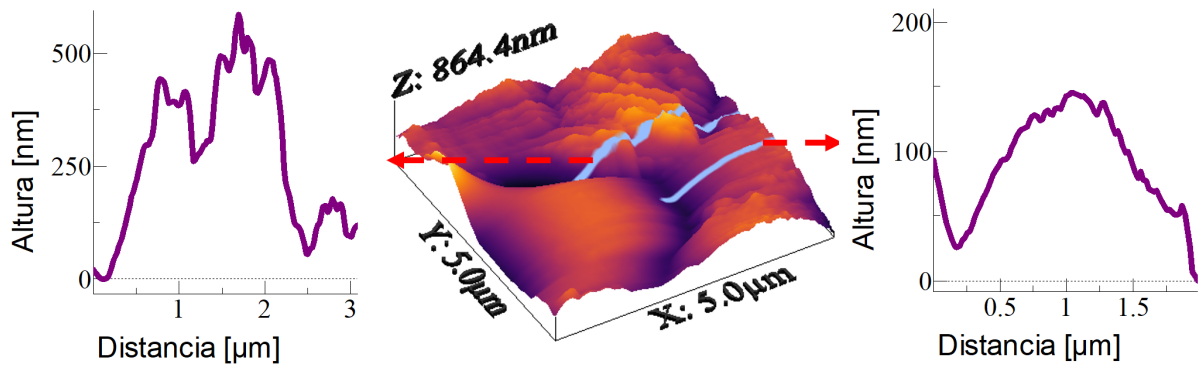
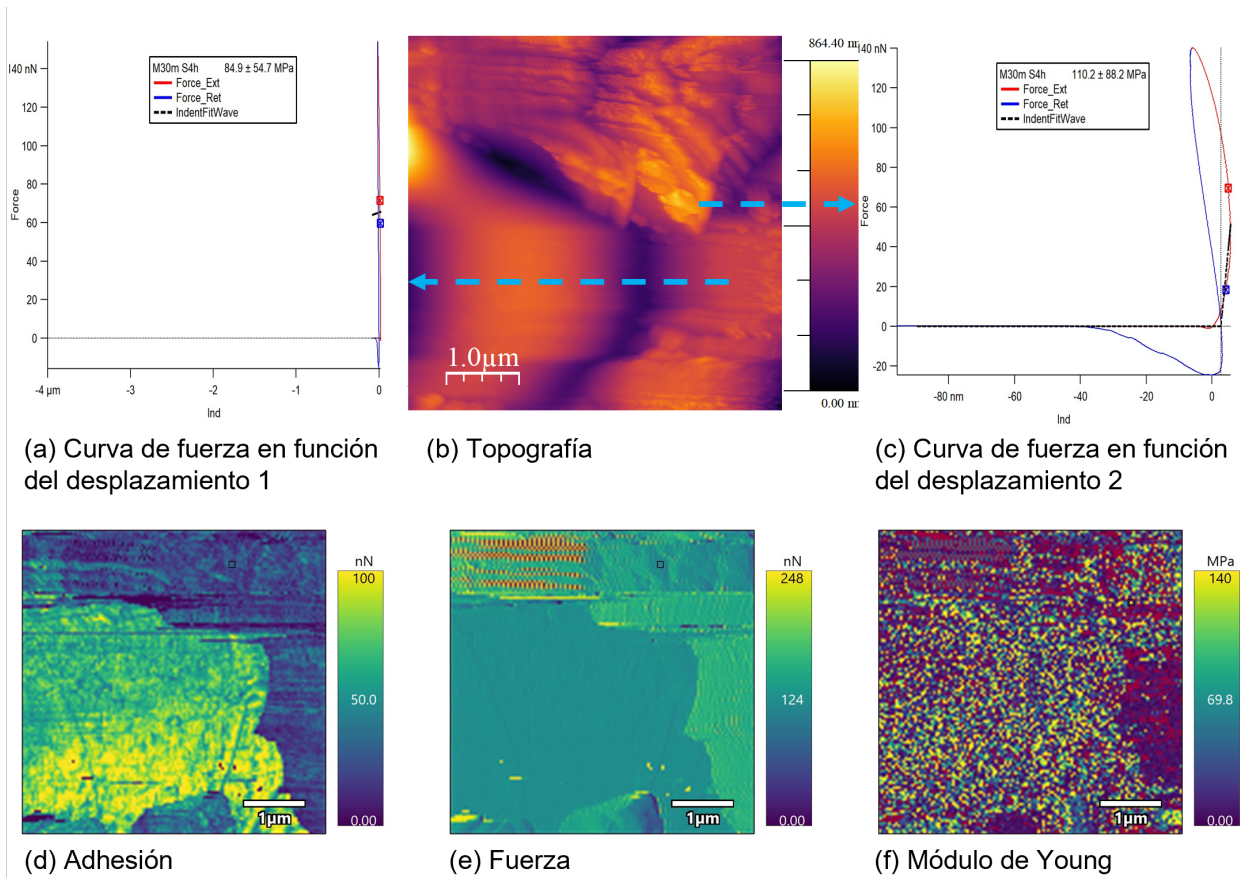


Figura H.17: Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 4 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO.



(a) Curva de fuerza en función del desplazamiento 1

(b) Topografía

(c) Curva de fuerza en función del desplazamiento 2

(d) Adhesión

(e) Fuerza

(f) Módulo de Young

Figura H.18: Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 4 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO.

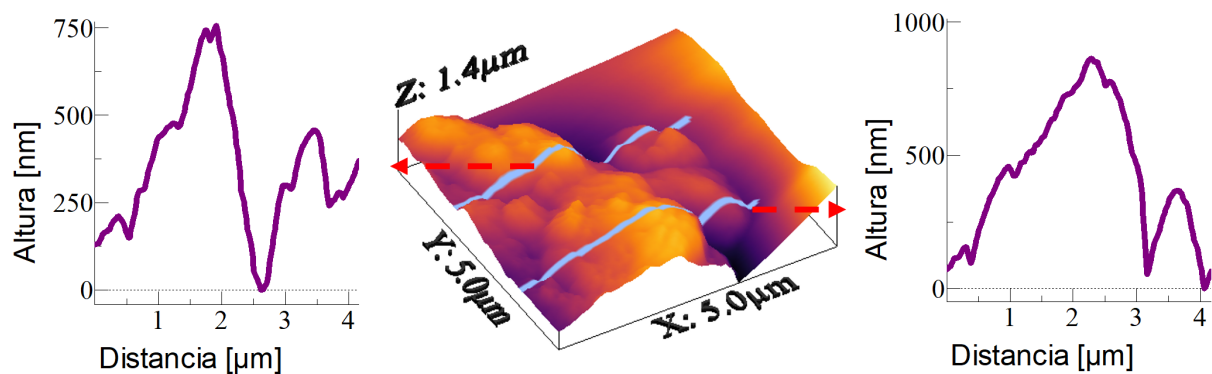
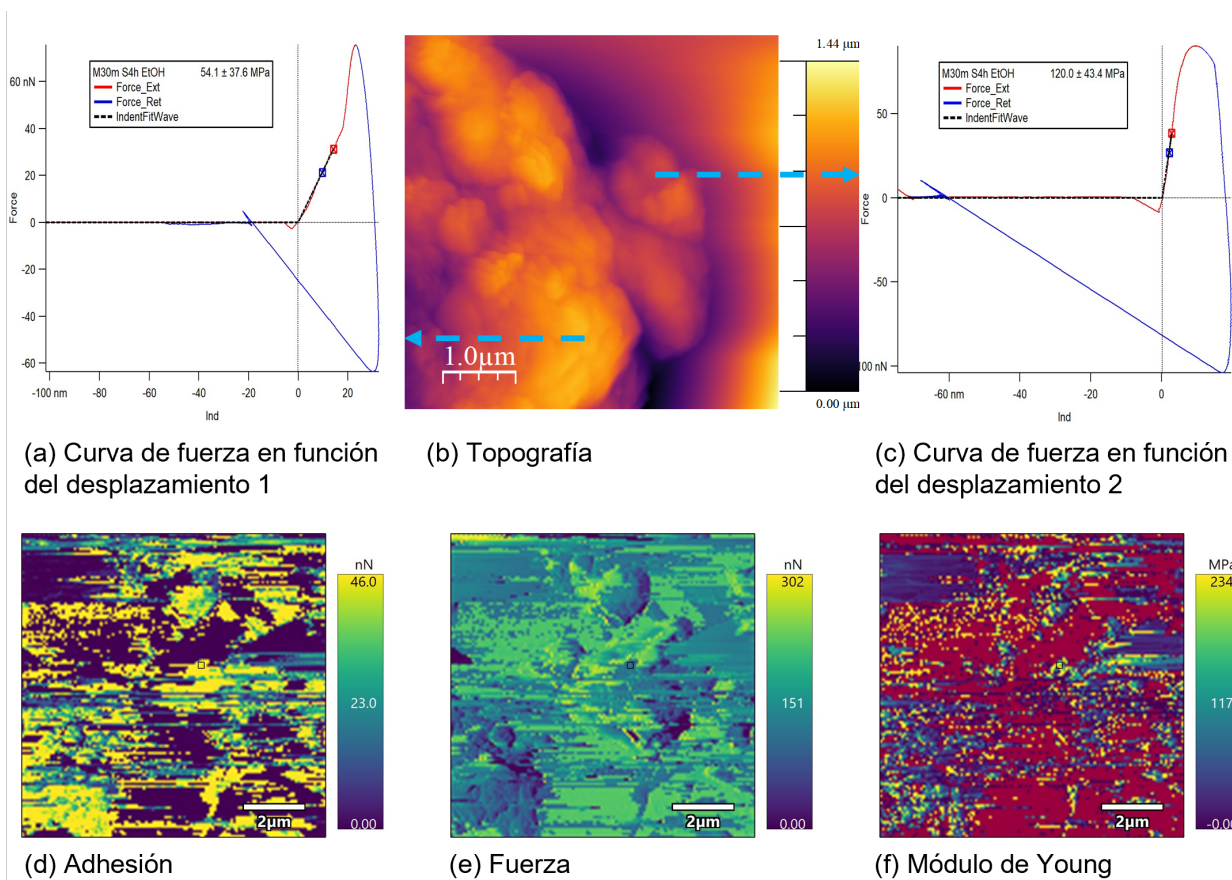


Figura H.19: Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 4 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO.



(a) Curva de fuerza en función del desplazamiento 1

(b) Topografía

(c) Curva de fuerza en función del desplazamiento 2

(d) Adhesión

(e) Fuerza

(f) Módulo de Young

Figura H.20: Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 4 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO.

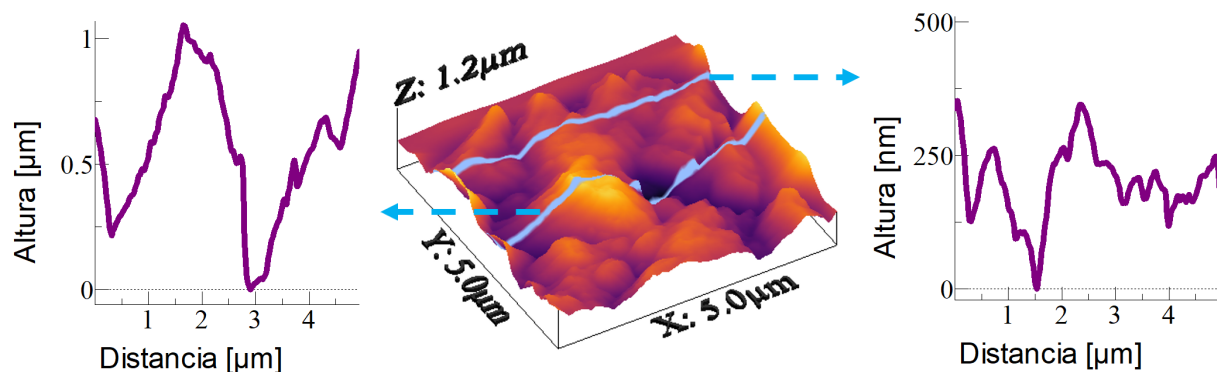
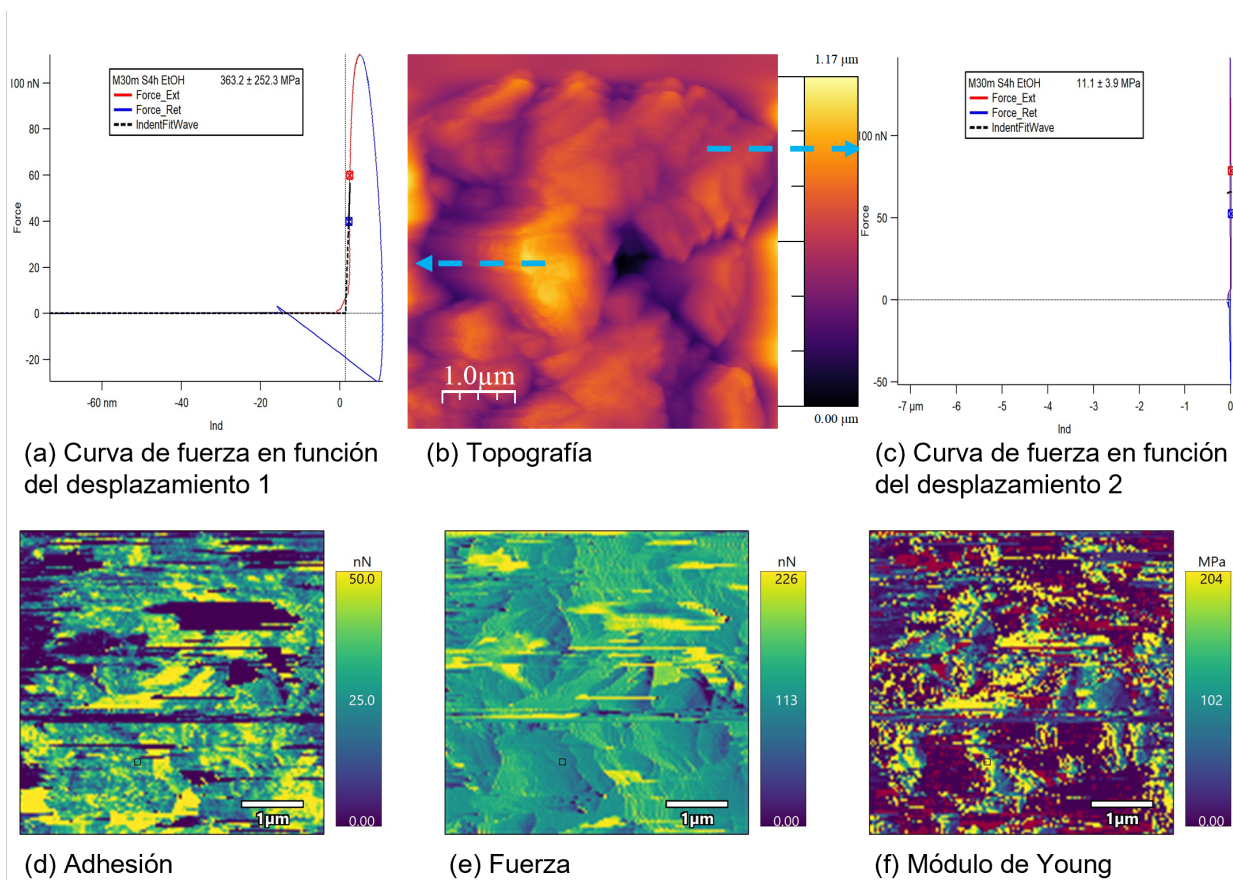


Figura H.21: Imagen AFM morfología asociada a estudio propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 4 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO.



(a) Curva de fuerza en función del desplazamiento 1

(b) Topografía

(c) Curva de fuerza en función del desplazamiento 2

(d) Adhesión

(e) Fuerza

(f) Módulo de Young

Figura H.22: Imagen AFM propiedades mecánicas de COF 2D TPBpy metodología molienda 30 minutos y sonicado 4 horas en EtOH sobre vidrio recubierto con ITO.

Anexo I. Investigación en Docencia

Durante el periodo 2022 a 2023 se realizó una colaboración en el curso IQ221-Química asociada a la nivelación de contenidos para los estudiantes. En los semestres primavera 2022 y otoño 2023 esta colaboración contó con el apoyo de Área de Aprendizaje para la Ingeniería y Ciencias (A2IC) de la FCFM como parte de los proyectos “Fortalecimiento de las herramientas didácticas del curso de Química” e “Implementación de herramientas tecnológicas interactivas y visuales en Química”.

El objetivo fue buscar herramientas que expliquen y mejoren los conocimientos básicos que son requisito del curso IQ221-Química. Para lograrlo se aplicaron 3 herramientas: test de diagnóstico, encuesta conocimientos previos y encuesta final de retroalimentación. Lo anterior se basó en el apoyo del A2IC para crear un curso de Nivelación Química online en la plataforma de Educación Online de la Universidad de Chile (EOL).

Como etapa conjunta en otoño 2022 se realizó una revisión y montaje de contenidos (escritos y visuales) y ejercicios interactivos con retroalimentación la cual se puso a disposición de los estudiantes del curso de química para su uso optativo. Esta plataforma tuvo una buena aceptación, pero requería mejoras.

Para el semestre de primavera 2022 fue posible estudiar al conjunto de estudiantes, el resultado de esto se resume en la Tabla I.1.

Tabla I.1: Resumen estudiantes primavera 2022

	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5
Test de diagnóstico	Reprobado	Reprobado	Reprobado	Aprobado	Reprobado
¿Usted requiere refuerzo?	Si requiere	Si requiere	No requiere	No requiere	No requiere
¿Revisó nivelación?	Si realiza	Si realiza	No realiza	No realiza	No realiza
Nota Control (Controles más examen)	Aprueba	Reprueba	Aprueba	Aprueba	Reprueba
	(42) 16%	(29) 11%	(19) 7%	(5) 2%	(5) 2%

La plataforma EOL resultó ser una buena herramienta tecnológica para la implementación de herramientas interactivas para mejorar el proceso de aprendizaje de los y las estudiantes. El curso de nivelación muestra un aumento de aprobados (16%) con respecto a aquellos que no realizan la nivelación (7%). El estudio estadístico siguió durante los semestres otoño y primavera 2023, pero los resultados aún no están disponibles. De forma parcial se puede concluir que la presencia de herramientas didácticas e innovación en ejercitación visual ha generado un impacto positivo en el aprendizaje de nivelación para los estudiantes. Se propone a futuro mejorar el curso con más ejercicios y contenidos más específicos y avanzados.