



**Universitat de les
Illes Balears**

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGIA QUÍMICA

**Estudio espectroscópico y termodinámico de
la adsorción de gases en redes metalo-orgánicas**

Tesis doctoral

AUTOR: Carlos Palomino Cabello

DIRECTORA: Gemma Turnes Palomino

2014



**Universitat de les
Illes Balears**

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Estudio espectroscópico y termodinámico de
la adsorción de gases en redes metalo-orgánicas**

Memoria presentada para optar al grado de
Doctor en Ciencia y Tecnología Química

Palma de Mallorca, mayo de 2014

Fdo: Carlos Palomino Cabello

Gemma Turnes Palomino, Profesora Titular de Química Inorgánica de la UIB,

CERTIFICA:

Que el presente trabajo titulado: **“Estudio espectroscópico y termodinámico de la adsorción de gases en redes metalo-orgánicas”** ha sido realizado, bajo su dirección, por el Sr. Carlos Palomino Cabello, y constituye la Memoria de su Tesis doctoral, cuya presentación autorizo.

Palma de Mallorca, mayo de 2014

Fdo: Gemma Turnes Palomino

A mi madre

Agradecimientos

Es difícil agradecer a todas esas personas que directamente o indirectamente han hecho posible que haya llegado hasta aquí. Por eso a todas ellas os digo GRACIAS, gracias por compartir esta etapa de mi vida conmigo.

A la profesora Gemma Turnes Palomino, bajo cuya dirección he realizado este trabajo, por todo lo que me ha enseñado, sus consejos, su confianza, por todo el apoyo que me ha prestado, por estar ahí en cada momento para cualquier cosa y por ser mi jefa, mi compañera y mi amiga durante todos estos años.

Al profesor Paolo Rumori por todo lo que me ha enseñado y por pasar tantas tardes a mi lado compartiendo quebraderos de cabeza y solucionando problemas técnicos.

Al profesor Carlos Otero Areán por sus consejos y valiosas enseñanzas.

Quiero dar las gracias, también, al personal técnico encargado de los instrumentos que se han utilizado para caracterizar las muestras descritas en este Trabajo.

Al Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión de una beca del Programa Nacional de Formación de Profesorado Universitario (FPU).

A todos mis compañeros del grupo de Química Inorgánica que han compartido este viaje conmigo durante estos años: Jazmín, Biel, Charo, Victor, Keiko, Montse, Aina, gracias por vuestra compañía, vuestra ayuda y vuestro buen humor.

A mis compañeros del Área de Química Física, en especial, a David, Rodrigo y Cati por hacer que la hora de la merienda y la comida sea uno de los momentos más especiales del día. Y por los momentos de padel!

A Inma por compartir conmigo tantas meriendas y conversaciones en los pasillos del científico-técnico.

A mis amigos, en especial a Toni, Noelia y Marina (y sus respectivos) por formar parte de mi vida y estar ahí siempre que os necesito.

A Álvaro, por apoyarme, aguantar mis rollos, estar ahí siempre, aconsejarme y por supuesto por convertirse en mi nueva familia.

A mi hermana, por estar ahí, por ser la fuerte cuando yo no pude y por cuidar de mí todo este tiempo.

Mamá empezamos este viaje juntos y a mitad del camino te marchaste, no te preocupes porque no me dejaste solo, tengo todo lo que me enseñaste durante todos estos años, tengo tu fuerza, tu cariño, tu bondad y tu amor. Tengo también toda esa caja de recuerdos que guardo en mi mente donde te veo sentada en el sofá escuchando mis aburridas presentaciones con esa cara de orgullo y lo feliz que me hacías. Por eso este Trabajo es por ti y para ti, porque gracias a ti soy quien soy. Te echo mucho de menos.

Resumen

Se han preparado sólidos porosos constituidos por redes metalo-orgánicas (MOFs) mediante la optimización de rutas de síntesis solvotermal ya conocidas. Las muestras preparadas pertenecen a las familias MOF-74, MIL-101 y MIL-100 y se caracterizan por presentar elevada superficie específica y porosidad, y centros metálicos coordinativamente insaturados. Los materiales obtenidos se han caracterizado mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica, análisis termogravimétrico y espectroscopía FTIR. Mediante espectroscopía infrarroja, usando CO como molécula sonda se ha estudiado la naturaleza y accesibilidad de los centros metálicos coordinativamente insaturados presentes en las muestras.

Estudios mediante espectroscopía FTIR del H₂ adsorbido a temperatura variable han permitido determinar los correspondientes valores de entalpía (ΔH^0) y entropía (ΔS^0) estándar de adsorción del hidrógeno en las redes metalo-orgánicas Mg-MOF-74, Co-MOF-74, MIL-101(Cr), MIL-100(Cr) y MIL-100(Sc). Los valores de ΔH^0 varían entre -6.9 y -11.2 kJ mol⁻¹ y los de ΔS^0 entre -80 y -130 J mol⁻¹ K⁻¹. Las diferencias observadas han puesto de manifiesto el importante efecto que sobre ΔH^0 tienen tanto el poder de polarización del catión como el entorno en el que se encuentra. El análisis de los resultados obtenidos ha permitido corroborar la existencia de una correlación positiva (no lineal) entre los valores de entalpía y entropía estándar de adsorción en las redes metalo-orgánicas preparadas, similar a la encontrada en la adsorción de hidrógeno en zeolitas intercambiadas con cationes alcalinos y alcalinotérreos. A partir de dicha correlación se ha podido establecer que para un óptimo almacenamiento y liberación de hidrógeno a temperatura ambiente es necesario un valor de entalpía de adsorción en el intervalo de -22 a -25 kJ mol⁻¹.

Asimismo, se ha utilizado también la espectroscopía IR a temperatura variable para estudiar la termodinámica del proceso de adsorción del dióxido de carbono en las redes metalo-orgánicas MIL-100(Cr), MIL-100(V), MIL-100(Sc) y MIL-101(Cr). Los valores de entalpía y entropía estándar de adsorción determinados haciendo uso de esta técnica varían entre -45 y -63 kJ mol⁻¹ y entre -176 y -210 J mol⁻¹ K⁻¹, respectivamente. Estos estudios han demostrado además la existencia de una correlación positiva entre los valores de entalpía y entropía estándar de adsorción de CO₂, similar a la obtenida

para la adsorción localizada de hidrógeno en las redes metalo-orgánicas estudiadas en esta memoria.

Los valores de entalpía estándar de adsorción, tanto de hidrógeno como de CO₂, obtenidos para las redes metalo-orgánicas estudiadas se encuentran entre los más altos publicados hasta el momento para MOFs que contienen cationes coordinativamente insaturados. Estos resultados corroboran que la incorporación de centros metálicos con elevada densidad de carga mejora la afinidad de este tipo de materiales por el H₂ y el CO₂ a bajas presiones, lo que puede conducir a la obtención de materiales adsorbentes óptimos para su uso tanto en el almacenamiento eficiente (a bajo coste) de hidrógeno como para la captura de dióxido de carbono.

Abstract

By optimizing procedures for solvothermal synthesis, we prepared metal-organic frameworks of the MOF-74, MIL-100 and MIL-101 structural types which show high surface area and porosity, as well as coordinatively unsaturated metal cation centres. These materials were characterized by powder X-ray diffraction, electron microscopy, thermogravimetry and FTIR spectroscopy. The nature and accessibility of the coordinatively unsaturated adsorption centres was studied by using CO as an IR molecular probe.

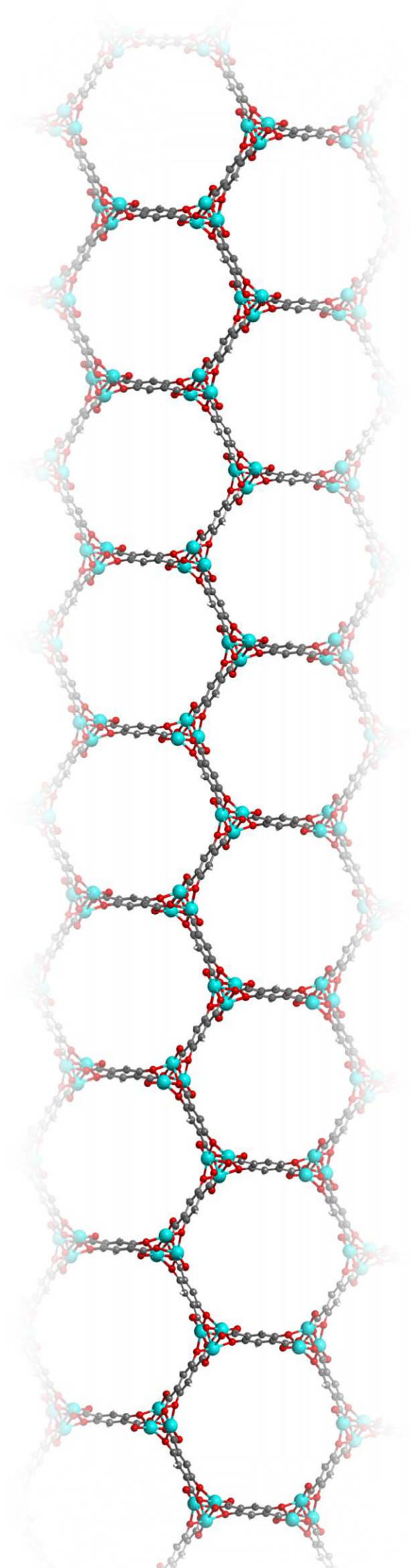
Variable-temperature FTIR spectroscopy was used to determine the standard adsorption enthalpy, ΔH^0 , and entropy, ΔS^0 , of hydrogen adsorption in the Mg-MOF-74, Co-MOF-74, MIL-101(Cr), MIL-100(Cr) and MIL-100(Sc) metal-organic frameworks. The results obtained were in the range of -6.9 to -11.2 kJ mol⁻¹ for ΔH^0 and -80 to -130 J mol⁻¹ K⁻¹ for ΔS^0 . The observed differences of ΔH^0 values clearly showed that both, the cation polarizing power and its location have a very significant effect on the hydrogen adsorption enthalpy. Analysis of the results obtained showed the existence of a positive, and non-linear, enthalpy-entropy correlation for hydrogen adsorption on MOFs similar to that known to apply for hydrogen adsorption on zeolites. This correlation suggests that the optimum value of ΔH^0 for hydrogen adsorption and delivery at ambient temperature is of about -22 to -25 kJ mol⁻¹.

Variable-temperature IR spectroscopy was also used to study the thermodynamics of the adsorption process of carbon dioxide on MIL-100(Cr), MIL-100(V), MIL-100(Sc) and MIL-101(Cr) metal-organic frameworks. The results show that, for localized CO₂ adsorption on coordinatively unsaturated metal cations, ΔH^0 values are in the range of -45 to -63 kJ mol⁻¹ and the corresponding values of ΔS^0 are in the range of -176 to -210 J mol⁻¹ K⁻¹. These values show a positive correlation between ΔH^0 and ΔS^0 similar to that previously found for hydrogen adsorption on MOFs having coordinatively unsaturated metal cations studied in this work.

The H₂ and CO₂ standard adsorption enthalpies obtained for the metal-organic frameworks studied herein rank among the highest ΔH^0 values reported until now for H₂ and CO₂ adsorption on MOFs containing open metal cations. These results confirm that the incorporation of highly charged metal centers increases H₂ and CO₂ affinity at low

coverage, and that further studies on these type of porous solids might lead to the finding of good adsorbent materials for both, hydrogen storage and carbon dioxide capture.

ÍNDICE



1. INTRODUCCIÓN

1.1. Redes metalo-orgánicas: Consideraciones generales	2
1.2. Detalles estructurales de las familias de redes metalo-orgánicas en estudio	6
1.2.1. Redes metalo-orgánicas tipo MOF-74	6
1.2.2. Redes metalo-orgánicas tipo MIL-101	7
1.2.3. Redes metalo-orgánicas tipo MIL-100	9
1.3. Síntesis de redes metalo-orgánicas	11
1.4. El hidrógeno como vector de energía	13
1.5. Captura y almacenamiento de CO₂	15
1.6. Antecedentes y objetivos del presente trabajo	17
1.6.1. Antecedentes	17
1.6.2. Objetivos	19

2. TÉCNICAS INSTRUMENTALES

2.1. Difracción de rayos X	22
2.2. Microscopía electrónica	25
2.3. Termogravimetría	27
2.4. Espectroscopía FTIR de superficies	28
2.4.1. Consideraciones generales	28
2.4.2. Sondas moleculares	29
2.4.3. El CO como molécula sonda	30
2.4.4. Espectroscopía FTIR a temperatura variable	31
2.4.5. Método experimental	35

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Preparación de las muestras	39
3.1.1. Mg-MOF-74	39
3.1.2. Co-MOF-74	40
3.1.3. MIL-101(Cr)	40
3.1.4. MIL-100(Cr)	41
3.1.5. MIL-100(Sc)	41
3.1.6. MIL-100(V)	41
3.2. Caracterización cristalográfica	42
3.3. Caracterización morfológica	45
3.4. Análisis termogravimétrico	48
3.5. Estudio mediante espectroscopía FTIR de CO adsorbido	51
3.5.1. CO adsorbido en redes metalo-orgánicas tipo MOF-74	51
3.5.2. CO adsorbido en redes metalo-orgánicas tipo MIL-101	54
3.5.3. CO adsorbido en redes metalo-orgánicas tipo MIL-100	55
3.6. Estudio espectroscópico y termodinámico de la adsorción de hidrógeno	59
3.6.1. Estudio espectroscópico	59
3.6.2. Estudio termodinámico	64
3.6.3 Análisis de los resultados descritos en esta Memoria en el contexto de los correspondientes datos existentes en la bibliografía	72
3.7. Estudio espectroscópico y termodinámico de la adsorción de dióxido de carbono en redes metalo-orgánicas tipo MIL-100 y MIL-101	77
3.7.1. Estudio espectroscópico	77
3.7.2. Estudio termodinámico	82

3.7.3. Análisis de los resultados descritos en esta Memoria en el contexto de los correspondientes datos existentes en la bibliografía 89

4. CONCLUSIONES 91

5. BIBLIOGRAFÍA 95

6. ANEXO 110

Índice de tablas

Tabla 1.1.	Ligandos orgánicos más frecuentes en el diseño de redes metalo-orgánicas	3
Tabla 2.1.	Condiciones instrumentales utilizadas para la obtención de los difractogramas	24
Tabla 3.1.	Condiciones de activación de las muestras para la adsorción de hidrógeno	59
Tabla 3.2.	Frecuencias de tensión H–H (ν) y desplazamientos de frecuencia ($\Delta\nu$) observados para H ₂ adsorbido a 77 K sobre las redes metalo-orgánicas estudiadas	64
Tabla 3.3.	Valores de ΔH^0 y ΔS^0 obtenidos para la adsorción de hidrógeno sobre las redes metalo-orgánicas estudiadas	71
Tabla 3.4.	Parámetros termodinámicos correspondientes a la adsorción de hidrógeno sobre varias redes metalo-orgánicas y zeolitas	73
Tabla 3.5.	Frecuencias (ν) y desplazamientos de frecuencia ($\Delta\nu$) del modo de tensión ν_3 observados para CO ₂ adsorbido sobre las redes metalo-orgánicas estudiadas	80
Tabla 3.6.	Valores de ΔH^0 y ΔS^0 obtenidos para la adsorción de CO ₂ sobre las redes metalo-orgánicas estudiadas	87
Tabla 3.7.	Parámetros termodinámicos correspondientes a la adsorción de dióxido de carbono sobre varias redes metalo-orgánicas y zeolitas	90

Índice de Esquemas y Figuras

Esquema 1.1.	Formación del esqueleto estructural de redes metalo-orgánicas con diferente componente inorgánico: a) Agregados metálicos; b) centros metálicos individuales	2
Esquema 1.2.	Representación esquemática de la estructura básica de: a) Una red metalo-orgánica no interpenetrada; y b) una red interpenetrada	3
Figura 1.1.	Estructura de las redes metalo-orgánicas tipo MOF-74 vista en la dirección de los canales	6
Figura 1.2.	Vértices de los hexágonos que constituyen la estructura de las redes metalo-orgánicas tipo MOF-74	7
Figura 1.3.	Detalle de la estructura MIL-101: a) Supertetraedro formado por las unidades triméricas de metal y los ligandos tereftálicos; b) unidad trimérica de octaedros metálicos	8
Figura 1.4.	a) Estructura de las redes metalo-orgánicas tipo MIL-101. b) Vista esquemática de la red en la que se diferencian las cavidades grandes y las cavidades pequeñas	9
Figura 1.5.	Supertetraedro formado por las unidades triméricas de metal y los ligandos triméricos	10
Figura 1.6.	a) Representación de la red cristalina tipo MIL-100. b) Vista esquemática de los dos tipos de cavidades	11
Figura 2.1.	Geometría del difractómetro: $\theta/2\theta$	23
Figura 2.2.	Diagrama del microscopio electrónico SEM	26
Figura 2.3.	Esquema de la termobalanza	28
Figura 2.4.	Esquema de la celda de diseño especial utilizada en la adquisición de los espectros IR de hidrógeno a temperatura variable	36
Figura 2.5.	Esquema de la celda comercial 2000-A-C AABSPEC utilizada en la adquisición de los espectros IR de dióxido de carbono a temperatura variable	37
Figura 3.1.	Difractogramas de rayos X (radiación $\text{CuK}\alpha$) de las muestras a) Mg-MOF-74 y b) Co-MOF-74	42

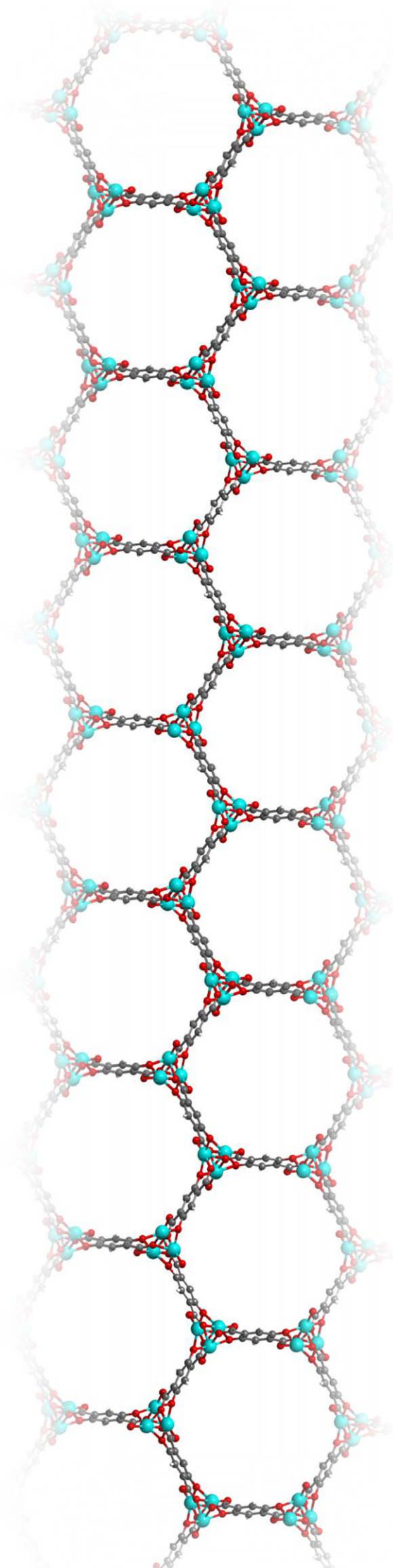
Figura 3.2.	Difractograma de rayos X (radiación $\text{CuK}\alpha$) de la muestra MIL-101(Cr)	43
Figura 3.3.	Difractogramas de rayos X (radiación $\text{CuK}\alpha$) de las muestras a) MIL-100(Cr), b) MIL-100(Sc) y MIL-100(V)	44
Figura 3.4.	Micrografía electrónica de la muestra Mg-MOF-74	45
Figura 3.5.	Micrografía electrónica de la muestra Co-MOF-74	45
Figura 3.6.	Micrografía electrónica de la muestra MIL-101(Cr)	46
Figura 3.7.	Micrografía electrónica de la muestra MIL-100(Cr)	46
Figura 3.8.	Micrografía electrónica de la muestra MIL-100(Sc)	47
Figura 3.9.	Micrografía electrónica de la muestra MIL-100(V)	47
Figura 3.10.	Termogramas de las muestras a) Mg-MOF-74 y b) Co-MOF-74	48
Figura 3.11.	Termograma de las muestra MIL-101(Cr)	49
Figura 3.12.	Termogramas de las muestras a) MIL-100(Cr), b) MIL-100(Sc) y c) MIL-100(V)	50
Figura 3.13.	Espectros IR en la zona de tensión C–O correspondientes a CO adsorbido a 77 K y presión de equilibrio creciente en la muestra Mg-MOF-74	52
Figura 3.14.	Espectros IR en la zona de tensión C–O correspondientes a CO adsorbido a 77 K y presión de equilibrio creciente en la muestra Co-MOF-74	53
Figura 3.15.	Espectros IR de la zona de tensión C–O correspondientes a CO adsorbido a 77 K y presión de equilibrio creciente en la muestra MIL-101(Cr)	54
Figura 3.16.	Espectros IR de la zona de tensión C–O correspondientes a CO adsorbido a 77 K y presión de equilibrio creciente en la muestra MIL-100(Cr)	55
Figura 3.17.	Espectros IR de la zona de tensión C–O correspondientes a CO adsorbido a 77 K y presión de equilibrio creciente en la muestra MIL-100(V)	57
Figura 3.18.	Espectros IR de la zona de tensión C–O correspondientes a CO adsorbido a 77 K y presión de equilibrio creciente en la muestra MIL-100(Sc)	57

Figura 3.19.	Espectro IR de hidrógeno adsorbido sobre la muestra Mg-MOF-74	60
Figura 3.20	Espectro IR de hidrógeno adsorbido sobre la muestra Co-MOF-74	60
Figura 3.21.	Espectro IR de hidrógeno adsorbido sobre la muestra MIL-100(Cr)	62
Figura 3.22.	Espectro IR de hidrógeno adsorbido sobre la muestra MIL-100(Sc)	63
Figura 3.23.	Espectro IR de hidrógeno adsorbido sobre la muestra MIL-101(Cr)	63
Figura 3.24.	Espectros FTIR en la región de tensión H–H representativos de hidrógeno adsorbido sobre la muestra Mg-MOF-74	65
Figura 3.25.	Espectros FTIR en la región de tensión H–H representativos de hidrógeno adsorbido sobre la muestra Co-MOF-74	66
Figura 3.26.	Espectros FTIR en la región de tensión H–H representativos de hidrógeno adsorbido sobre la muestra MIL-100(Cr)	66
Figura 3.27.	Espectros FTIR en la región de tensión H–H representativos de hidrógeno adsorbido sobre la muestra MIL-100(Sc)	67
Figura 3.28.	Espectros FTIR en la región de tensión H–H representativos de hidrógeno adsorbido sobre la muestra MIL-101(Cr)	67
Figura 3.29.	Ajuste lineal de la ecuación 7 (miembro izquierdo de la ecuación frente al inverso de la temperatura) correspondiente a los espectros IR de hidrógeno adsorbido sobre la muestra Mg-MOF-74 (figura 3.24)	68
Figura 3.30.	Ajuste lineal de la ecuación 7 (miembro izquierdo de la ecuación frente al inverso de la temperatura) correspondiente a los espectros IR de hidrógeno adsorbido sobre la muestra Co-MOF-74 (figura 3.25)	69
Figura 3.31.	Ajuste lineal de la ecuación 7 (miembro izquierdo de la ecuación frente al inverso de la temperatura) correspondiente a los espectros IR de hidrógeno adsorbido sobre la muestra MIL-100(Cr) (figura 3.26)	69

Figura 3.32.	Ajuste lineal de la ecuación 7 (miembro izquierdo de la ecuación frente al inverso de la temperatura) correspondiente a los espectros IR de hidrógeno adsorbido sobre la muestra MIL-100(Sc) (figura 3.27)	70
Figura 3.33.	Ajuste lineal de la ecuación 7 (miembro izquierdo de la ecuación frente al inverso de la temperatura) correspondiente a los espectros IR de hidrógeno adsorbido sobre la muestra MIL-101(Cr) (figura 3.28)	70
Figura 3.34.	Entalpía estándar de adsorción frente a la entropía estándar de adsorción para la adsorción de hidrógeno en zeolitas intercambiadas con cationes, así como en los centros catiónicos coordinativamente insaturados de las muestras preparadas en esta memoria	74
Figura 3.35.	Espectro IR de dióxido de carbono adsorbido sobre la muestra MIL-100(Cr)	78
Figura 3.36.	Espectro IR de dióxido de carbono adsorbido sobre la muestra MIL-100(V)	78
Figura 3.37.	Espectro IR de dióxido de carbono adsorbido sobre la muestra MIL-100(Sc)	79
Figura 3.38.	Espectro IR de dióxido de carbono adsorbido sobre la muestra MIL-101(Cr)	81
Figura 3.39.	Espectros IR a temperatura variable de CO ₂ adsorbido sobre la muestra MIL-100(Cr)	83
Figura 3.40.	Espectros IR a temperatura variable de CO ₂ adsorbido sobre la muestra MIL-100(V)	83
Figura 3.41.	Espectros IR a temperatura variable de CO ₂ adsorbido sobre la muestra MIL-100(Sc)	84
Figura 3.42.	Espectros IR a temperatura variable de CO ₂ adsorbido sobre la muestra MIL-101(Cr)	84
Figura 3.43.	Ajuste lineal de la ecuación 7 (miembro izquierdo de la ecuación frente al inverso de la temperatura) correspondiente a los espectros IR de dióxido de carbono adsorbido sobre la muestra MIL-100(Cr) (figura 3.39)	85

- Figura 3.44.** Ajuste lineal de la ecuación 7 (miembro izquierdo de la ecuación frente al inverso de la temperatura) correspondiente a los espectros IR de dióxido de carbono adsorbido sobre la muestra MIL-100(V) (figura 3.40) 86
- Figura 3.45.** Ajuste lineal de la ecuación 7 (miembro izquierdo de la ecuación frente al inverso de la temperatura) correspondiente a los espectros IR de dióxido de carbono adsorbido sobre la muestra MIL-100(Sc) (figura 3.41) 86
- Figura 3.46.** Ajuste lineal de la ecuación 7 (miembro izquierdo de la ecuación frente al inverso de la temperatura) correspondiente a los espectros IR de dióxido de carbono adsorbido sobre la muestra MIL-101(Cr) (figura 3.42) 87

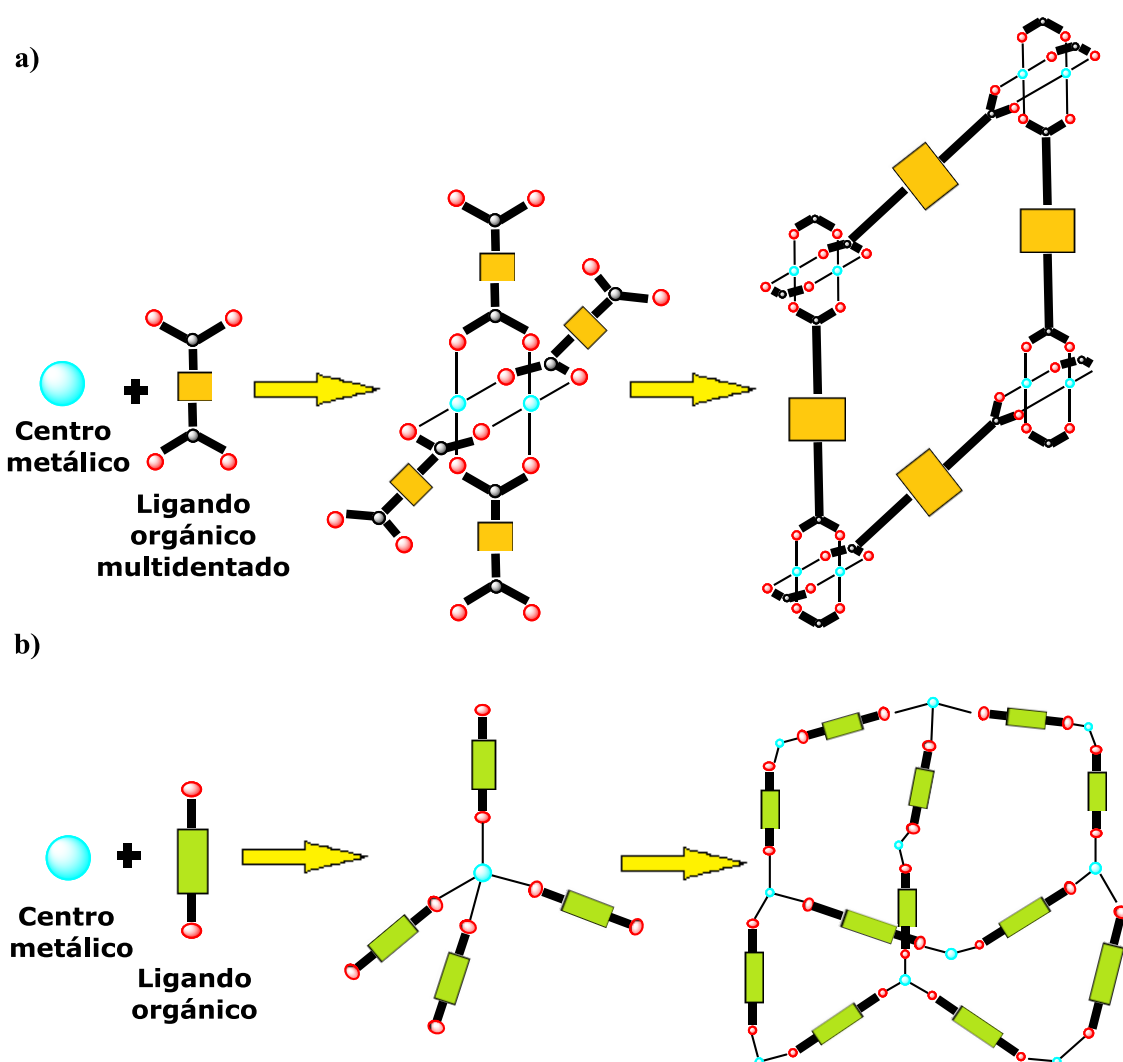
INTRODUCCIÓN



1. INTRODUCCIÓN

1.1. REDES METALO-ORGÁNICAS: CONSIDERACIONES GENERALES

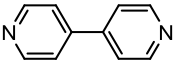
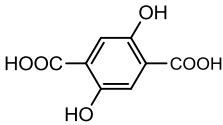
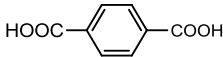
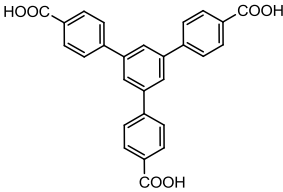
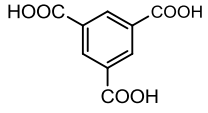
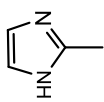
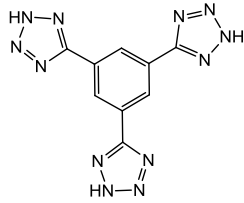
Las redes metalo-orgánicas (MOFs, *Metal-Organic Frameworks*) son sólidos cristalinos formados por la unión de centros o agregados metálicos a través de ligandos orgánicos multidentados, tal como se muestra en el *esquema 1.1*. Como resultado de esta unión se obtienen estructuras mono-, bi-, o tridimensionales muy abiertas, con sistemas de poros ordenados, y que dan lugar a materiales muy ligeros y de superficie específica y porosidad muy elevadas.



Esquema 1.1. Formación del esqueleto estructural de redes metalo-orgánicas con diferente componente inorgánico: a) Agregados metálicos; b) centros metálicos individuales.

La naturaleza de los centros metálicos presentes en las redes metalo-orgánicas es muy variada, siendo las redes metalo-orgánicas constituidas por metales de transición las más abundantes,¹⁻⁴ aunque también podemos encontrar redes metalo-orgánicas formadas por metales alcalinos,^{5,6} alcalinotérreos^{7,8} y por metales de transición interna,⁹ lo que da lugar a un gran número de materiales diferentes. A esta diversidad contribuye también la gran cantidad de ligandos orgánicos distintos que se pueden utilizar para unir los centros o agregados metálicos.^{4,10,11} En la *tabla 1.1* se recogen algunos de los ligandos más comúnmente utilizados en la preparación de redes metalo-orgánicas.

Tabla 1.1. Ligandos orgánicos más frecuentes en el diseño de redes metalo-orgánicas

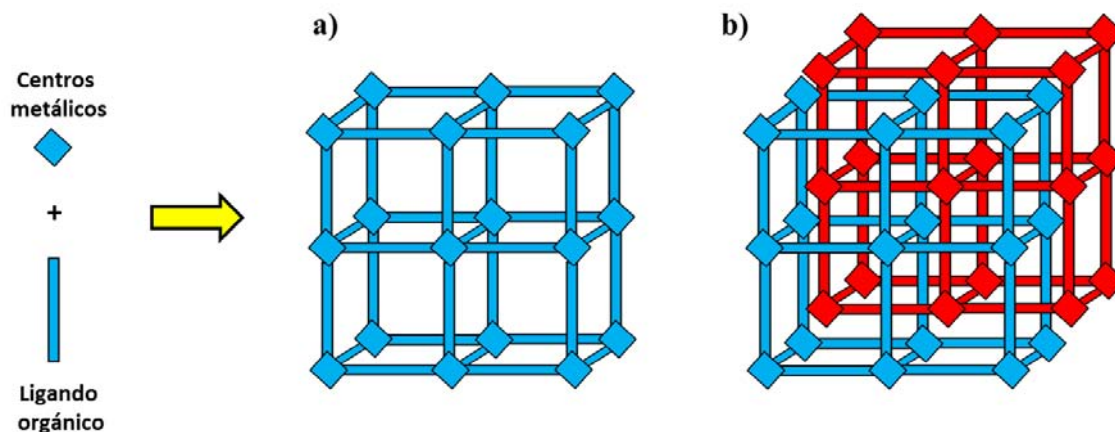
Nombre	Abreviatura	Estructura
4,4'-Bipiridina	4,4'-bpy	
Ácido 2,5-dihidroxi-tereftálico	H ₂ -dhbdc	
Ácido tereftálico	H ₂ bdc	
1,3,5-tris-(4-carboxifenil)benceno	H ₃ btb	
Ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico	H ₃ btc	
2-metilimidazol	HMIIm	
1,3,5-tris-(2H-tetrazol-5-il)benceno	H ₃ btt	

Los centros metálicos presentes en algunas redes metalo-orgánicas pueden estar coordinados a una o más moléculas de disolvente (dimetilformamida (DMF), dietilformamida (DEF) y agua son los más frecuentes). Estas moléculas se pueden eliminar mediante adecuado tratamiento térmico que, en ocasiones, tiene que ir precedido del intercambio de la molécula de disolvente por otra más fácilmente evacuable. La eliminación de las moléculas de disolvente coordinadas al metal, siempre que no vaya acompañada de la alteración de la estructura de la red metalo-orgánica, lleva a la obtención de redes cristalinas con centros metálicos coordinativamente insaturados.^{11,12} Estos cationes pueden actuar como centros polarizantes y, de esta manera, favorecer la adsorción en el espacio interno de las redes metalo-orgánicas, de moléculas en fase gaseosa como el metano,¹³⁻¹⁵ el dióxido de carbono¹⁵⁻¹⁸ y el hidrógeno,^{1,8,19-21} lo que resulta de gran interés para algunas aplicaciones prácticas como, por ejemplo, la separación y almacenamiento de gases.²²

Por otra parte, existe en algunos casos la posibilidad de, una vez sintetizado el sólido, llevar a cabo la funcionalización química tanto de los ligandos orgánicos como de los centros metálicos coordinativamente insaturados que forman parte de la estructura del material mediante un procedimiento post-sintético.²³⁻²⁵ Este tipo de modificación permite introducir en la red de estos sólidos una gran variedad de grupos funcionales, como, por ejemplo, grupos carboxílicos, aminas, grupos quirales, centros metálicos, etc.,²⁶ y obtener así materiales con diferentes propiedades, y potencial aplicación en campos muy variados.

La mayor parte de las redes metalo-orgánicas presentan un sistema de canales cuyo diámetro varía entre los 0.5 y los 3.5 nm, aunque recientemente se ha publicado la síntesis de redes metalo-orgánicas con tamaño de poro de hasta 10 nm, lo que puede resultar de gran interés al permitir la inclusión en el sistema poroso de moléculas de gran tamaño ampliando así el campo de aplicación de este tipo de materiales.²⁷ El diámetro de los canales depende en gran medida de la naturaleza y longitud de las moléculas de ligandos utilizadas, así como de la química de coordinación de los centros metálicos presentes, lo que permite modular el tamaño de poro mediante la adecuada selección del ligando y de los centros metálicos.^{11,27-30} Algunos ligandos permiten además la obtención de redes interpenetradas en las que 2 o más redes se encuentran físicamente entrecruzadas dividiendo los poros más grandes en varios más pequeños

(esquema 1.2), lo que supone otra manera de variar el tamaño de poro y puede resultar de interés para algunas aplicaciones prácticas.³¹



Esquema 1.2. Representación esquemática de la estructura básica de: a) Una red metalo-orgánica no interpenetrada; y b) una red interpenetrada.

Los MOFs se caracterizan además por presentar una superficie específica muy elevada; los valores más comunes se encuentran en el intervalo de 1500 a $4000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, aunque algunos MOFs presentan una superficie específica superior a los $7000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$,³² y moderada estabilidad térmica.

En cuanto a sus aplicaciones, su elevada superficie específica, junto con su tamaño de poro, estructura y composición química variables hacen de las redes metalo-orgánicas materiales muy versátiles, con potencial aplicación en campos muy diferentes. La mayoría de los estudios actuales se centran en la utilización de redes metalo-orgánicas para la separación y almacenamiento de gases (hidrógeno, dióxido de carbono, metano...) y en catálisis.^{10,33-38} En los últimos años, se ha propuesto también el uso de redes metalo-orgánicas para intercambio iónico,³⁹ separación molecular,⁴⁰ sensores químicos,^{9,41,42} polimerización,⁴³ almacenamiento y liberación de fármacos,⁴⁴⁻⁴⁶ y en pilas de combustible.⁴⁷

1.2. DETALLES ESTRUCTURALES DE LAS FAMILIAS DE REDES METALO-ORGÁNICAS EN ESTUDIO

1.2.1. Redes metalo-orgánicas tipo MOF-74

Las redes metalo-orgánicas Mg-MOF-74 y Co-MOF-74 son isoestructurales, siendo la principal diferencia entre ellas el ión metálico presente en la estructura. Ambos MOFs pertenecen a la familia de redes metalo-orgánicas denominada MOF-74, también conocida como CPO-27 (*Coordination Polymer of Oslo*), y cristalizan en el sistema trigonal (grupo espacial $R\bar{3}$). Su estructura, que se muestra en la *figura 1.1* se puede entender como un empaquetamiento hexagonal en 3 dimensiones de cadenas helicoidales O_5M ($M =$ catión metálico) conectadas mediante uniones 2,5-dihidroxitereftalato.

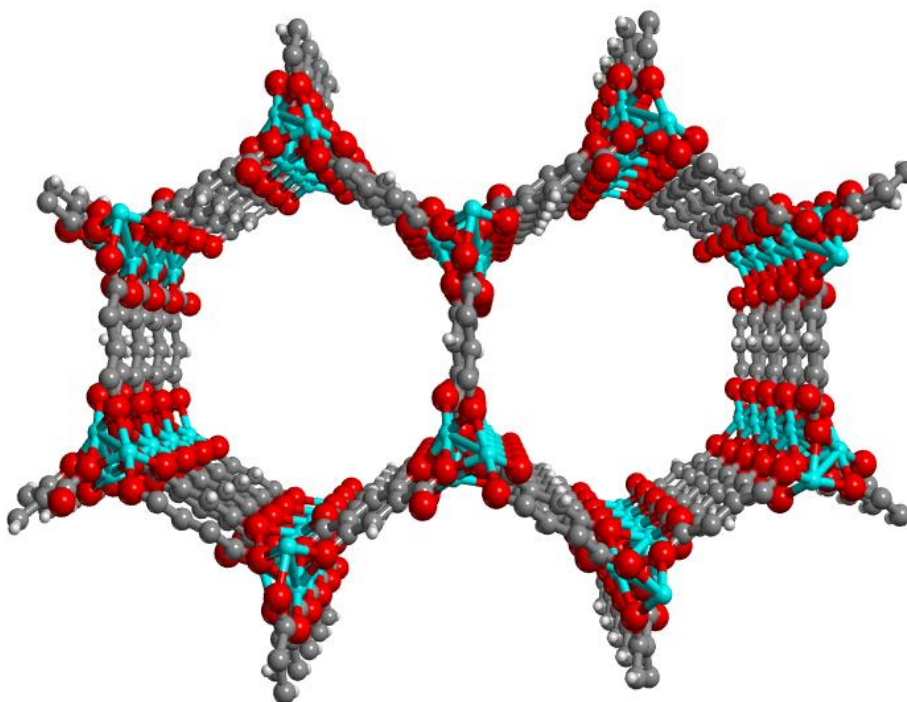


Figura 1.1. Estructura de las redes metalo-orgánicas tipo MOF-74 vista en la dirección de los canales. Los átomos de hidrógeno, carbono, oxígeno, y del metal se han representado en blanco, gris, rojo y azul, respectivamente.

La estructura resultante muestra una distribución de canales hexagonales paralelos entre sí, de 1.1 nm de diámetro, situándose los iones metálicos en los vértices de los hexágonos formados por las conexiones orgánicas. En la *figura 1.2* se muestra uno de éstos vértices ampliado, observándose en detalle un centro catiónico de adsorción.

Los ligandos orgánicos se coordinan a los centros metálicos a través de todos los átomos de oxígeno presentes (tanto en grupos carboxilo como hidroxilo). De esta manera, 5 de las posiciones de coordinación del átomo metálico están ocupadas por oxígenos pertenecientes a 3 grupos carboxilo y 2 grupos hidroxilo de cuatro moléculas de ligando orgánico. La sexta posición está ocupada por una molécula de disolvente (normalmente dimetilformamida o agua).

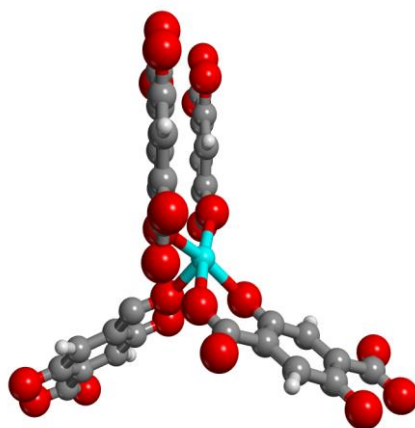


Figura 1.2. Vértices de los hexágonos que constituyen la estructura de las redes metalo-orgánicas tipo MOF-74. El código de colores es el mismo que en la figura anterior.

1.2.2. Redes metalo-orgánicas tipo MIL-101

La red metalo-orgánica MIL-101(Cr) pertenece a la familia de redes metalo-orgánicas mesoporosas MIL-101 (*Matériaux de l'Institute Lavoisier*) que cristaliza en el sistema cúbico (grupo espacial $Fd\bar{3}m$). Su estructura cristalina se puede describir como la unión en 3 dimensiones de supertetraedros microporosos que están formados por trímeros de octaedros metálicos conectados mediante ligandos tereftalato. Los trímeros metálicos presentes en los supertetraedros están formados por tres octaedros de

cromo, en los que cada átomo de cromo está coordinado a 4 átomos de oxígeno pertenecientes a los grupos carboxilo de cuatro moléculas de ligando orgánico, a un oxígeno perteneciente a una molécula de agua y a un oxígeno común que comparten los tres átomos de cromo que forman la unidad trimérica. De esta manera, hay un exceso de carga positiva por trímero, que se compensa con un anión fluor. En la *figura 1.3* se muestra el detalle de uno de estos trímeros y el supertetraedro que resulta de la unión de los mismos.

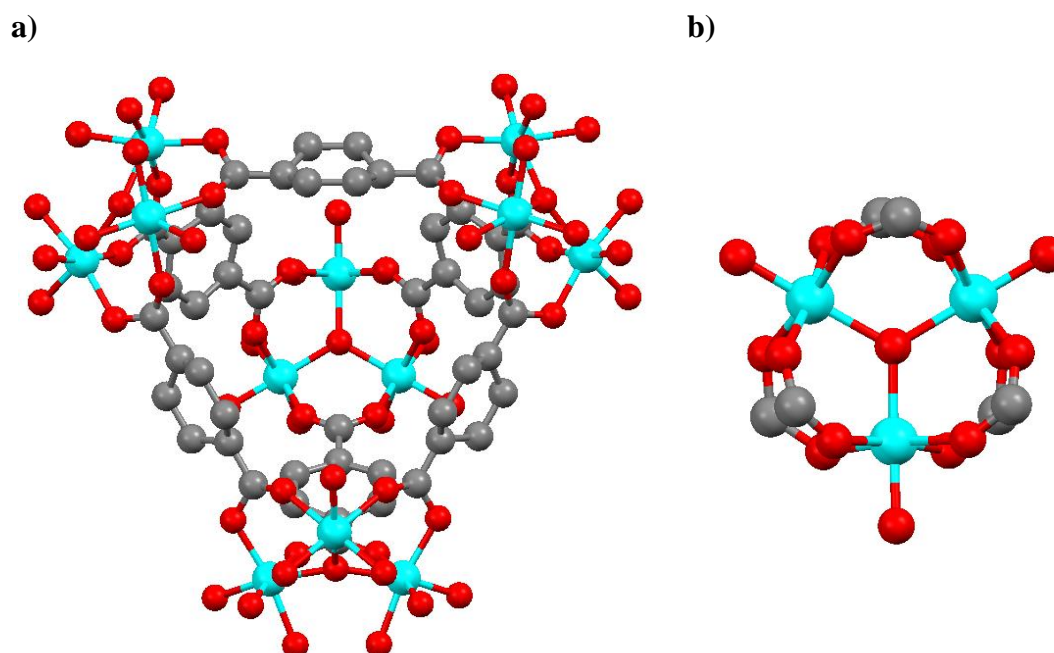


Figura 1.3. Detalle de la estructura MIL-101: a) Supertetraedro formado por las unidades triméricas de metal y los ligandos tereftálicos; b) unidad trimérica de octaedros metálicos. Los átomos de carbono, oxígeno, y del metal se han representado en gris, rojo y azul, respectivamente.

La estructura resultante, que se muestra en la *figura 1.4*, presenta dos tipos de cavidades mesoporosas, en proporción 2:1, que están delimitadas una por 20 supertetraedros y otra por 28, con un diámetro interno de 2.9 y 3.4 nm, respectivamente. A la cavidad más pequeña se accede a través de ventanas pentagonales cuyo diámetro aproximado es de 1.2 nm, mientras que a la cavidad de tamaño mayor se puede acceder

a través de las mismas ventanas pentagonales además de a través de ventanas hexagonales que presentan un diámetro aproximado de 1.6 nm.

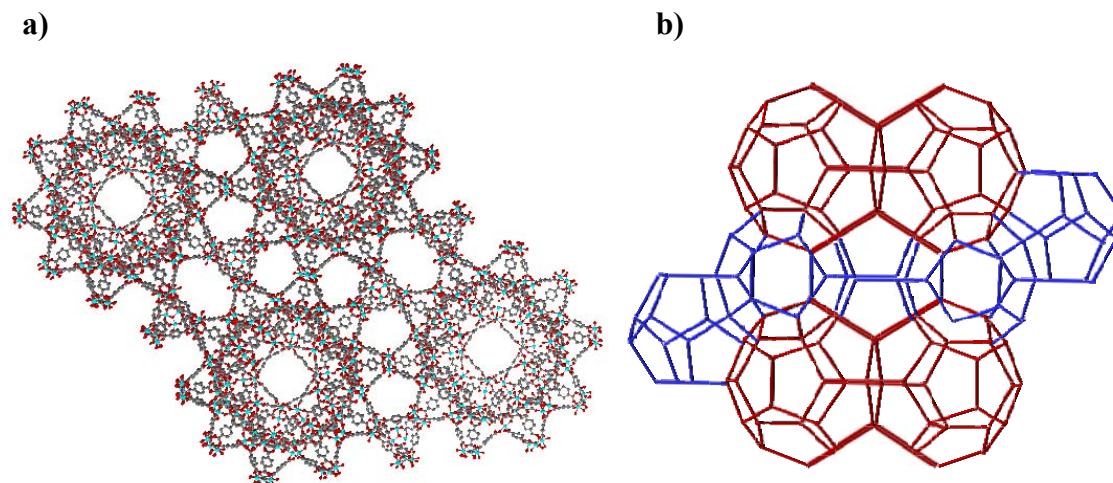


Figura 1.4. a) Estructura de las redes metalo-orgánicas tipo MIL-101. El código de colores es el mismo que en la figura anterior. b) Vista esquemática de la red en la que se diferencian las cavidades grandes (rojo) y las cavidades pequeñas (azul).

1.2.3. Redes metalo-orgánicas tipo MIL-100

Las redes metalo-orgánicas MIL-100(Cr), MIL-100(Sc) y MIL-100(V) son isoestructurales, diferenciándose en el centro metálico presente en la red. Las tres pertenecen a la familia de redes metalo-orgánicas mesoporosas denominada MIL-100 y cristalizan en el sistema cúbico (grupo espacial $Fd\bar{3}m$). Al igual que en el caso de la estructura tipo MIL-101, la estructura cristalina de esta familia de MOFs consiste en la unión en 3 dimensiones de supertetraedros microporosos, que están formados por trímeros de octaedros MO_6 ($M =$ catión metálico) conectados en este caso mediante ligandos trimesato. Las unidades triméricas que forman la estructura son iguales a las presentes en la estructura tipo MIL-101 (*figura 1.3.b*), siendo la única diferencia que, en este caso, el exceso de carga positiva que existe por trímero se compensa mediante una proporción variable de aniones hidróxido y fluor. En la *figura 1.5* se muestra uno de los supertetraedros presentes en la estructura tipo MIL-100.

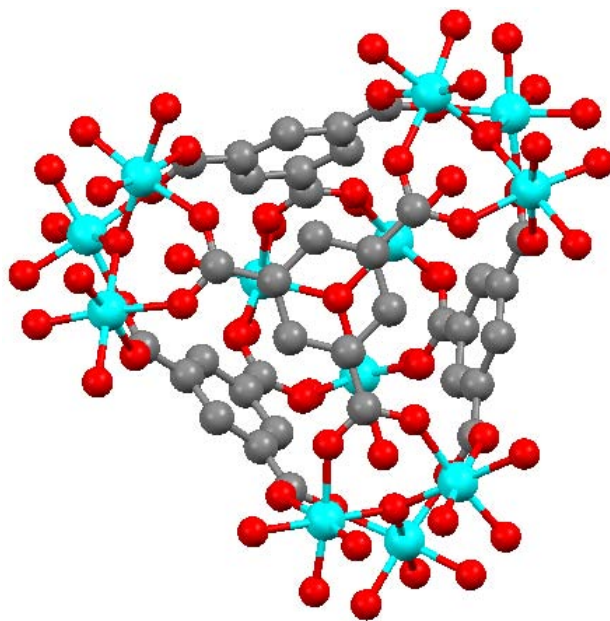


Figura 1.5. Supertetrahedro formado por las unidades triméricas de metal y los ligandos trimésicos. Los átomos de carbono, oxígeno, y del metal se han representado en gris, rojo y azul, respectivamente.

La estructura resultante, que se muestra en la *figura 1.6*, presenta dos tipos de cavidades mesoporosas, en proporción 2:1, delimitadas por 20 supertetrahedros en un caso y por 28 en el otro y con un diámetro interno de 2.5 y 2.9 nm, respectivamente. El acceso a la cavidad más pequeña es a través de ventanas pentagonales de diámetro aproximado de 0.55 nm, mientras que a la cavidad de tamaño mayor se puede acceder a través de las mismas ventanas pentagonales además de a través de ventanas hexagonales que tienen un diámetro aproximado de 0.86 nm.

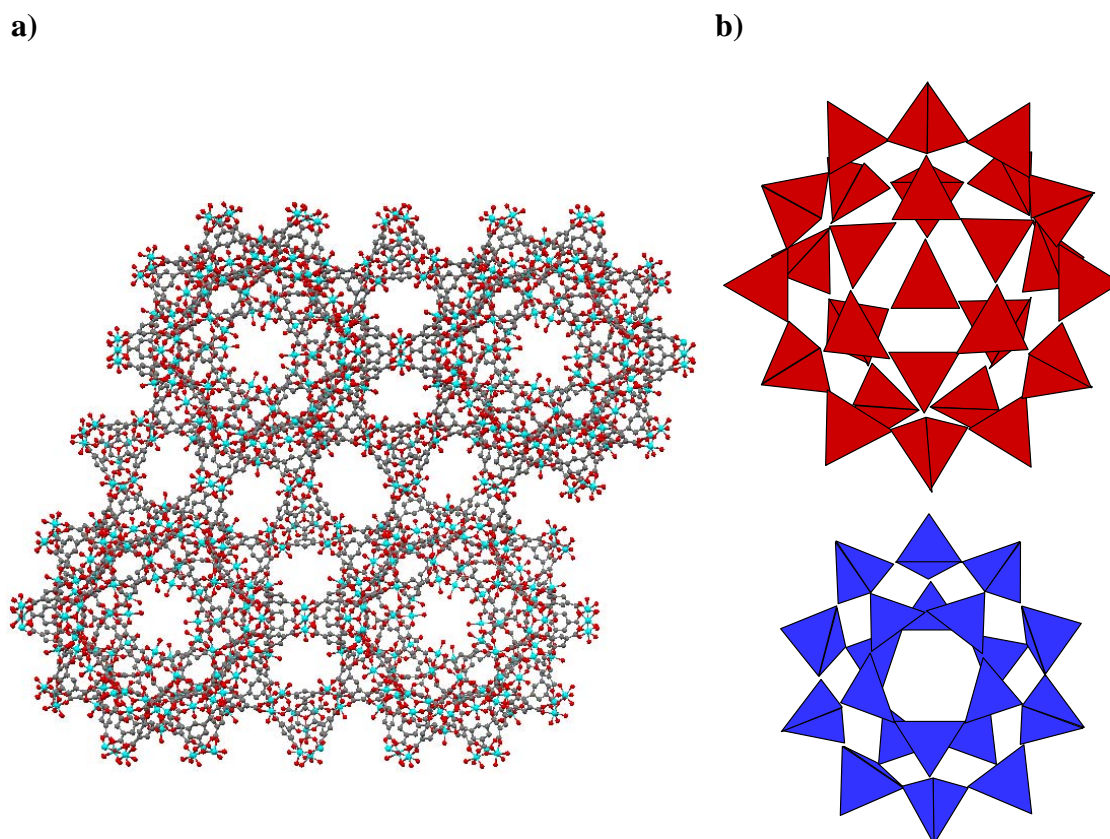


Figura 1.6. a) Representación de la red cristalina tipo MIL-100. El código de colores es el mismo que en la figura anterior. b) Vista esquemática de los dos tipos de cavidades, en rojo la cavidad más grande (28 supertetrahedros) y en azul la más pequeña (20 supertetrahedros).

Todas las redes metalo-orgánicas pertenecientes a las tres familias descritas anteriormente presentan moléculas de disolvente coordinadas a los centros metálicos. Estas moléculas se pueden eliminar mediante un tratamiento térmico a vacío sin que se altere la estructura, dando lugar a iones metálicos coordinativamente insaturados capaces de adsorber moléculas de una fase gaseosa, lo que resulta de gran interés de cara a su posible aplicación como adsorbentes de gases.

1.3. SÍNTESIS DE REDES METALO-ORGÁNICAS

La síntesis de redes metalo-orgánicas se lleva a cabo generalmente mediante un método solvotermal; los cristales van creciendo lentamente a partir de una disolución de los precursores orgánicos e inorgánicos, a presión, temperatura y pH determinados.

Los procedimientos de síntesis son muy variados. Típicamente se prepara una disolución del ligando orgánico en un disolvente o mezcla de disolventes (en proporción variable), tales como agua (que es el más utilizado), etanol, acetona, acetonitrilo, alquilformamidas (DMF, DEF) o piridinas. A esta disolución se le añade una sal del metal, directamente en forma sólida o disuelta a su vez en un disolvente adecuado. La mezcla así preparada, una vez ajustado el pH, se agita hasta hacerla homogénea y se transfiere a un autoclave. Éste se coloca en una estufa a la temperatura adecuada, creándose así las condiciones solvotermales que favorecen la nucleación y crecimiento de los cristales de las redes metalo-orgánicas.

Las principales variables a tener en cuenta en este tipo de preparación son:

1. La temperatura, que puede variar desde temperatura ambiente hasta 250 °C.
2. La presión, autogenerada en el autoclave y que depende de la temperatura de síntesis y de la relación volumen autoclave/volumen de mezcla de reacción.
3. La naturaleza de la sal metálica y del ligando orgánico utilizado, y la concentración relativa de ambos.
4. El pH, que puede variar en un amplio intervalo dependiendo de la red metalo-orgánica que se quiera preparar; normalmente se ajusta añadiendo un ácido inorgánico o una base alcalina.
5. El tiempo de reacción, que puede variar desde horas hasta días.
6. La naturaleza del disolvente utilizado.

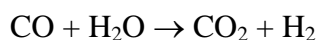
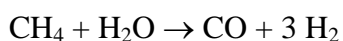
El método solvotermal presenta, sin embargo, algunos inconvenientes como el elevado tiempo de reacción y la dificultad de sintetizar a gran escala, lo que ha llevado al desarrollo de otros procedimientos de síntesis que requieran menos tiempo de reacción y menor cantidad de disolvente. Entre los métodos propuestos se encuentran la síntesis sonoquímica,⁴⁸ síntesis electroquímica,⁴⁹ síntesis mecanoquímica⁵⁰ y la síntesis mediante aplicación de microondas.^{35, 51} Este último procedimiento se presenta actualmente como una de las alternativas más prometedoras, ya que permite la obtención de redes metalo-orgánicas en periodos de tiempo muy reducidos (minutos), y un mayor control de la morfología y el tamaño de los cristales obtenidos.

1.4. EL HIDRÓGENO COMO VECTOR DE ENERGÍA

La disminución progresiva de las reservas de combustibles fósiles (especialmente petróleo y gas natural), debido a la creciente demanda mundial de energía y a los problemas de contaminación ambiental asociados a la combustión de este tipo de combustibles hacen cada vez más necesario el encontrar nuevas formas de obtener energía eficiente y limpia. El hidrógeno, cuya combustión constituye una fuente importante de energía y produce agua como único producto, representa, un modo muy eficaz de almacenar grandes cantidades de energía.⁵²⁻⁵⁸ Las ventajas de este gas como vector de energía alternativo a los combustibles fósiles han sido reconocidas por la Comunidad Europea, entre otros países.

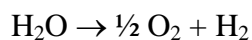
El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo y ocupa el tercer puesto en orden de abundancia en la tierra (después del oxígeno y del silicio) donde se encuentra principalmente en forma de agua, combinado con el carbono en sustancias orgánicas y formando parte de muchos minerales.

En la actualidad, prácticamente el 95% del hidrógeno que se produce, procede del reformado de hidrocarburos con vapor de agua. El proceso tiene lugar en dos etapas. En la primera, el gas natural (que contiene hidrocarburos de bajo peso molecular) se trata con vapor de agua obteniéndose monóxido de carbono e hidrógeno. La segunda etapa consiste en producir hidrógeno adicional mediante el tratamiento del monóxido de carbono obtenido en la primera etapa también con vapor de agua:



La mayoría del hidrógeno utilizado en la industria petroquímica se genera de esta forma. Sin embargo, si se pretende utilizar el hidrógeno producido como alternativa a los combustibles fósiles, este procedimiento presenta varios inconvenientes, entre ellos, cabe señalar que el proceso utiliza gas natural, que es un combustible fósil, y se genera dióxido de carbono además de hidrógeno.

Una alternativa, empleada por la industria electrónica, farmacéutica y alimentaria para la producción de hidrógeno de gran pureza, y que no requiere combustibles fósiles es la obtención de hidrógeno mediante la electrólisis del agua:



Este procedimiento tiene la ventaja de no producir dióxido de carbono pero requiere un importante aporte energético que, sin embargo, se podría obtener a partir de fuentes de energía renovables.

Además de la producción del gas, la tecnología del hidrógeno como vector de energía presenta otros problemas. Uno de los más importantes es el almacenamiento y distribución (de modo eficiente, económico y seguro) de este gas. De hecho, el uso de este combustible, especialmente en aplicaciones móviles, está necesariamente ligado a encontrar un método eficaz de almacenamiento y transporte del mismo.⁵⁹⁻⁶³

Son varios los métodos propuestos hasta el momento para el transporte de hidrógeno. Inicialmente, la investigación se centró en la mejora de medios de almacenamiento clásicos: tanques resistentes a altas presiones para almacenar el hidrógeno gas o recipientes criogénicos para hidrógeno líquido.^{64,65} Sin embargo, se trata de métodos desfavorables entre otras cosas desde el punto de vista económico, debido al coste energético de la compresión del gas, además de no estar exentos de peligros potenciales. El bajo rendimiento de este tipo de sistemas se ve mejorado con la introducción en el tanque de un material adsorbente del hidrógeno. Así, en la actualidad una de las principales líneas de investigación en el campo del almacenamiento de hidrógeno se centra en la búsqueda de materiales capaces de retener importantes cantidades de este gas. Dichos materiales deben reunir entre otros requisitos una alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno (como mínimo del 5.5% en peso para el año 2017 según propuesta del DOE (*U.S. Department of Energy*) y una cinética de adsorción-desorción suficientemente rápida. Los materiales principalmente estudiados hasta el momento se pueden dividir en dos grandes grupos: i) Materiales que quimisorben hidrógeno, formando generalmente un nuevo compuesto, y ii) materiales que adsorben hidrógeno molecular de forma reversible. Los principales representantes del primer grupo son los hidruros metálicos, algunos de los cuales tienen capacidades de adsorción no lejanas a la establecida por el DOE. Sin embargo, las altas temperaturas necesarias para la desorción (generalmente por encima de los 400 K), su baja resistencia mecánica en ciclos de adsorción-desorción, su alto coste (en comparación con otros adsorbentes) y su cinética generalmente lenta, son importantes inconvenientes.⁶⁶ En consecuencia, una alternativa que despierta cada vez más interés es el uso de materiales

de elevada porosidad capaces de adsorber reversiblemente el hidrógeno a temperatura inferior y de presentar una cinética más rápida.

1.5. CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO₂

El informe más reciente del Panel Internacional sobre el Cambio Climático⁶⁷ indica que las emisiones de gases de efecto invernadero derivadas de las actividades humanas están contribuyendo sustancialmente al calentamiento del planeta, lo que ha llevado a un acuerdo internacional sobre la necesidad de reducirlas. El principal gas de efecto invernadero generado por la actividad humana es el dióxido de carbono producido por el consumo de combustibles fósiles en los sectores de la energía y del transporte, la industria y la calefacción doméstica.⁶⁸ A pesar de los esfuerzos que se están realizando para facilitar el desarrollo y uso de fuentes de energía alternativas, las proyecciones realizadas indican que en las próximas décadas seguirán siendo los combustibles fósiles los que satisfagan mayoritariamente la demanda energética mundial, lo que hace deseable la toma de medidas urgentes que permitan reducir las emisiones producidas por el uso de este tipo de combustibles.^{69,70}

Una tecnología que potencialmente puede conseguir una gran reducción de las emisiones de dióxido de carbono es la captura y almacenamiento de CO₂ (*Carbon Capture and Storage, CCS*).⁷¹ Este proceso incluye la captura del CO₂ generado, y su transporte y almacenamiento bajo tierra en adecuadas zonas geológicas. Del total de las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera, un 25% proviene del sector del transporte, donde la captura de CO₂ es difícilmente implementable, pero el 75% restante se genera en fuentes estacionarias, principalmente centrales eléctricas, fábricas de cemento y otras industrias químicas.

La fase de captura de gases procedentes de centrales térmicas implica la separación del CO₂ del resto de gases que lo acompañan, que dependen del tipo de ciclo utilizado: post-combustión, pre-combustión y oxi-combustión. En los sistemas de captación posterior a la combustión, el CO₂ se ha de separar de los gases producidos al quemar el combustible primario en el aire, lo que en el caso de centrales térmicas que consumen carbón supone captar el CO₂ (generalmente presente en una proporción de entre un 3 y un 15% en volumen) de una corriente de gas de combustión que contiene

principalmente nitrógeno húmedo procedente del aire. En el proceso de pre-combustión, el dióxido de carbono (en una concentración entre 20 y 60% en volumen) se ha de separar a presión parcial alta del hidrógeno, producido al tratar el monóxido de carbono (procedente del tratamiento del combustible primario con vapor de agua y aire) con vapor de agua. Finalmente, el proceso de oxi-combustión se basa en la combustión directa del combustible con oxígeno en ausencia de nitrógeno, dando lugar a una corriente de gas de combustión que contiene fundamentalmente dióxido de carbono (en un porcentaje igual o mayor que el 80% en volumen) y vapor de agua, siendo estos los dos gases a separar.

Una vez que se ha capturado el CO₂ como un gas relativamente puro, éste puede ser comprimido (para facilitar tanto su transporte como su almacenamiento) y transportado para su almacenamiento en un modo seguro, o bien puede ser utilizado en ciertos procesos industriales como, por ejemplo, en la producción de urea y metanol. Los posibles métodos de almacenamiento son los siguientes: (i) En apropiadas formaciones geológicas subterráneas como yacimientos de petróleo y gas exhaustos, capas de carbón inexplorables o formaciones salinas profundas, o (ii) en fondos oceánicos profundos.

La tecnología basada en la captura y almacenamiento de CO₂ es hoy en día técnicamente factible, sin embargo, no es por el momento económicamente viable, siendo la fase de captura y concentración del CO₂ una de las etapas que contribuye en mayor medida al coste global del proceso. De hecho, la implementación práctica de la misma está necesariamente ligada al desarrollo de una tecnología eficaz y económicamente sostenible de captura y posterior liberación del gas para su transporte.⁷²⁻⁷⁴

En la actualidad, el método más usado industrialmente para la separación de dióxido de carbono de un flujo de gases es la absorción química del mismo en disoluciones de alcanolaminas. El proceso implica el paso del flujo de gases a través de una disolución acuosa de alcanolaminas, que atrapa el CO₂ formando carbamatos. La disolución rica en CO₂ es, a continuación, calentada a temperaturas del orden de 100-140°C, lo que libera el dióxido de carbono y permite la regeneración y reutilización del absorbente. Sin embargo, la inclusión en una central térmica de un sistema de captación de CO₂ basado en el uso de alcanolaminas líquidas supone un aumento del consumo

energético de entre un 25 a un 40% con respecto a una planta equivalente sin sistema de captura, lo que equivale a un incremento del coste del proceso de unos 50 a 80\$ por tonelada de CO₂ capturado.^{74,75} Además del elevado consumo energético, el uso de alcanolaminas líquidas plantea problemas de degradación del absorbente tras repetidos ciclos de absorción-desorción y también de corrosión de los contenedores, así como potenciales peligros medio-ambientales y de salud derivados de la recogida de desechos, emisiones no intencionadas y liberación accidental de aminas.^{76,77} Debido a lo anterior, en los últimos años se están multiplicando los esfuerzos para encontrar alternativas a los absorbentes químicos. Entre las propuestas cabe destacar la separación criogénica,^{73,78} la utilización de membranas de separación de gases,^{73,79} o como en el caso del almacenamiento de hidrógeno, el uso de sólidos porosos que pueden adsorber de forma reversible el dióxido de carbono, siendo actualmente este último procedimiento una de las alternativas más prometedoras.^{73,80-82}

1.6. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO

1.6.1. Antecedentes

Los sólidos microporosos, entre los que se encuentran las redes metalo-orgánicas, las zeolitas y otros materiales como los carbones activos, son materiales de bajo coste, con una elevada superficie específica y propiedades adsorbentes que los hacen de potencial aplicación tanto para el almacenamiento de hidrógeno como para la captura de CO₂.^{7,8,17,19,80,81,83-88} De hecho, algunos de ellos se vienen ya usando para la adsorción selectiva de gases y vapores, como por ejemplo para la separación de oxígeno y nitrógeno del aire o para la separación del hidrógeno que contienen los gases residuales de refinerías, entre otros. En la vasta mayoría de estos procesos se hace uso de la adsorción selectiva de uno de los componentes de la mezcla gaseosa; por ejemplo el nitrógeno del aire, en virtud de su mayor momento cuadrupolar (comparado con el oxígeno).

De entre estos materiales, los MOFs, gracias a la elevada superficie específica y porosidad de su sistema poroso, que es uniforme y relativamente fácil de modificar, se han convertido en candidatos prometedores para la captura y almacenamiento de diversos gases. La gran variedad en cuanto a topología y composición química que

puede presentar este tipo de materiales les confieren además una gran versatilidad. Por otra parte, a diferencia de otros materiales microporosos, en los MOFs es posible el diseño de su síntesis a fin de controlar de modo efectivo su estructura porosa, lo que facilita la selección y optimización del adsorbente más adecuado para cada uso específico.

La entalpía de adsorción del hidrógeno en redes metalo-orgánicas es generalmente del orden de -6 kJ mol^{-1} ,^{60,88} es decir, unas 6 veces mayor que el calor de licuación del hidrógeno gas (0.9 kJ mol^{-1}); por tanto, estos materiales pueden facilitar el almacenamiento de hidrógeno en tanques criogénicos (ahorrando parte del coste energético que supone su licuación directa). Estudios previos de adsorción de hidrógeno en redes metalo-orgánicas han demostrado que algunas de ellas presentan altas capacidades de almacenamiento de hidrógeno (incluso superiores a la mínima establecida por el DOE). Sin embargo, debido a la baja energía de interacción del hidrógeno molecular con la red metalo-orgánica, para alcanzarlas son necesarias altas presiones de gas y temperaturas muy bajas (cercanas a la del nitrógeno líquido), por lo que sería deseable encontrar adsorbentes que presenten una mayor interacción con el gas; para facilitar así su adsorción reversible a temperaturas próximas a la ambiente (a ser posible).

En el caso del CO_2 , el uso de sólidos porosos, incluidas las redes metalo-orgánicas, para su captura y liberación requiere de la adsorción selectiva/diferencial del dióxido de carbono de una mezcla gaseosa, cuya composición, así como las condiciones de presión y temperatura en que hay que llevar a cabo la separación, depende del sistema de captación utilizado (*vide supra*). El mecanismo de interacción sólido-gas es (usualmente) una fisisorción, y el proceso se hace reversible mediante un cambio alternativo de presión o de temperatura (*pressure or temperature swing adsorption*), recuperándose así el adsorbente para iniciar un nuevo ciclo. Los adsorbentes porosos capaces de separar el CO_2 de los gases de combustión mediante ciclos de presión o temperatura para ser rentables deben presentar, entre otras cosas, una termodinámica del ciclo de adsorción-desorción favorable. Estudios recientes han mostrado la existencia de un cierto número de redes metalo-orgánicas capaces de adsorber importantes cantidades de CO_2 incluso en presencia de otros gases^{10,17,23,87} aunque ninguna de ellas, ni de los restantes sólidos porosos estudiados, reúne, por el momento, los requisitos necesarios para hacer de la captura de CO_2 un proceso económicamente sostenible.

Por todo lo anterior, se están realizando numerosos esfuerzos para tratar de mejorar las propiedades de adsorción tanto del hidrógeno como del dióxido de carbono de las redes metalo-orgánicas. Entre los métodos propuestos son de destacar el aumento del área superficial y modificación del tamaño de poro,³¹ la funcionalización de la estructura,^{24, 89} el dopaje químico^{90, 91} y la presencia de centros metálicos coordinativamente insaturados, siendo esta última, una de las estrategias más prometedoras que ha dado lugar a incrementos significativos en el valor de la entalpía de adsorción, tanto del hidrógeno como del dióxido de carbono.^{16,18-21,92}

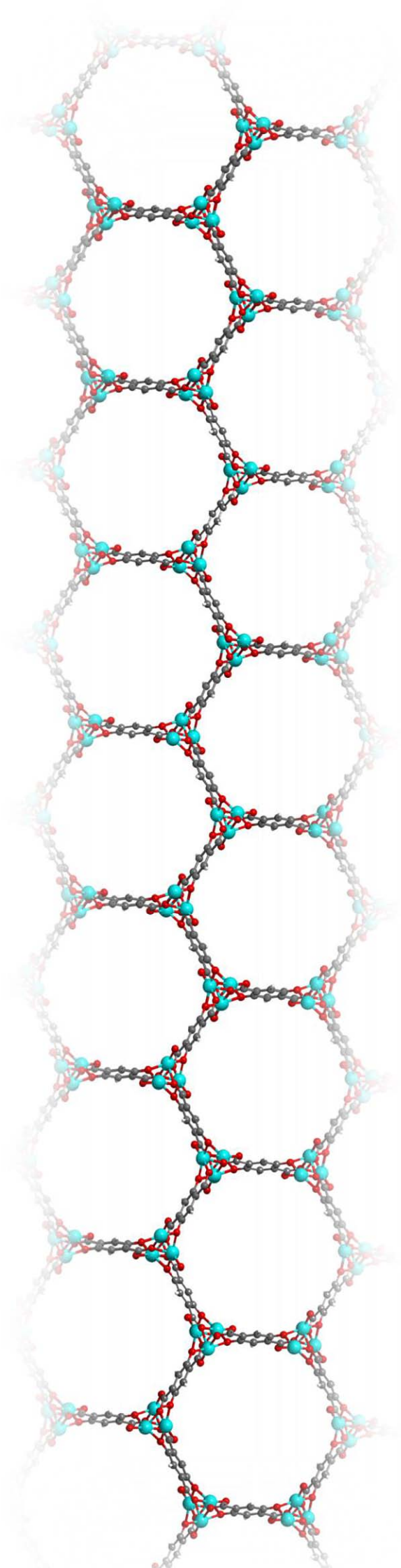
1.6.2. Objetivos

Atendiendo a lo expuesto en la sección anterior el objetivo general de este trabajo se centra en el estudio del potencial de varias redes metalo-orgánicas como sistemas de almacenamiento de hidrógeno y de captura de dióxido de carbono. Dentro de este objetivo general, los objetivos específicos que se abordarán son:

1. Preparar redes metalo-orgánicas pertenecientes a distintas familias (MOF-74, MIL-101, MIL-100) que contengan centros metálicos parcialmente descoordinados con elevada relación carga/radio.
2. Caracterizar los materiales obtenidos mediante adecuadas técnicas instrumentales; principalmente difracción de rayos X, microscopía electrónica y análisis termogravimétrico.
3. Estudiar la naturaleza y concentración de los centros metálicos de las redes metalo-orgánicas preparadas, y comprobar que presentan insaturación coordinativa. Para realizar este estudio se utilizará la espectroscopia infrarroja de CO adsorbido.
4. Estudiar, mediante espectroscopía infrarroja a temperatura variable, la termodinámica del proceso de adsorción tanto del hidrógeno como del dióxido de carbono en las redes metalo-orgánicas obtenidas, determinando los correspondientes valores de entalpía y entropía estándar de adsorción.
5. Comparar los resultados obtenidos con los descritos en la bibliografía, relacionados con la adsorción de hidrógeno y dióxido de carbono en otras redes metalo-orgánicas y

en zeolitas, y extraer las conclusiones que proceda a partir del análisis de todos ellos en su conjunto.

*TÉCNICAS
INSTRUMENTALES*



2. TÉCNICAS INSTRUMENTALES

2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La caracterización cristalográfica de las redes metalo-orgánicas estudiadas en este trabajo se llevó a cabo mediante difracción de rayos X en su modalidad de polvo microcristalino.^{93,94} En sólidos ordenados el fenómeno de difracción de rayos X cumple la ley de Bragg:^{95,96}

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen } \theta_{hkl}$$

donde:

n es un número entero

λ es la longitud de onda de la radiación incidente

d es el espaciado interplanar

θ es el ángulo de incidencia, y

(hkl) son los índices de Miller de la línea de difracción considerada.

Mediante la ley de Bragg se pueden calcular los espaciados interplanares, d, siempre que se conozca la longitud de onda de la radiación utilizada, λ , a partir del difractograma, en el que se representa la intensidad del haz difractado frente al ángulo de difracción (2θ) correspondiente a las distintas reflexiones del haz de rayos X. Conocidos los espaciados, es posible, en general, asignar los índices a las diferentes reflexiones, lo que permite determinar la simetría cristalina y los parámetros de red: dimensiones de la celda unidad y ángulos entre los ejes.

Dado que el patrón de difracción de rayos X es característico para cada compuesto, esta técnica constituye una herramienta muy útil para la caracterización de materiales porosos. De esta forma, la difracción de rayos X permite:

1. Identificar sólidos por comparación de los difractogramas obtenidos con los que se encuentran en la bibliografía.

2. Determinar el grado de orden y la pureza cristalina de la muestra (es posible determinar la presencia de otras fases cristalinas).

Las redes metalo-orgánicas estudiadas en este trabajo se caracterizaron cristalográficamente empleando un difractómetro de rayos X Siemens D5000, equipado con un anticátodo de cobre (radiación CuK_α), un monocromador secundario y un detector de centelleo. La geometría ($\theta/2\theta$) del instrumento y su esquema de funcionamiento se muestran en la *figura 2.1*.

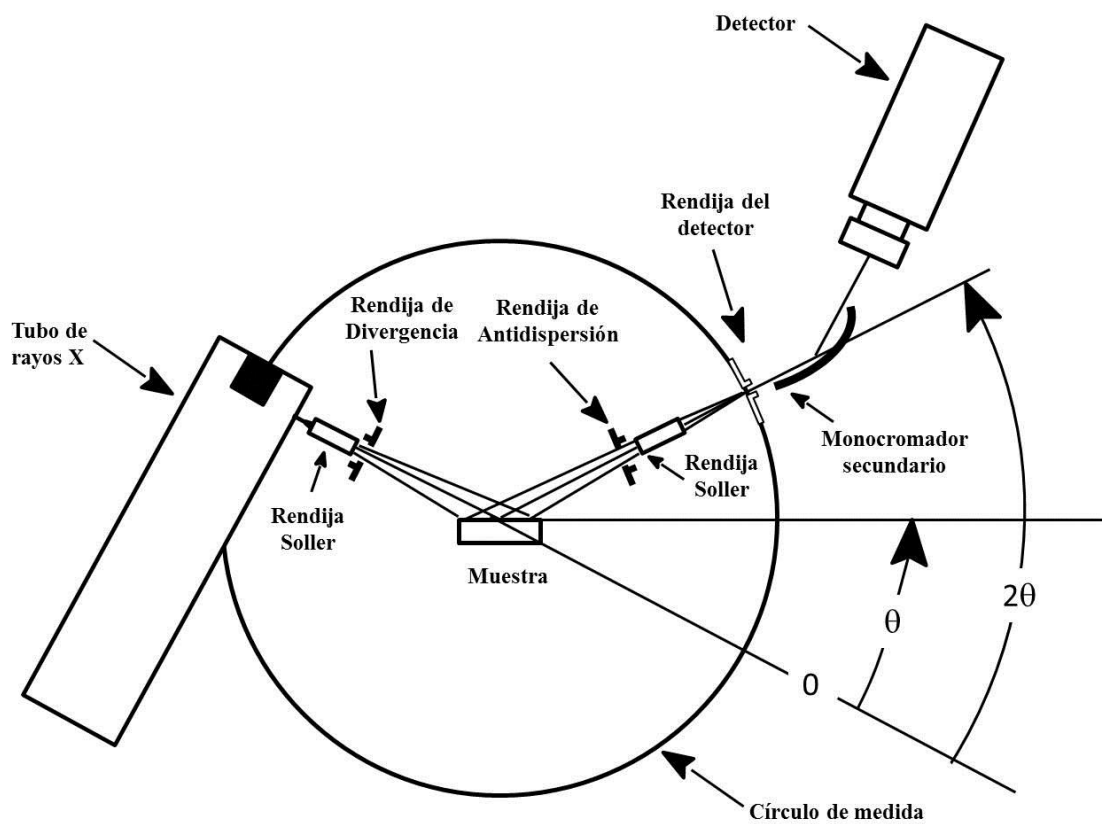


Figura 2.1. Geometría del difractómetro: $\theta/2\theta$.

La radiación que proviene del tubo de rayos X es difractada por la muestra y recogida por el detector de centelleo. La muestra rota a una velocidad angular constante, variándose así el ángulo de incidencia del rayo primario, mientras que el detector rota a

una velocidad angular dos veces mayor. De esta forma tenemos que el ángulo de difracción (2θ) es igual al doble del ángulo de giro (θ) de la muestra.

El difractómetro incorpora un monocromador secundario, situado entre la muestra y el detector, que permite eliminar la radiación fluorescente, así como la componente K_{β} de la radiación generada por el anticátodo y la radiación blanca (de frenado).

Otros componentes presentes en el instrumento son:

1. Un diafragma de apertura, que delimita el área de iluminación de la muestra, de manera que el haz incidente no incida sobre las partes del instrumento adyacentes a ella.
2. Un diafragma de antidispersión, para eliminar la radiación dispersada no deseada.
3. Dos rendijas Soller, colimadores formados por un conjunto de láminas metálicas paralelas, con un ángulo de apertura de 2.3° , que delimitan la divergencia vertical del haz de rayos X.

Las medidas de difracción realizadas sobre los diferentes sólidos sintetizados se llevaron a cabo en atmósfera libre y a temperatura ambiente. En la *tabla 2.1* se especifican las condiciones experimentales utilizadas.

Tabla 2.1. Condiciones instrumentales utilizadas para la obtención de los difractogramas

Radiación	CuK $_{\alpha}$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$)
Intervalo angular (2θ)	1.5-35 $^{\circ}$
Tamaño del paso	0.01 $^{\circ}$, 2θ
Tiempo de residencia	1 segundo/paso
Voltaje	40 kV
Intensidad	30 mA
Apertura de las rendijas colimadoras	2,0.2,0.2,2 mm

2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

Para la caracterización morfológica de los materiales sintetizados se hizo uso de la microscopía electrónica en su modalidad de barrido (SEM).

Hay que tener en cuenta que la metodología de síntesis utilizada para la preparación de las redes metalo-orgánicas puede condicionar el tamaño y forma de sus cristales. Estos parámetros influyen (en ocasiones decisivamente) en las propiedades finales del material y, por tanto, en sus posibles aplicaciones. A partir de la microscopía electrónica se puede conocer la morfología, el tamaño de los cristales y el hábito cristalino de los sólidos en estudio, lo que la convierte en una técnica muy útil para la puesta a punto de métodos de síntesis.

El microscopio electrónico de barrido es capaz de proporcionar imágenes con una gran profundidad de campo, ya que puede enfocar simultáneamente zonas más o menos elevadas de la muestra, de este modo la visión no se limita a un solo plano y produce la sensación de relieve característica de este tipo de microscopía. Mediante la microscopía electrónica se pueden obtener imágenes tridimensionales de gran definición, siempre y cuando el tamaño de las partículas que constituyen el sólido sea como mínimo de 0.1 μm . Por debajo de ese valor es necesario utilizar la microscopía de transmisión (TEM), que ofrece una imagen bidimensional del sólido.

A continuación se da una breve descripción del microscopio SEM. En la *figura 2.2* se presenta un esquema del recorrido que efectúa el haz de electrones que se describe seguidamente:

1. La fuente representa el cañón de electrones, que produce el haz monocromático de electrones.
2. El haz es focalizado por la primera lente condensadora que trabaja, conjuntamente con la apertura del condensador, para eliminar los electrones cuya trayectoria presenta un elevado ángulo.
3. La segunda lente condensadora proporciona un haz estrecho y coherente.
4. Una apertura de objetivo, que podemos seleccionar, contribuye a colimar el haz de electrones.

5. Una pareja de bobinas permite obtener un campo simétrico y desplazar el punto de incidencia del haz de electrones sobre la muestra (barrido).
6. Por último, la lente objetivo focaliza el haz de electrones en la zona que nos interesa de la muestra.
7. En el momento en que el haz de electrones choca con la muestra tienen lugar varios fenómenos. Parte de los electrones (dependiendo del espesor y composición de la muestra) son transmitidos o dispersados elásticamente (difractados). La otra parte de los electrones produce interacciones inelásticas con los átomos de la muestra. Si la energía de estos electrones es suficiente para superar la función de trabajo del sólido, se emiten electrones secundarios, y también radiación X. El número de electrones secundarios que salen de la muestra depende del ángulo de incidencia del haz y de la topografía de la superficie del material. Por lo tanto, si se recogen estos electrones secundarios es posible obtener una imagen de la superficie con importante profundidad de campo. Además, también es posible obtener información sobre la composición química de la muestra mediante el análisis de la energía de los rayos X producidos (EDAX).

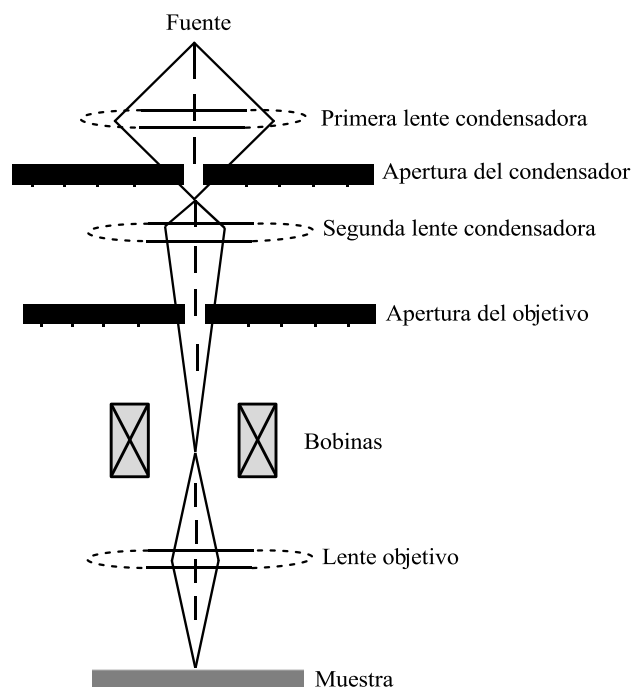


Figura 2.2. Diagrama del microscopio electrónico SEM.

Las micrografías que se presentan en esta Memoria se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3400N, operando a 15 kV. Para evitar problemas debidos a la acumulación de carga eléctrica las muestras fueron recubiertas, por vaporización, con una fina capa de oro de unos 20 nm de espesor.

2.3. TERMOGRAVIMETRÍA

La termogravimetría es una técnica de análisis que registra las variaciones de masa de un sólido en función de la temperatura. Entre las diversas modalidades, la más extendida es la termogravimetría dinámica donde se registra de manera continua la masa de una muestra a medida que aumenta la temperatura de forma (generalmente) lineal.

La curva resultante de la representación del cambio de masa frente a la temperatura, o termograma, proporciona información acerca de la estabilidad térmica, la composición de la muestra inicial y la composición del residuo. En esta Memoria se ha utilizado la termogravimetría para determinar la temperatura necesaria para eliminar las moléculas de disolventes coordinadas a los centros metálicos presentes en las redes metalo-orgánicas preparadas.

El análisis termogravimétrico se ha realizado con un instrumento TA Instruments – SDT 2960, con analizador simultáneo DSC-TGA. Las muestras estudiadas en esta Memoria fueron calentadas de 25°C a 600°C, con una velocidad de calentamiento de 2°C min⁻¹. Un esquema del instrumento utilizado se muestra en la *figura 2.3*.

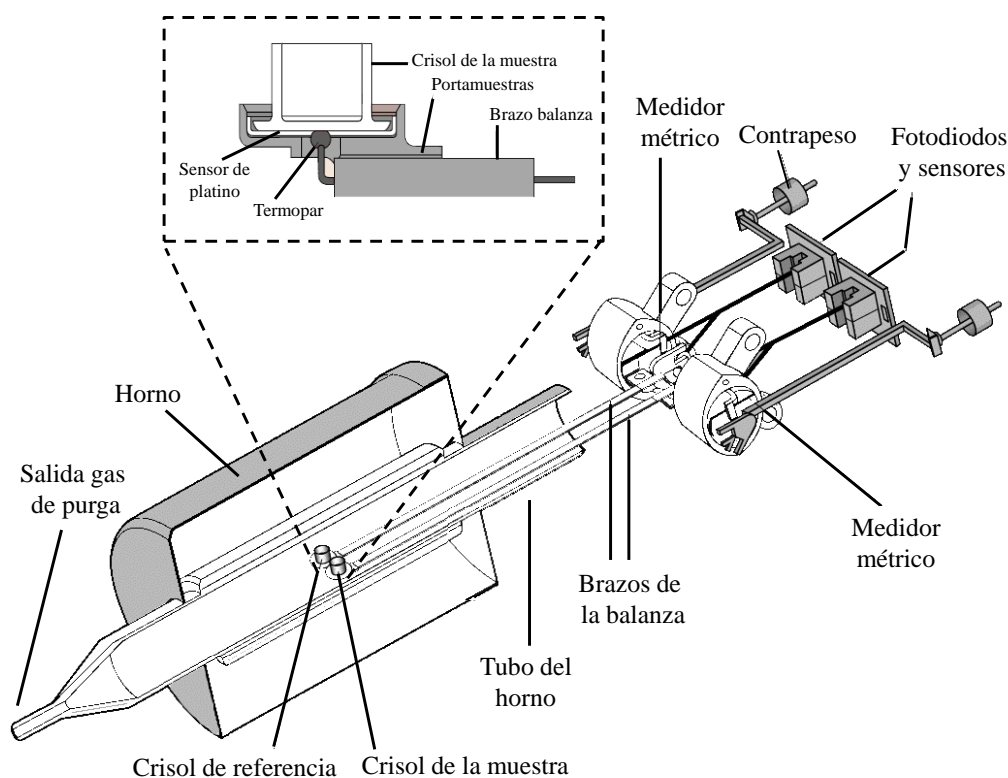


Figura 2.3. Esquema de la termobalanza.

2.4. ESPECTROSCOPIA FTIR DE SUPERFICIES

2.4.1. Consideraciones generales

La espectroscopia infrarroja de moléculas sonda es una técnica de gran utilidad para el estudio de la superficie, tanto interna como externa, de sólidos porosos como las zeolitas⁹⁷⁻¹⁰¹ y las redes metalo-orgánicas.^{21,98,102-105} Esta técnica se basa en la adsorción de moléculas sobre la superficie de un sólido y en el estudio de las modificaciones que, como consecuencia de la interacción adsorbato-adsorbente, se producen en los espectros de absorción IR tanto de la sonda molecular respecto a la molécula libre (en fase gaseosa o disuelta en un disolvente apolar), como de los centros activos del sólido. Como consecuencia de esta interacción las modificaciones más importantes en el espectro vibracional de la molécula adsorbida pueden ser: (i) variación del número de modos activos debido a un cambio de simetría, y (ii) cambios en el número de ondas, en la intensidad y en la anchura de las bandas de absorción IR características. Además, al

interaccionar la sonda molecular con el sólido en estudio, se suelen modificar las vibraciones de la red y de los grupos hidroxilo (en caso de existir) de la superficie del sólido. El estudio de estas modificaciones, tanto de las que ocurren en la sonda molecular como de las que tienen lugar en el adsorbente permite obtener información precisa acerca de la superficie del material. Así, a partir de los espectros de infrarrojo de moléculas adsorbidas, podemos obtener información sobre:

1. Acidez de Brønsted que viene dada por los grupos hidroxilo de superficie.
2. Acidez de Lewis, debida principalmente a los centros metálicos con insaturación coordinativa.
3. Poder de polarización de dichos centros metálicos.
4. Naturaleza (estados de oxidación) y entorno de los centros metálicos de la red.
5. Naturaleza de los ligandos orgánicos que forman la red y de los grupos funcionales que pueden presentar.

2.4.2. Sondas moleculares

La elección de una sonda molecular para espectroscopia IR se debe llevar a cabo de forma adecuada, dependiendo del sistema en estudio. En general, la molécula utilizada como sonda espectroscópica deberá presentar ciertas propiedades y satisfacer determinados requisitos entre los cuales podemos enumerar los siguientes:

1. Presentar una respuesta espectroscópica como consecuencia de su interacción con la superficie del sólido que se pueda detectar fácilmente. Esta respuesta debe ser capaz de discriminar entre centros activos de diferente naturaleza.
2. Los coeficientes de absorción molar de los modos de vibración característicos de la sonda deben ser elevados, para asegurar una sensibilidad óptima. Si además se pretenden realizar estudios cuantitativos, sus valores deben ser conocidos.
3. La molécula sonda debe ser sensible no sólo al centro activo, sino también a su entorno.

4. Los desplazamientos de los máximos de absorción IR producidos como consecuencia de la interacción de la sonda con la superficie del sólido deben ser medibles con suficiente precisión. Por tanto, estos desplazamientos deberán ser mayores que el ancho de banda intrínseco de los modos de vibración considerados.

5. La interacción de la molécula sonda con el sólido, a la temperatura y presión de trabajo, debe ser lo suficientemente débil como para evitar alteraciones químicas del material en estudio.

Las moléculas más comúnmente utilizadas como sondas espectroscópicas (CO, CO₂, N₂, H₂, CD₃CN, piridina, etc.) presentan una estructura relativamente simple y dan bandas en el infrarrojo fácilmente diferenciables de las debidas al sólido que se estudia. Con frecuencia, no obstante, resulta difícil encontrar una única molécula que cumpla satisfactoriamente los requisitos necesarios para caracterizar completamente un material, por lo que se suele recurrir al uso de dos o más sondas diferentes. Para llevar a cabo la caracterización de la superficie de las redes metalo-orgánicas descritas en este trabajo, se utilizó como sonda molecular el CO.

2.4.3. El CO como molécula sonda

El pequeño tamaño del monóxido de carbono (diámetro cinético de 0.376 nm), junto con otras características que se mencionarán a continuación, convierten a esta molécula en una buena sonda para el estudio de la superficie de las redes metalo-orgánicas. Por este motivo ha sido utilizada en la caracterización de éstos y otros sólidos.^{97,98,101-112}

El monóxido de carbono tiene un momento dipolar permanente ($\mu = 0.112$ D) que varía durante la vibración, lo que hace que el modo de tensión C–O sea activo en el IR. En la molécula libre, el número de ondas de la tensión fundamental C–O es 2143 cm⁻¹, y éste cambia poco cuando la molécula se fisisorbe. Sin embargo, la interacción con una superficie iónica, covalente o metálica suele ser más fuerte y localizada que una simple fisisorción, causando cambios importantes en la frecuencia de tensión del CO.

El CO es una base débil que se utiliza como sonda molecular para caracterizar centros ácidos, tanto de Brønsted como de Lewis, presentes en la superficie de sólidos

activos. Generalmente, la interacción con los centros ácidos de Lewis es más fuerte que con los de Brønsted, lo que permite con frecuencia detectar centros ácidos de Lewis mediante la adsorción de CO a temperatura ambiente; sin embargo, suele ser necesario bajar la temperatura (77 K) para que la molécula de CO quede inmovilizada sobre los centros ácidos de Brønsted.

La unión del CO a los centros ácidos superficiales se manifiesta en el espectro IR por la aparición en la zona de tensión C–O, de tantas bandas como familias de centros ácidos reconoce la molécula; en el caso de acidez de Brønsted debida a grupos hidroxilo, la zona de tensión O–H del sólido también se ve afectada. El CO interacciona a través del átomo de carbono con los centros ácidos del sólido formando aductos del tipo $\text{OH}\cdots\text{CO}$ con los centros ácidos de Brønsted y $\text{M}^{n+}\cdots\text{CO}$ con los centros ácidos de Lewis (cationes con insaturación coordinativa).¹¹³⁻¹¹⁵ Como consecuencia de estas interacciones se produce un aumento de la frecuencia de vibración con respecto a la molécula libre, debido principalmente a la polarización inducida en la molécula de CO por dichos centros. La magnitud de este desplazamiento hipsocrómico es una medida del poder de polarización del centro ácido: a mayor variación, mayor poder de polarización. El CO también puede interaccionar a través del oxígeno¹¹⁶⁻¹¹⁸ con los centros ácidos del sólido, formando aductos del tipo $\text{OH}\cdots\text{OC}$ y $\text{M}^{n+}\cdots\text{OC}$ con centros ácidos de Brønsted y de Lewis, respectivamente. En este caso, como consecuencia de la interacción, disminuye la frecuencia de vibración del monóxido de carbono respecto a la de la molécula libre; la magnitud del desplazamiento batocrómico es una medida del poder de polarización del centro.

2.4.4. Espectroscopía FTIR a temperatura variable

El método de espectroscopia IR de especies adsorbidas a temperatura variable, denominado VTIR (*Variable Temperature Infrared Spectroscopy*), constituye una buena herramienta para el estudio termodinámico de las interacciones entre sólidos y gases, permitiendo la obtención de forma precisa de los correspondientes valores tanto de la entalpía, ΔH^0 , como de la entropía, ΔS^0 , estándar de adsorción.¹¹⁹⁻¹²¹

El método VTIR se basa en el uso de la ecuación de van't Hoff que relaciona la constante de equilibrio de un proceso químico con la variación de entalpía y entropía. Dicha ecuación presenta la forma:

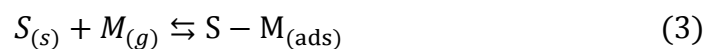
$$\left[\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (1)$$

Si suponemos que ΔH^0 y ΔS^0 son (aproximadamente) independientes de la temperatura, la ecuación anterior se puede integrar dando:

$$\ln K(T) = \left(\frac{-\Delta H^0}{RT} \right) + \left(\frac{\Delta S^0}{R} \right) \quad (2)$$

donde K es la constante de equilibrio a la temperatura T del proceso de adsorción gas-sólido, que se puede determinar a partir del conocimiento preciso de la intensidad de una banda de absorción IR característica (asumiendo que sea proporcional al recubrimiento de la especie adsorbida) y de la presión de equilibrio correspondiente (*vide infra*). Por este motivo, una condición necesaria para poder aplicar el método VTIR es que el proceso de adsorción conlleve la aparición de una banda de absorción IR característica de la molécula adsorbida, o un cambio específico de una banda de absorción IR del centro de adsorción.

Para un sólido con un único tipo de centro de superficie (S), el proceso de adsorción de una molécula (M) sobre dicho centro se puede describir mediante la ecuación:



En un sistema ideal, la actividad de los centros ocupados viene dada por el recubrimiento, θ , y la de los centros vacíos por $(1-\theta)$, mientras que la actividad de las moléculas en la fase gas viene dada por la correspondiente presión de equilibrio, p . Nótese que el valor de $\theta = 1$ corresponde al máximo recubrimiento. Suponiendo que el proceso de adsorción se pueda describir mediante el modelo de Langmuir se tiene:

$$\theta = \frac{N}{N_M} = \frac{K(T)p}{1 + K(T)p} \quad (4)$$

donde N representa el número de moles de gas adsorbido a la presión p , y N_M representa el número de moles de gas adsorbido cuando el recubrimiento es completo ($\theta = 1$).

Por otra parte, la ley de Lambert-Beer establece que la intensidad, A , de una banda de absorción IR característica es proporcional a la cantidad adsorbida:

$$A = b N \quad (5)$$

siendo b una constante de proporcionalidad. Consecuentemente, el recubrimiento total corresponde a la intensidad máxima, A_M , de la banda de absorción IR.

Asumiendo la validez de la ecuación de van't Hoff integrada y la validez de la ley de Lambert-Beer, y combinando las expresiones (2), (4) y (5), se obtiene la siguiente ecuación:

$$\theta = \frac{A}{A_M} = \frac{\exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^0}{RT}\right) p}{1 + \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^0}{RT}\right) p} \quad (6)$$

Esta ecuación describe la dependencia de la presión y la temperatura de la intensidad de la banda de absorción IR característica, en función de ΔH^0 , ΔS^0 , A_M .

A la hora de aplicar la ecuación (6) nos podemos encontrar distintas situaciones.

En el caso de que las medidas experimentales cubran un amplio intervalo de recubrimiento, se conozcan los valores de presión, pero no se conozca exactamente el valor de A_M sino sólo un valor aproximado, la ecuación se puede escribir de la siguiente manera:

$$\ln \left[\frac{A}{(A_M - A)p} \right] = \left(\frac{\Delta S^0}{R} \right) + \left(\frac{-\Delta H^0}{RT} \right) \quad (7)$$

que incluye A_M como un parámetro no lineal. Su valor se puede obtener por un procedimiento de iteración, que implica pequeños cambios sucesivos de A_M hasta encontrar el mejor ajuste de la regresión lineal en la representación de la ecuación (7): $\ln[A/(A_M-A)p]$ frente a $1/T$.

Experimentalmente, para poder utilizar este método, se necesita una celda IR que permita registrar los espectros de la muestra en un amplio intervalo de temperatura, mientras simultáneamente se mide la temperatura y la presión de equilibrio. Las medidas se hacen dosificando una cantidad determinada del adsorbato (que no se modifica durante todo el experimento) en el interior de la celda, donde se encuentra la muestra sólida (adsorbente). A continuación se cierra la celda y se registran los espectros IR a temperatura variable. Como toda la serie de espectros se registra con la celda cerrada, la presión aumenta al aumentar la temperatura, y este aumento de la presión contrarresta parcialmente la desorción que tiene lugar cuando sube la temperatura. De esta forma, se amplía el intervalo de temperaturas en el que se puede observar la adsorción, lo que constituye una ventaja a la hora de estudiar interacciones sólido-gas débiles.

2.4.5. Método experimental

Los espectros de infrarrojo de monóxido de carbono e hidrógeno presentados en esta Memoria se obtuvieron con un espectrofotómetro de transformada de Fourier Bruker IFS66 equipado con un detector DTGS, mientras que los espectros IR de dióxido de carbono se obtuvieron con un espectrofotómetro de transformada de Fourier Bruker Vertex 80v equipado con un criodetector MCT, trabajando en ambos casos a una resolución de 3 cm^{-1} . La transparencia en el IR de los materiales en estudio permitió trabajar en el modo de transmisión. El CO, el H₂ y el CO₂ (Air Products, 99.9%) se utilizaron sin ulterior purificación.

Para la obtención de los espectros de CO a baja temperatura (77 K) se utilizó una celda de cuarzo análoga a la descrita por Marchese y col.,¹²² con ventanas de cloruro sódico y un tubo central acabado en un portamuestras de cobre, que permite enfriar la muestra con nitrógeno líquido. La activación térmica (desgasificación) de las muestras, preparadas en forma de pastillas autosoportadas, se realizó en el interior de la celda acoplada a una línea de vacío (presión residual inferior a 10^{-4} Torr). Esta activación térmica permitió eliminar el disolvente y otros contaminantes atmosféricos que pudieran estar retenidos en la superficie de la muestra. Una vez finalizado el proceso de activación, la celda (cerrada) se transfirió a la cavidad de medida del espectrofotómetro y se procedió a la adquisición de los espectros infrarrojos, antes de dosificar (fondo), tras la adsorción del CO y después de desorciones sucesivas.

Para la obtención de los espectros de hidrógeno a temperatura variable se utilizó una celda de diseño especial^{123,124} que esquemáticamente se muestra en la *figura 2.4*. Esta celda permite la activación térmica de la muestra, y la dosificación y desgasificación controlada del adsorbato, y además permite también la adquisición de espectros infrarrojos, tanto a 77 K como a temperatura variable, a la vez que se mide la temperatura y la presión de equilibrio. Para ello, la celda está equipada con un termómetro de resistencia de platino (Tinsley) y un medidor de presión (MKS, Baratron). La precisión de las medidas de temperatura y presión es de $\pm 2 \text{ K}$ y $\pm 0.02 \text{ Torr}$, respectivamente. Para las medidas de infrarrojo las muestras se prepararon en forma de finas pastillas autosoportadas y se activaron a vacío dinámico (presión residual inferior a 10^{-4} Torr) en el interior de la celda. Una vez refrigerada la muestra con

nitrógeno líquido, se dosificó el hidrógeno, se cerró la celda y se registraron los espectros IR a 77 K y a temperaturas crecientes.

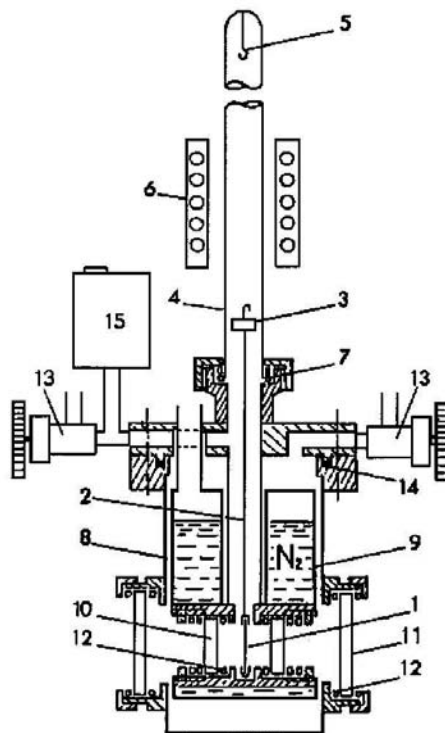


Figura 2.4. Esquema de la celda de diseño especial utilizada en la adquisición de los espectros IR de hidrógeno a temperatura variable: 1. Muestra en forma de pastilla autosoportada; 2. Portamuestras; 3. Pieza magnética; 4. Tubo de cuarzo; 5. Gancho para fijar la pastilla durante la activación; 6. Horno; 7. Anillo de teflón; 8. Cuerpo de la celda; 9. Zona refrigerada; 10. Ventanas de BaF₂; 11. Ventanas de NaCl; 12. Anillo de indio; 13. Válvula; 14. Anillo de teflón; 15. Medidor de presión.

Los espectros de dióxido de carbono a temperatura variable se obtuvieron utilizando la celda comercial 2000-A-C AABSPEC, que esquemáticamente se muestra en la *figura 2.5*. Esta celda permite la adquisición de los espectros IR tanto a temperatura ambiente como a temperatura variable, al tiempo que simultáneamente se miden la temperatura y la presión de equilibrio; además permite también, al igual que la celda descrita anteriormente, la activación térmica de la muestra y la dosificación y desgasificación controlada de la sonda molecular. La celda dispone de un termopar tipo K conectado a un termómetro digital (TEMP, XS Instruments) y un medidor de presión (MKS, Baratron). La precisión de estas medidas es de ± 2 K y ± 0.02 Torr, respectivamente. Para las medidas de IR los materiales se prepararon en forma de

pastillas autosoportadas y se activaron a vacío dinámico (presión residual $< 10^{-4}$ Torr) dentro de la celda. Una vez que la muestra se encontraba a temperatura ambiente, se dosificó el dióxido de carbono, se cerró la celda y se registraron los espectros infrarrojos tanto a temperatura ambiente como a temperaturas progresivamente crecientes.

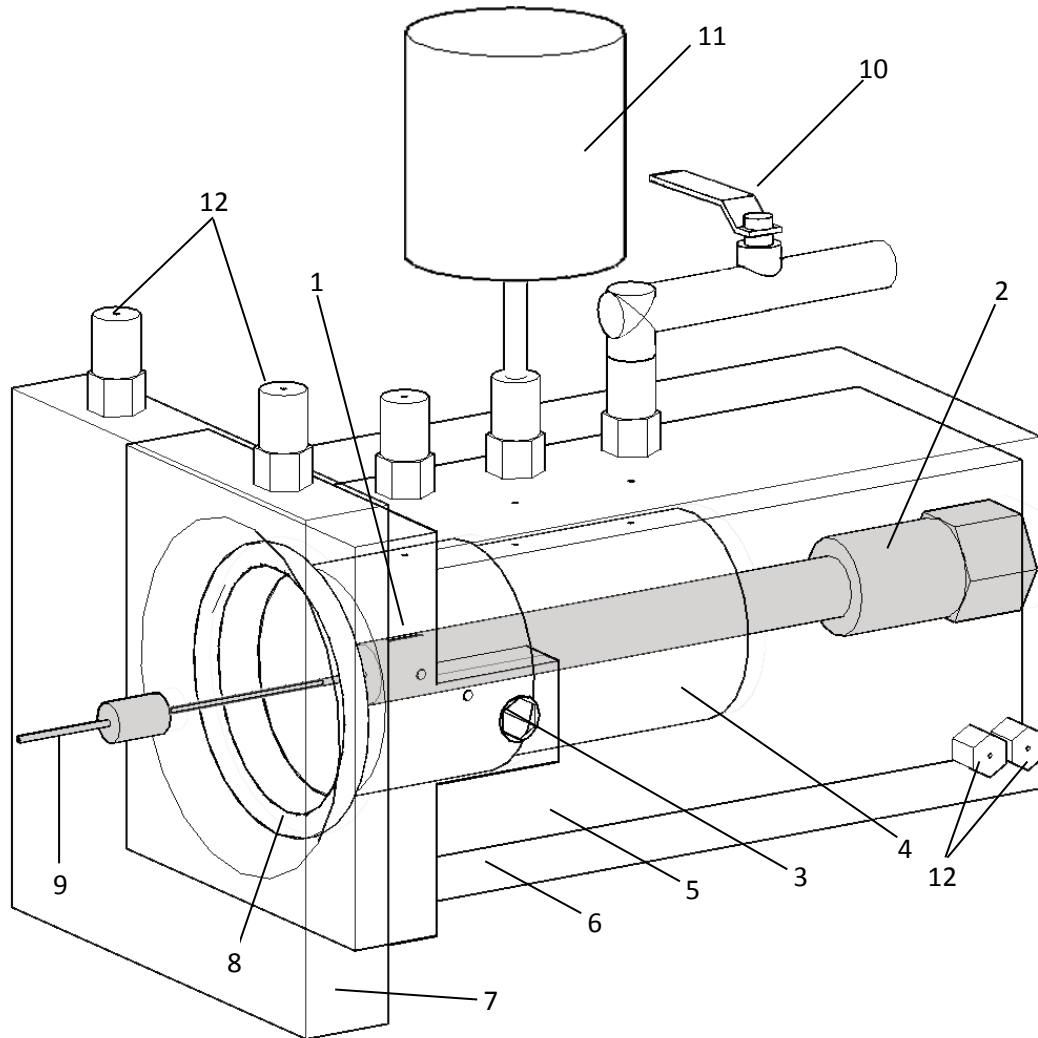
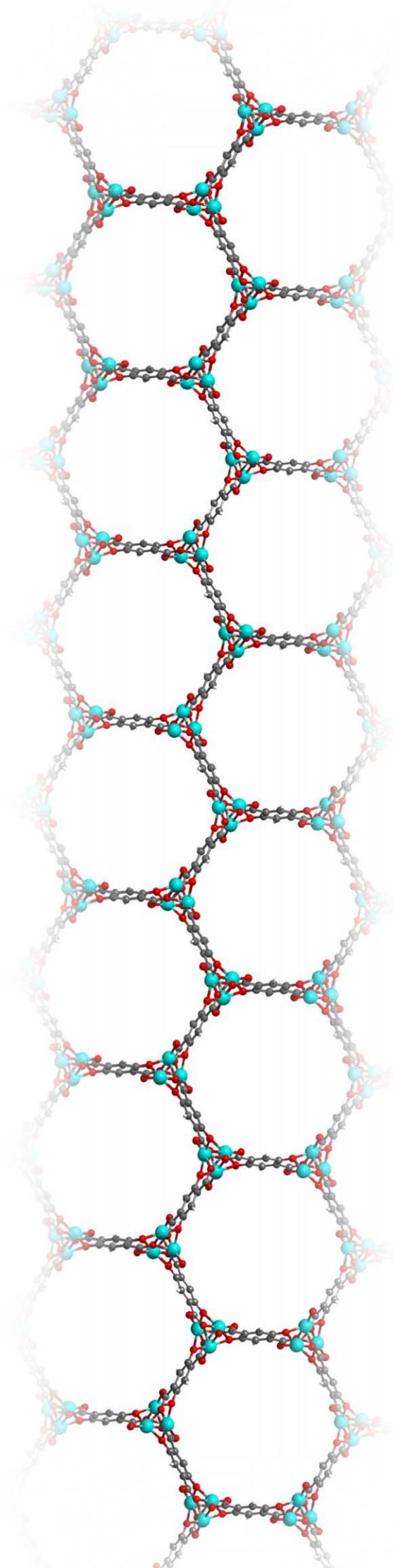


Figura 2.5. Esquema de la celda comercial 2000-A-C AABSPEC utilizada en la adquisición de los espectros IR de dióxido de carbono a temperatura variable: 1. Sobre de oro con muestra en forma de pastilla autosoportada; 2. Portamuestras con resistencia calefactora; 3. Ventanas de KBr; 4. Cerámico; 5. Cuerpo de la celda; 6. Carcasa exterior; 7. Tapa frontal; 8. Anillo de teflón; 9. Termopar; 10. Válvula; 11. Medidor de presión; 12. Entrada de tubos de refrigeración

*RESULTADOS
Y DISCUSIÓN*



3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

La síntesis de las redes metalo-orgánicas de las familias MOF-74, MIL-101 y MIL-100 se llevó a cabo mediante la adaptación de métodos descritos en la literatura.^{15,125-130}

Debido a la gran cantidad de factores de los que depende la síntesis de redes metalo-orgánicas, que afectan de manera decisiva a las características finales de la muestra obtenida, se llevó a cabo un estudio previo para optimizar las condiciones de síntesis. Para ello, a partir de los procedimientos descritos en la literatura, se fueron modificando sucesivamente diversos parámetros: tiempo de reacción, temperatura, volumen total de reacción y relación entre la concentración de metal y la concentración de ligando orgánico. Las condiciones de síntesis finalmente adoptadas, descritas en los siguientes apartados, han permitido obtener materiales con la adecuada pureza y cristalinidad y que, una vez activados a vacío, presentaron centros metálicos coordinativamente insaturados en sus redes, como se demostrará a partir de los estudios de espectroscopia IR realizados.

3.1.1. Mg-MOF-74

Para la síntesis de la red metalo-orgánica Mg-MOF-74 se siguió el siguiente procedimiento: se disolvieron 0.45 g (2.23 mmol) de ácido 2,5-dihidroxi-tereftálico (98%, Aldrich) en 30 ml de tetrahidrofurano (THF, 99.9%, Panreac) en un autoclave de 70 ml de capacidad. A esta disolución se añadieron 9 ml de una disolución de NaOH (97%, Fluka) 1M mientras se mantenía agitación magnética constante. A continuación se añadieron a la mezcla en agitación una disolución de 2.30 g (8.88 mmol) de nitrato de magnesio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, Fluka) en 9 ml de agua formándose un precipitado de color amarillo. El autoclave que contenía la mezcla de reacción se introdujo en una estufa a 110 °C durante 72 horas. Una vez transcurrido ese tiempo, el sólido de color amarillo obtenido se filtró, se lavó con tetrahidrofurano y se dejó secar en un desecador. Para facilitar la eliminación de los ligandos terminales del sólido, se llevó a cabo el intercambio de dichos ligandos por moléculas de metanol, sumergiendo la muestra en 20 ml de metanol (99.9%, Scharlau) durante 5 días, reemplazando el

metanol cada día. Transcurrido los 5 días, se filtró el sólido y se dejó secar a temperatura ambiente.

3.1.2. Co-MOF-74

El procedimiento de síntesis para la preparación de la muestra Co-MOF-74 fue el siguiente: se disolvieron 0.12 g (0.59 mmol) de ácido 2,5-dihidroxi-tereftálico en una mezcla de 48 ml compuesta por dimetilformamida (DMF, 98%, Fluka), etanol (96%, Scharlau), y agua con relación 1:1:1 (en volumen). A esta disolución se añadieron con agitación constante 0.57 g (1.92 mmol) de nitrato de cobalto (II) hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%, Sigma-Aldrich). La disolución obtenida se trasvasó a un autoclave de 120 ml de capacidad que se introdujo en una estufa a 100 °C durante 26 horas. Una vez transcurrido ese tiempo, el sólido de color rojo obtenido se filtró, se lavó con metanol y se dejó secar en un desecador. Al igual que en la muestra anterior, se llevó a cabo el intercambio de los ligandos terminales por moléculas de metanol, siguiendo el mismo procedimiento.

3.1.3. MIL-101(Cr)

La síntesis de la muestra MIL-101(Cr) se llevó a cabo mediante la adición, con agitación constante, de 1.64 g (9.77 mmol) de ácido tereftálico (99%, Fluka) a una disolución de 4.00 g (9.90 mmol) de nitrato de cromo (III) nonahidratado ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99%, Acros Organics) en 48 ml de agua destilada en un autoclave de 70 ml de capacidad. A la mezcla obtenida se le añadieron 0.5 ml de ácido fluorhídrico (HF, 40%, Sigma-Aldrich) gota a gota. Tras agitar la disolución resultante durante 15 minutos se introdujo el autoclave en una estufa a 220 °C durante 8 horas. Una vez transcurrido ese tiempo, se obtuvo un sólido de color verde que se filtró, se lavó con DMF y se dejó secar en una estufa a 150 °C durante toda una noche. Para eliminar el posible exceso de ligando orgánico sin reaccionar se introdujo el sólido obtenido en un autoclave con etanol a 100 °C durante 20 horas. Transcurrido este tiempo, el sólido se filtró, se lavó con etanol y se dejó secar en un desecador.

3.1.4. MIL-100(Cr)

La muestra MIL-100(Cr) se preparó mezclando 0.5 g (4.95 mmol) de óxido de cromo (VI) (CrO_3 , 99%, Sigma-Aldrich) y 1.05 g (4.75 mmol) de ácido trimésico (95%, Aldrich) en 24 ml de agua destilada. A continuación, se añadió gota a gota 1 ml de una disolución 5M de ácido fluorhídrico y, tras 5 minutos de agitación, se trasvasó la mezcla obtenida a un autoclave de 45 ml de capacidad que se introdujo en una estufa a 220 °C durante 4 días. Una vez transcurrido ese tiempo, se filtró el sólido resultante, se lavó con agua destilada y acetona (99.5%, Scharlau) y se dejó secar a temperatura ambiente.

3.1.5. MIL-100(Sc)

Para la síntesis de la red metalo-orgánica MIL-100(Sc) se siguió el siguiente procedimiento: se disolvieron 0.41 g (1.76 mmol) de nitrato de escandio hidratado ($\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 99.9%, Aldrich) en 30 ml de DMF en un autoclave de 45 ml de capacidad. A esta disolución se añadieron 0.17 g (0.77 mmol) de ácido trimésico con agitación magnética constante que se mantuvo durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo, el autoclave que contenía la mezcla de reacción se introdujo en una estufa a 150 °C durante 36 horas. Después de dejar enfriar el autoclave a temperatura ambiente, el sólido blanco obtenido se filtró, se lavó con DMF y se dejó secar. Para eliminar las moléculas de DMF del interior de los poros de la muestra, se introdujo la misma en un autoclave con etanol a 100 °C durante 16 horas. Una vez finalizado este proceso, el sólido se filtró, se lavó con etanol y se dejó secar en un desecador.

3.1.6. MIL-100(V)

La muestra MIL-100(V) se preparó mezclando 1.26 g (7.75 mmol) de cloruro de vanadio (III) (VCl_3 , 97%, Aldrich) y 1.18 g (3.88 mmol) de 1,3,5-bencenotricarboxilato de trietilo (97%, Aldrich) en 10 ml de agua destilada. La mezcla resultante se trasvasó a un autoclave de 45 ml de capacidad que se introdujo en una estufa a 220 °C durante 72 horas. El sólido obtenido se filtró y se lavó con etanol caliente para eliminar el exceso de ligando orgánico que pudiera no haber reaccionado. Una vez lavado con etanol, el sólido se lavó con agua destilada y se dejó secar en una estufa a 100 °C.

3.2. CARACTERIZACIÓN CRISTALOGRÁFICA

El análisis cristalográfico se llevó a cabo, una vez molidas las muestras, mediante difracción de rayos X (técnica del polvo microcristalino). Se usó para este fin un difractómetro Siemens D5000 operando en las condiciones descritas en la sección 2.1.

Las *figuras 3.1.a* y *3.1.b* muestran los difractogramas de las muestras Mg-MOF-74 y Co-MOF-74, respectivamente. En ambos casos los difractogramas resultaron ser los correspondientes a una estructura del tipo MOF-74.^{127,128} Los picos estrechos e intensos y la elevada relación señal/fondo son indicativos de materiales con una elevada cristalinidad.

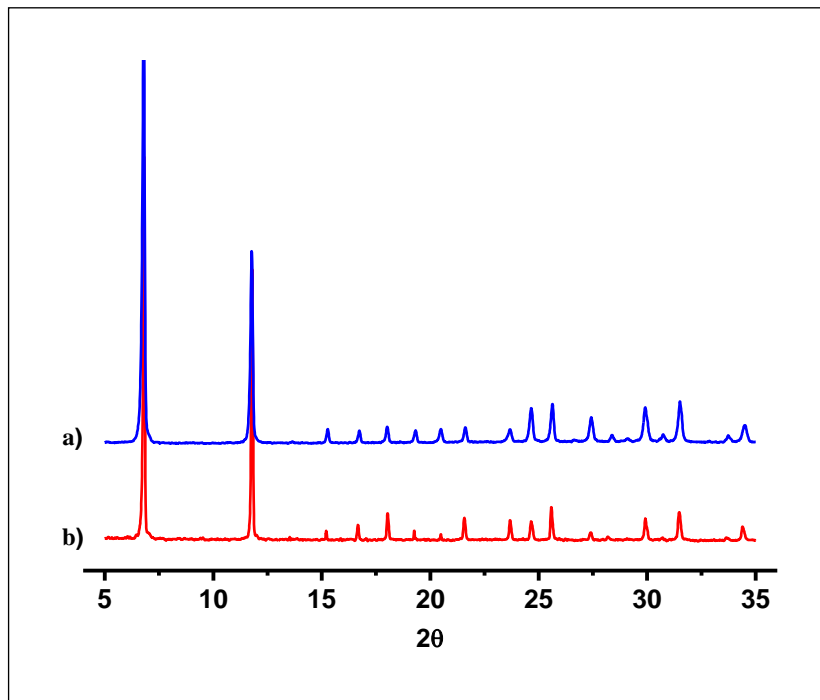


Figura 3.1. Difractogramas de rayos X (radiación $\text{CuK}\alpha$) de las muestras a) Mg-MOF-74 y b) Co-MOF-74.

El difractograma correspondiente a la muestra MIL-101(Cr) se presenta en la *figura 3.2*. Por comparación con los difractogramas disponibles en la bibliografía,¹²⁹ se

han podido asignar todos los máximos de difracción a una estructura tipo MIL-101, sin que se hayan podido detectar picos correspondientes a otras fases cristalinas.

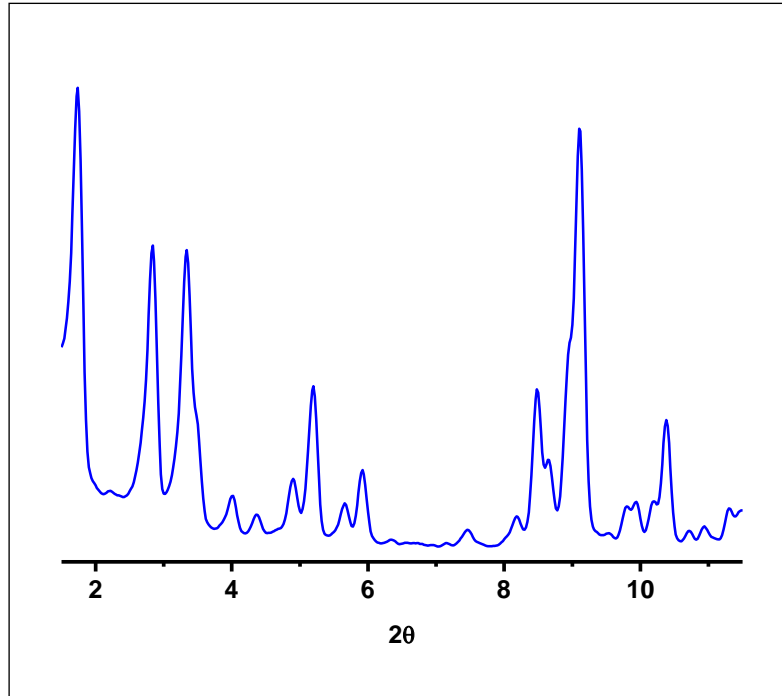


Figura 3.2. Difractograma de rayos X (radiación $\text{CuK}\alpha$) de la muestra MIL-101(Cr).

La *figura 3.3* muestra los difractogramas de las redes metalo-orgánicas MIL-100(Cr) (a), MIL-100(Sc) (b) y MIL-100(V) (c). En todos los casos, los difractogramas obtenidos presentaron únicamente los picos correspondientes a la estructura tipo MIL-100.¹³⁰ La buena resolución de los máximos de difracción, tanto en el caso de las muestras con estructura tipo MIL-100 como en el caso de la muestra MIL-101(Cr), es indicativa de la alta cristalinidad de los sólidos preparados.

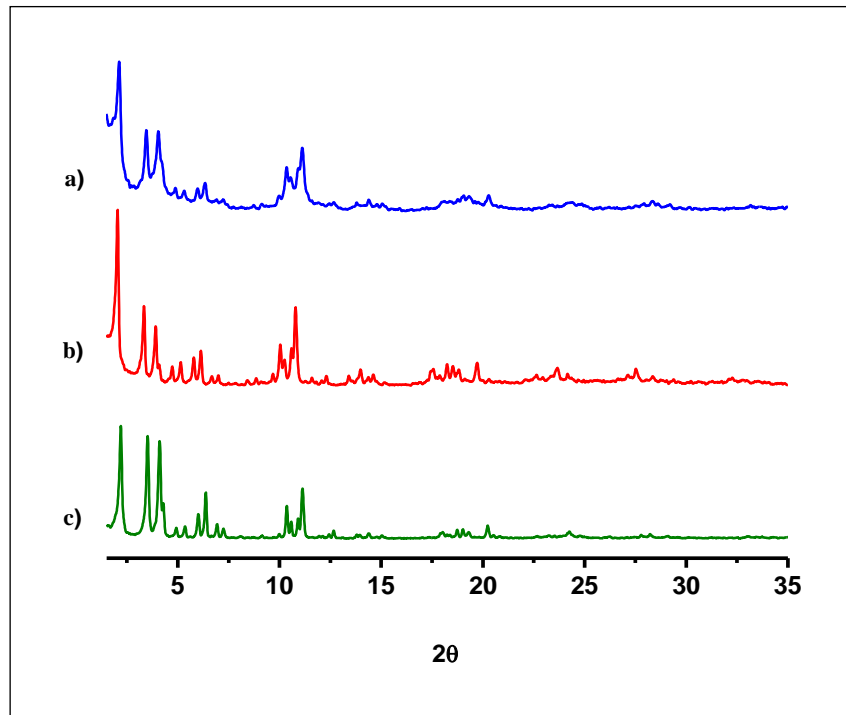


Figura 3.3. Difractogramas de rayos X (radiación $\text{CuK}\alpha$) de las muestras a) MIL-100(Cr), b) MIL-100(Sc) y c) MIL-100(V).

3.3. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

La morfología de las muestras sintetizadas se examinó mediante microscopía electrónica de barrido. Se utilizó para ello un instrumento Hitachi S-350, habiendo sido las condiciones de trabajo las descritas en la sección 2.2.

En las *figuras 3.4 y 3.5* se presentan las micrografías electrónicas de barrido correspondientes a las muestras Mg-MOF-74 y Co-MOF-74, respectivamente.

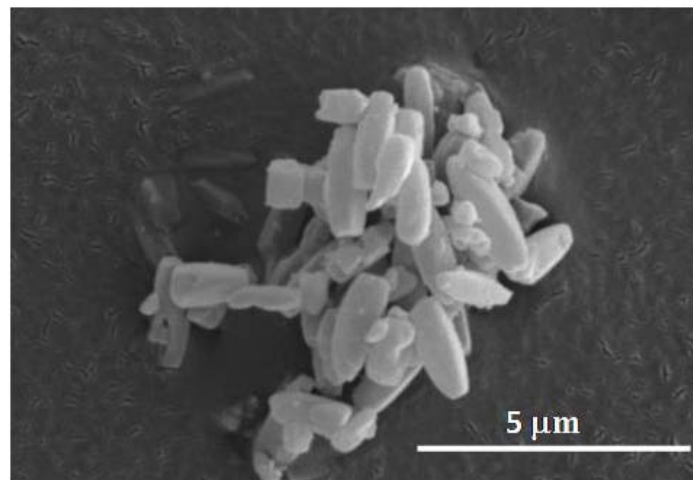


Figura 3.4. Micrografía electrónica de la muestra Mg-MOF-74.

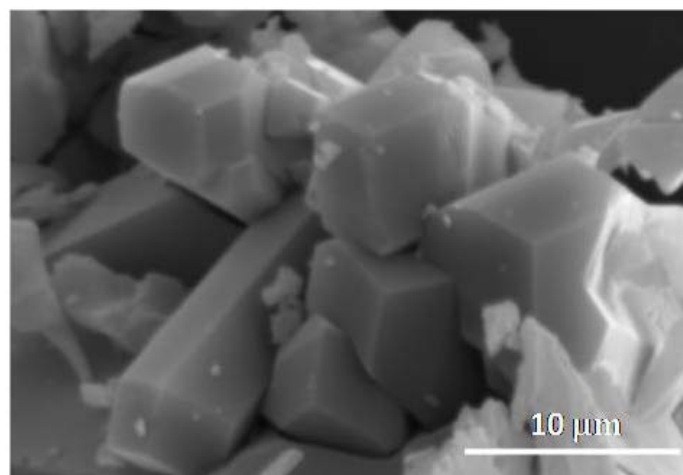


Figura 3.5. Micrografía electrónica de la muestra Co-MOF-74.

Se puede observar que, aunque los sólidos pertenecen a la misma familia de redes metalo-orgánicas, presentan diferente morfología. La muestra Mg-MOF-74 está formada por agregados de partículas planas de unos 2.00 μm de longitud. La muestra Co-MOF-74 está formada, en cambio, por agregados de cristales prismáticos de unos 5.60 μm de longitud.

La micrografía electrónica correspondiente a la muestra MIL-101(Cr) se presenta en la *figura 3.6* mientras que en las *figuras 3.7, 3.8 y 3.9* se recogen las micrografías electrónicas correspondientes a las muestras MIL-100(Cr), MIL-100(Sc) y MIL-100(V), respectivamente.

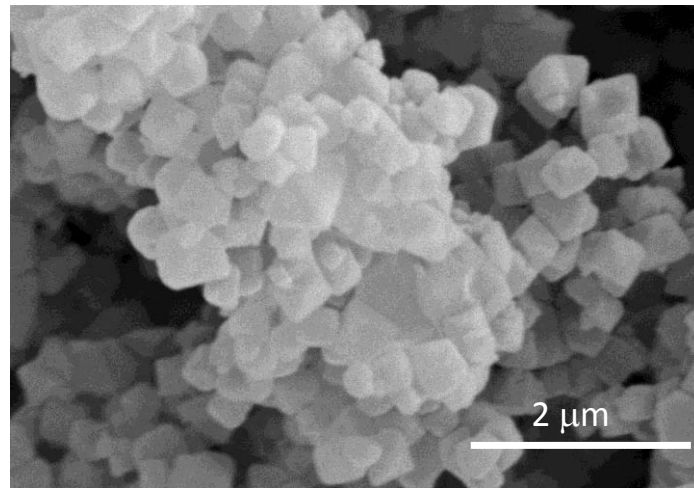


Figura 3.6. Micrografía electrónica de la muestra MIL-101(Cr).

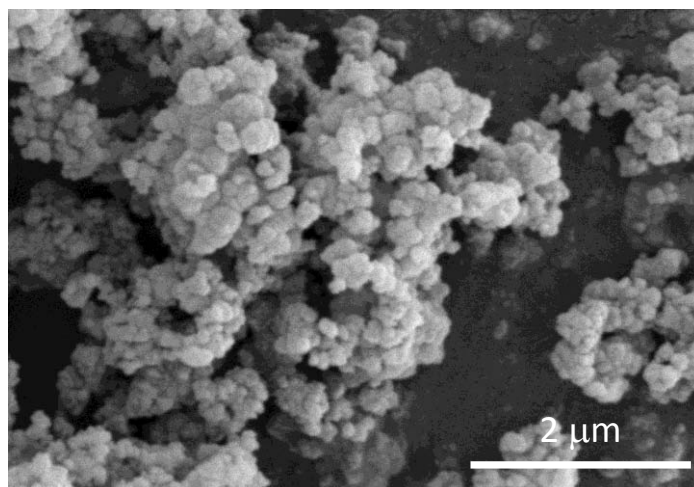


Figura 3.7. Micrografía electrónica de la muestra MIL-100(Cr).

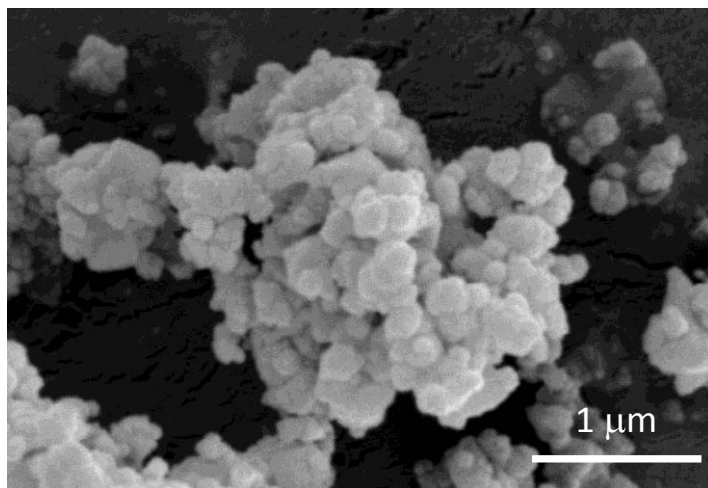


Figura 3.8. Micrografía electrónica de la muestra MIL-100(Sc).

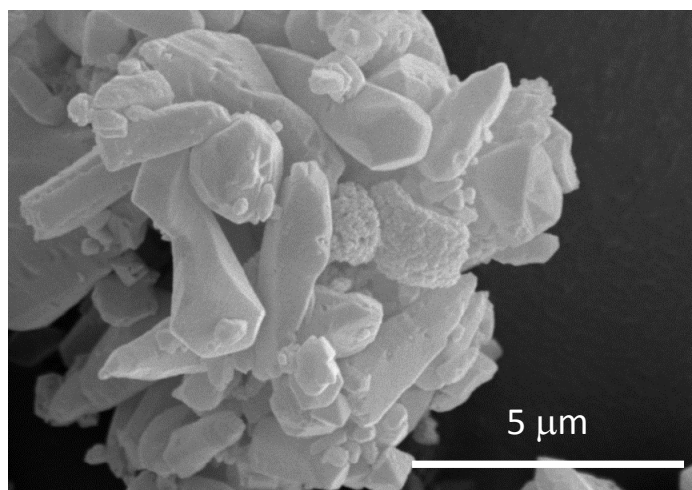


Figura 3.9. Micrografía electrónica de la muestra MIL-100(V).

Se puede observar que la muestra MIL-101(Cr) está formada por agregados de partículas (predominantemente cúbicas) de unos 0.40 μm de longitud. En el caso de los materiales preparados pertenecientes a la familia MIL-100, las muestras MIL-100(Cr) y MIL-100(Sc) presentan morfología similar. Los sólidos están formados en ambos casos por agregados de partículas irregulares de aproximadamente unos 0.15 μm de longitud. En cambio, la muestra MIL-100(V), a pesar de pertenecer a la misma familia de redes metalo-orgánicas y al igual que ocurría en el caso de las redes tipo MOF-74, presenta una morfología distinta, estando formada por agregados de cristales alargados de unos 3.10 μm de longitud.

3.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

A fin de estudiar la estabilidad térmica de las redes metalo-orgánicas preparadas y determinar la temperatura aproximada a la que se eliminan las moléculas de disolvente coordinadas a los centros metálicos presentes en las mismas, se llevó a cabo su análisis termogravimétrico. Se usó para ello un instrumento TA Instruments – SDT 2960, operando en las condiciones de trabajo descritas en la sección 2.3.

La *figura 3.10* recoge los termogramas de las muestras Mg-MOF-74 (a) y Co-MOF-74 (b). En ambos termogramas se puede observar una primera pérdida de peso que termina a unos 110 °C, debida a la pérdida de las moléculas de disolvente presentes en los poros del material, a la que sigue un ligero descenso de masa correspondiente a la eliminación de las moléculas de disolvente coordinadas a los centros metálicos presentes en la red de ambos materiales. La pérdida de masa final, que se inicia a unos 300 °C en el caso de la muestra Co-MOF-74 y a unos 330 °C en el caso de la muestra Mg-MOF-74, se debe a la descomposición térmica de los materiales.

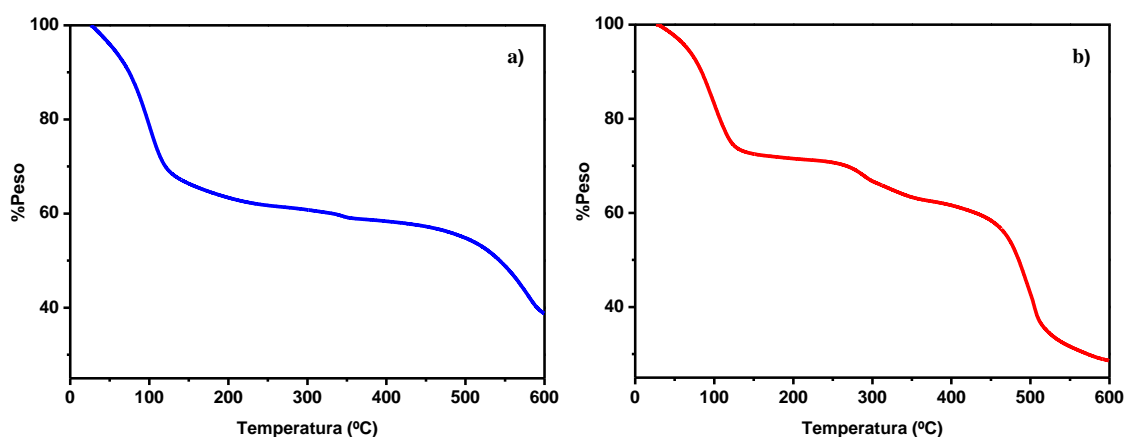


Figura 3.10. Termogramas de las muestras a) Mg-MOF-74 y b) Co-MOF-74.

En el termograma de la muestra MIL-101(Cr), que se presenta en la *figura 3.11*, se puede apreciar que el material es estable hasta unos 350 °C. Antes de alcanzar esta temperatura se observan dos pérdidas de peso diferentes: una pérdida inicial importante en el intervalo de temperatura entre los 25 y los 75 °C, correspondiente a la eliminación de las moléculas de disolvente fisisorbidas en los poros del material, y otra continua

pero de menor proporción entre los 100 y los 300 °C, debido a la pérdida de las moléculas de disolvente coordinadas a los átomos de cromo.

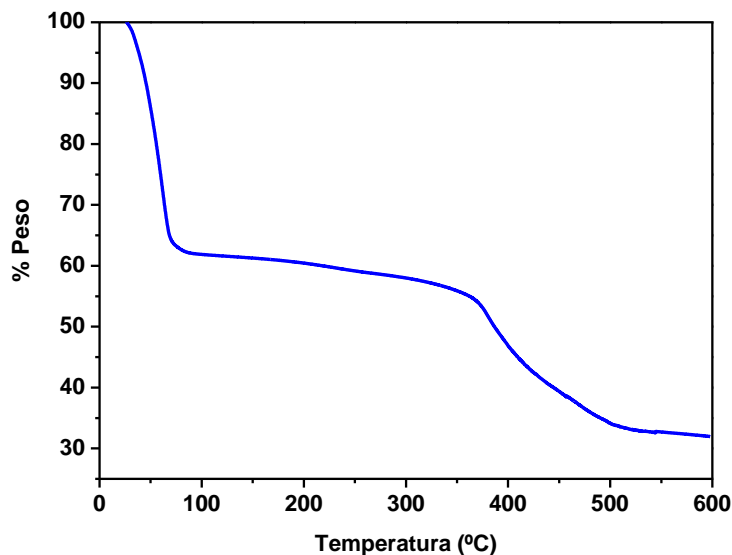


Figura 3.11. Termograma de la muestra MIL-101(Cr).

La *figura 3.12* recoge los termogramas de las muestras MIL-100(Cr) (a), MIL-100(Sc) (b) y MIL-100(V) (c). Los tres presentan una primera pérdida de masa que termina a temperatura inferior a los 100 °C debida, como en los casos anteriores, a la pérdida de las moléculas de disolvente fisisorbidas en el interior del sistema poroso de los materiales en estudio. El continuo y ligero descenso de masa que muestran a continuación los termogramas hasta aproximadamente los 300 °C se debe a la eliminación de las moléculas de disolvente coordinadas a los diferentes centros metálicos presentes en las correspondientes redes metalo-orgánicas. Finalmente, la pérdida que se observa en todos los casos a partir aproximadamente de 340 °C es debida a la descomposición de los ligandos orgánicos y por consiguiente de la estructura de los materiales estudiados.

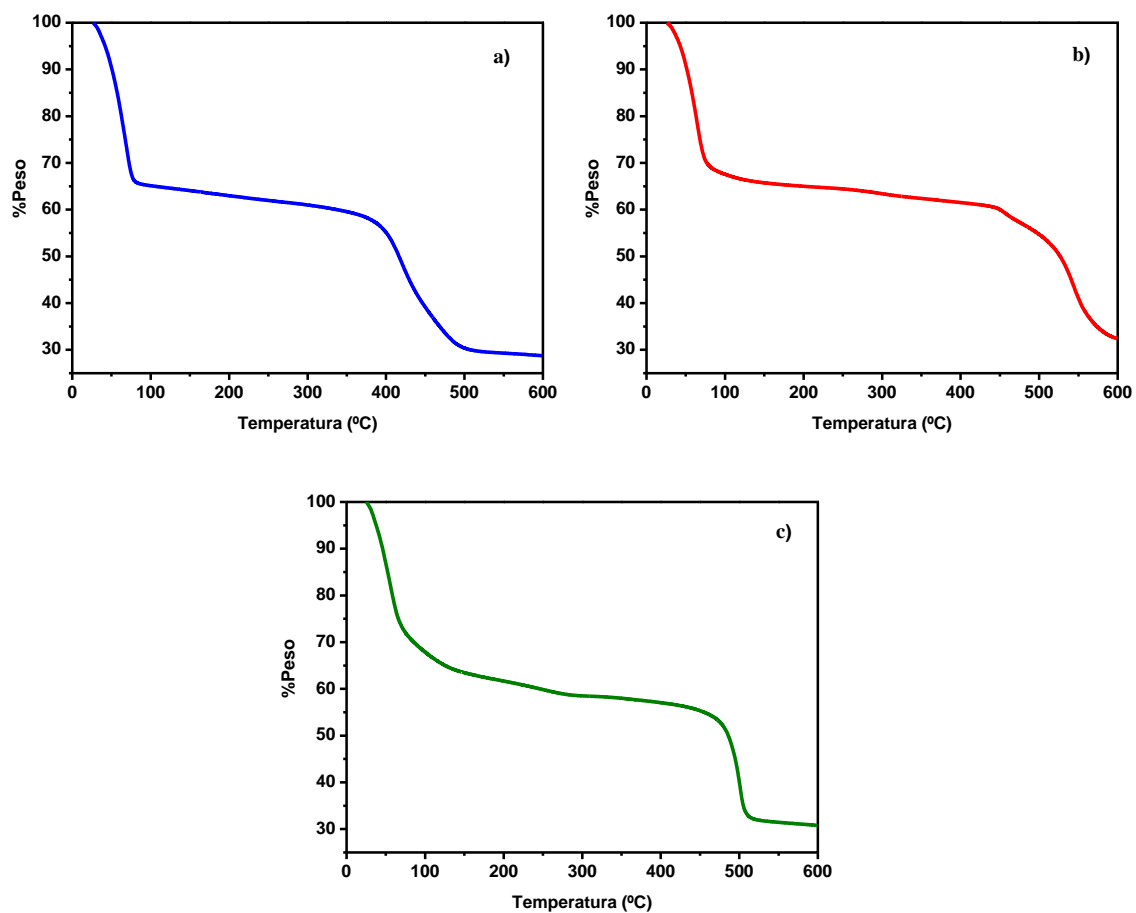


Figura 3.12. Termogramas de las muestras a) MIL-100(Cr), b) MIL-100(Sc) y c) MIL-100(V).

A partir de los termogramas anteriores se estableció, para cada una de las muestras preparadas, una temperatura de activación que permitiera eliminar las moléculas de disolvente coordinadas a los centros metálicos presentes en las redes metalo-orgánicas sin producir la descomposición térmica de las mismas.

3.5. ESTUDIO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA FTIR DE CO ADSORBIDO

A fin de comprobar la insaturación coordinativa de los centros metálicos presentes en las muestras preparadas se hizo uso de la espectroscopia IR de CO adsorbido a 77 K. Para ello, las muestras se prepararon en forma de pastilla autosoportada y se activaron durante 6 horas a 473 K, en el caso de las muestras pertenecientes a la familia MOF-74, y a 553 K, en el caso de las pertenecientes a las familias MIL-101 y MIL-100, en el interior de la celda IR de cuarzo descrita en la sección 2.4.5 y siguiendo el procedimiento descrito en la misma sección. Esta activación térmica (desgasificación) permitió eliminar los ligandos terminales (moléculas de disolvente) de los centros metálicos, el agua y otros contaminantes atmosféricos que pudieran estar retenidos en la superficie de las muestras.

3.5.1. CO adsorbido en redes metalo-orgánicas tipo MOF-74

La *figura 3.13* muestra los espectros infrarrojo, en la zona de tensión C–O, correspondientes al monóxido de carbono adsorbido a 77 K sobre la muestra Mg-MOF-74. Estos espectros presentan dos bandas, una principal muy intensa, a 2178 cm^{-1} , única visible a bajas dosis de CO; y otra de menor intensidad, a 2203 cm^{-1} , que aparece al aumentar la dosis de CO.

La banda más intensa (2178 cm^{-1}) se asigna al modo de tensión C–O del monóxido de carbono que interacciona a través del átomo de carbono con cationes Mg^{2+} coordinativamente insaturados. Esta interacción con los centros catiónicos Mg^{2+} descoordinados produce, tal como se comentó en la sección 2.4.3, un desplazamiento hipsocrómico del modo de tensión C–O respecto al de la molécula libre (2143 cm^{-1}). Una banda similar ha sido observada por Valenzano y colaboradores¹⁰³ en un estudio de adsorción de monóxido de carbono sobre una red metalo-orgánica del tipo MOF-74 con cationes magnesio como centros metálicos coordinativamente insaturados. La asignación anterior viene corroborada por cálculos teóricos llevados a cabo por los mismos autores,¹⁰³ que han demostrado que el desplazamiento hipsocrómico de la frecuencia de tensión C–O (respecto a la de la molécula libre), debido a la interacción del monóxido de carbono con los cationes magnesio coordinativamente insaturados, es de $36\text{-}37\text{ cm}^{-1}$, un valor muy cercano al de 35 cm^{-1} obtenido en el presente trabajo. En

cuanto a la banda a 2203 cm^{-1} , se puede observar en la *figura 3.13* que disminuye rápidamente al disminuir la presión de CO. Este comportamiento, junto con su evolución paralela a la de la banda a 2178 cm^{-1} , permiten asignarla a un modo de combinación del modo de tensión C–O con modos de tensión Mg²⁺–C de los aductos Mg²⁺···C–O formados.^{131,132} Estas asignaciones están de acuerdo con las hechas por otros autores que estudiaron la adsorción de CO en otras redes metalo-orgánicas de la misma familia.¹⁰⁴

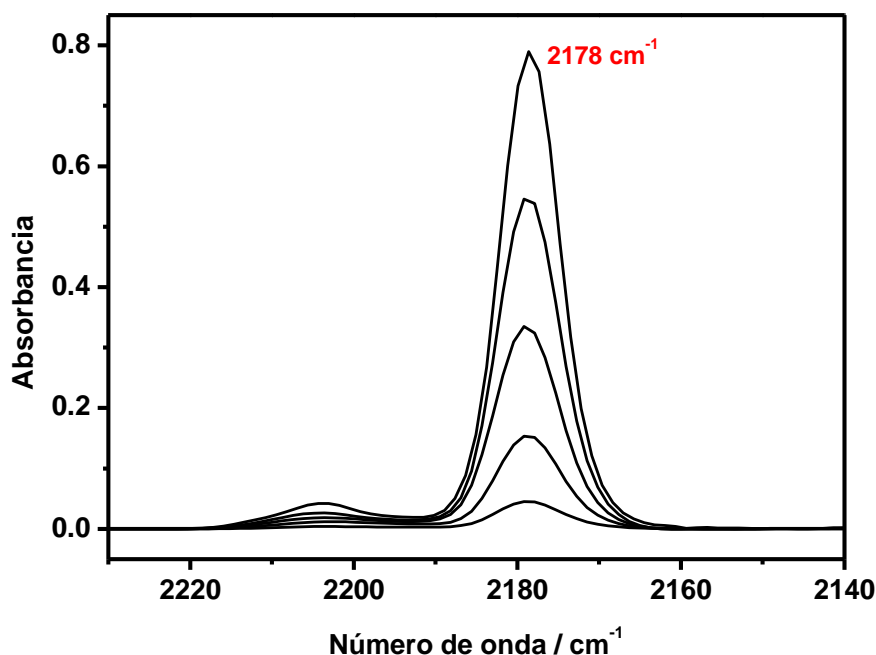


Figura 3.13. Espectros IR en la zona de tensión C–O correspondientes a CO adsorbido a 77 K y presión de equilibrio creciente en la muestra Mg-MOF-74.

La *figura 3.14* muestra los espectros IR, en la zona de tensión C–O, correspondientes al CO adsorbido a 77 K en la muestra Co-MOF-74. Estos espectros presentan una banda principal muy intensa a 2160 cm^{-1} que, de acuerdo con los resultados discutidos previamente para la red Mg-MOF-74 y con la bibliografía existente sobre monóxido de carbono adsorbido sobre otras redes metalo-orgánicas pertenecientes a la misma familia,¹³³ se ha asignado al modo de tensión C–O del CO que interacciona a través del átomo de carbono con los iones Co²⁺ coordinativamente

insaturados presentes en la red del material. El desplazamiento de la frecuencia de tensión C–O (con respecto a la molécula libre) observado en este caso es inferior al que se da en el caso de la interacción del monóxido de carbono con los cationes Mg^{2+} en el Mg-MOF-74. La polarización inducida en la molécula de CO, responsable del desplazamiento hipsocrómico observado en ambos casos, depende tanto del catión con el que interacciona como del entorno en el que dicho catión se encuentra. Dada la similitud de tamaño de los iones Co^{2+} y Mg^{2+} , estos cationes (aislados) deben tener poderes de polarización similares. Por tanto, la diferencia entre las frecuencias de tensión C–O observadas en este caso para los correspondientes aductos $\text{Mg}^{2+}\cdots\text{CO}$ y $\text{Co}^{2+}\cdots\text{CO}$ son probablemente debidas al diferente entorno de coordinación de ambos cationes y ponen así de manifiesto la importancia del papel que juega en el proceso de adsorción el entorno en el que se encuentra el catión.

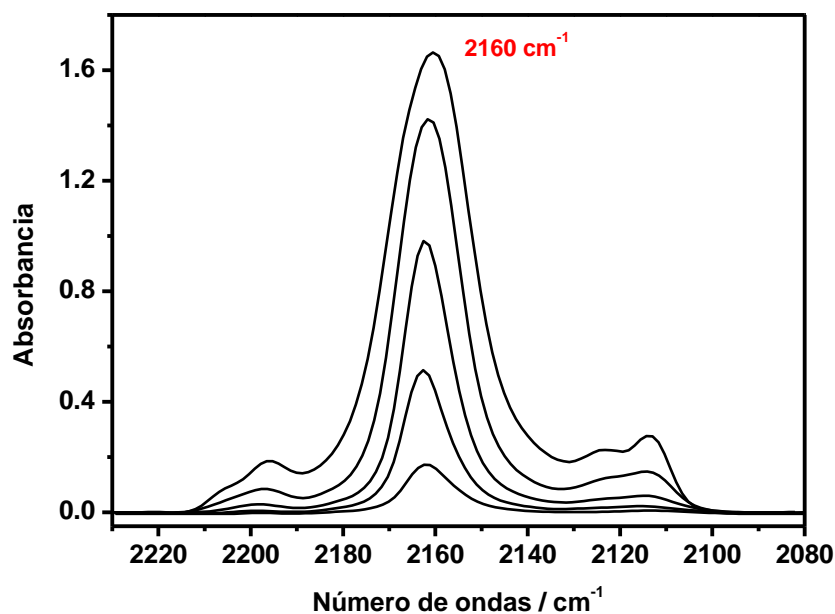


Figura 3.14. Espectros IR en la zona de tensión C–O correspondientes a CO adsorbido a 77 K y presión de equilibrio creciente en la muestra Co-MOF-74.

Como en el caso del Mg-MOF-74, la pequeña banda a 2196 cm^{-1} , que evoluciona paralelamente a la banda a 2160 cm^{-1} , se asigna a una combinación del

modo de tensión C–O con modos de tensión $\text{Co}^{2+}\text{--C}$ de los aductos $\text{Co}^{2+}\cdots\text{C--O}$ formados.^{131,132}

3.5.2. CO adsorbido en redes metalo-orgánicas tipo MIL-101

La *figura 3.15* muestra los espectros infrarrojo, en la zona de tensión C–O, correspondientes al monóxido de carbono adsorbido a 77 K sobre la muestra MIL-101(Cr). Estos espectros presentan una banda de absorción principal muy intensa centrada a 2195 cm^{-1} .

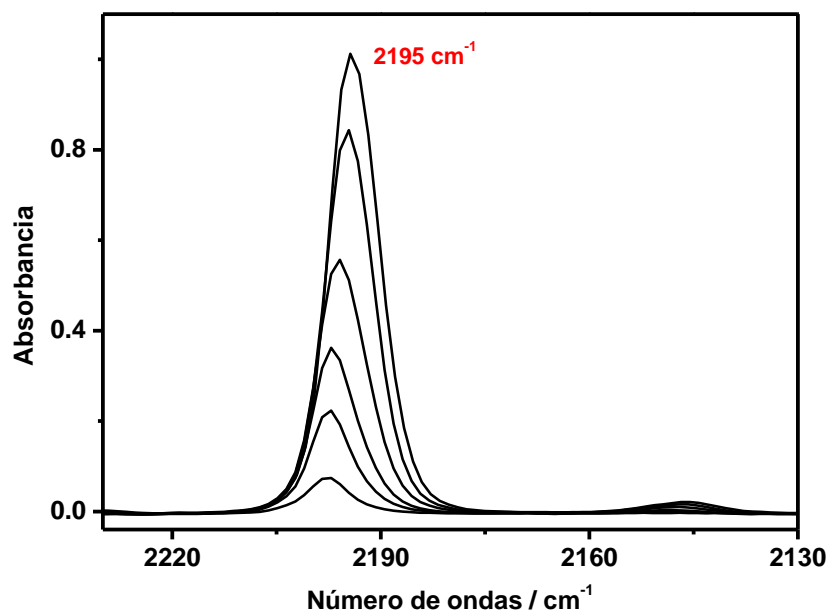


Figura 3.15. Espectros IR en la zona de tensión C–O correspondientes a CO adsorbido a 77 K y presión de equilibrio creciente en la muestra MIL-101(Cr).

La banda a 2195 cm^{-1} se asigna, de acuerdo con un estudio previo publicado por Llewellyn y colaboradores¹⁵ sobre la adsorción de CO sobre una red metalo-orgánica MIL-101(Cr), al modo de tensión C–O del monóxido de carbono que interacciona a través del átomo de carbono con cationes Cr^{3+} coordinativamente insaturados. Bandas similares han sido también observadas en estudios de adsorción de CO sobre óxidos de

romo y otras familias de redes metalo-orgánicas que presentan átomos de cromo coordinativamente insaturados,^{109,134} lo que corrobora la asignación realizada.

3.5.3. CO adsorbido en redes metalo-orgánicas tipo MIL-100

La *figura 3.16* muestra los espectros infrarrojo, en la zona de tensión C–O, correspondientes al monóxido de carbono adsorbido a 77 K sobre la muestra MIL-100(Cr). Los espectros muestran una banda de absorción principal en torno a 2204 cm⁻¹ de naturaleza compleja, y ligeramente asimétrica. Al aumentar la presión de equilibrio de CO se observa un desplazamiento batocrómico gradual de esta banda hasta alcanzar el valor de 2191 cm⁻¹ a las dosis más altas de monóxido de carbono.

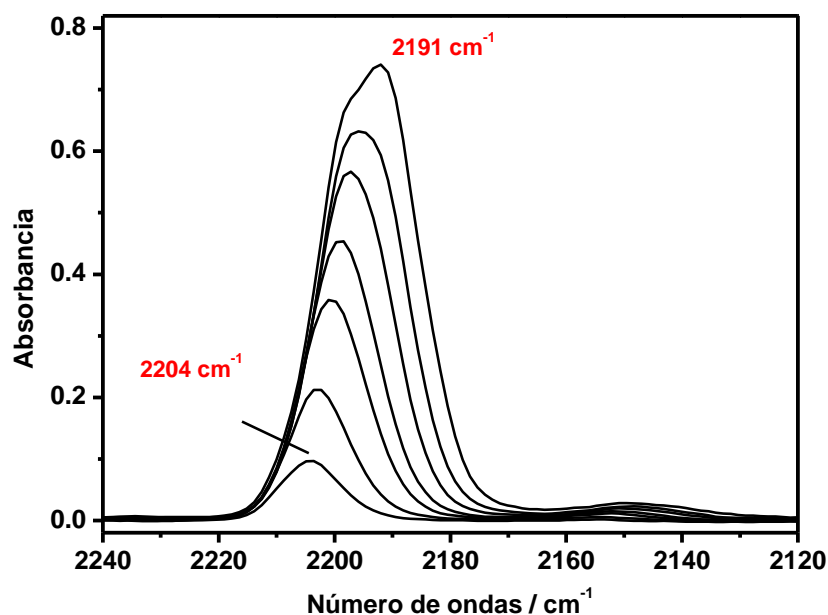


Figura 3.16. Espectros IR en la zona de tensión C–O correspondientes a CO adsorbido a 77 K y presión de equilibrio creciente en la muestra MIL-100(Cr).

De acuerdo con un estudio de espectroscopia IR publicado por otros autores¹⁰⁹ sobre la acidez de los centros metálicos presentes en una red metalo-orgánica tipo MIL-100 que contiene cationes cromo como centros metálicos coordinativamente

insaturados, la banda principal, a 2204 cm^{-1} , se asigna al modo de tensión C–O del monóxido de carbono que interacciona con los cationes cromo presentes en la muestra. La complejidad y asimetría de la banda sugieren que son varios complejos de CO adsorbido ($\text{Cr}^{3+}\cdots\text{CO}$) los que contribuyen al perfil resultante y la existencia, por tanto, de cationes Cr^{3+} en entornos distintos aunque no lo suficientemente diferentes para que los correspondientes aductos formados den lugar a picos resueltos en los espectros IR. Esta heterogeneidad de los centros metálicos puede ser debida a las distintas configuraciones que se pueden producir como resultado del número variable de átomos de fluor presentes en las unidades triméricas de la muestra MIL-100(Cr).¹⁰⁹ La asignación realizada está de acuerdo con estudios espectroscópicos previos de monóxido de carbono adsorbido sobre óxidos de cromo que muestran bandas similares en el mismo intervalo de frecuencias.¹³⁴

Las *figuras 3.17 y 3.18* muestran los espectros de infrarrojo, en la zona de tensión C–O, correspondientes al monóxido de carbono adsorbido a 77 K sobre los otros dos miembros de la familia MIL-100 preparados, las muestras MIL-100(V) y MIL-100(Sc), respectivamente. Como en el caso del MIL-100(Cr), ambos espectros presentan una banda de absorción IR principal centrada a 2188 cm^{-1} en el caso de la muestra MIL-100(V) y a 2182 cm^{-1} en el caso de la muestra MIL-100(Sc). Dichas bandas se han asignado, de acuerdo con los resultados discutidos previamente para la red MIL-100(Cr) y con la bibliografía existente sobre monóxido de carbono adsorbido sobre otras redes metalo-orgánicas pertenecientes a la misma familia,^{102,109,135} al modo de tensión C–O del monóxido de carbono que interacciona a través del átomo de carbono con los átomos de vanadio y escandio coordinativamente insaturados presentes en las redes MIL-100(V) y MIL-100(Sc), respectivamente. Bandas de carácter similar se han observado en estudios de adsorción de monóxido de carbono sobre óxidos de vanadio (III),¹³⁶ lo que corrobora la asignación realizada para la muestra MIL-100(V).

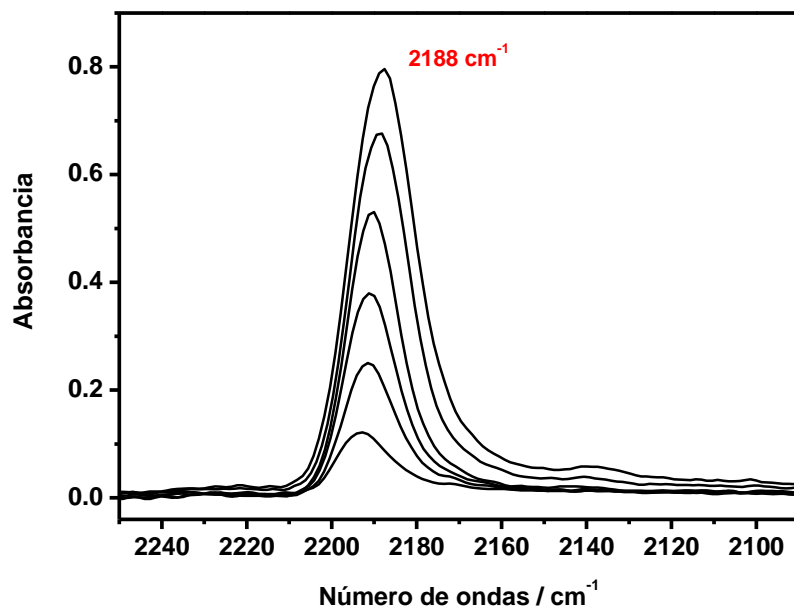


Figura 3.17. Espectros IR en la zona de tensión C–O correspondientes a CO adsorbido a 77 K y presión de equilibrio creciente en la muestra MIL-100(V).

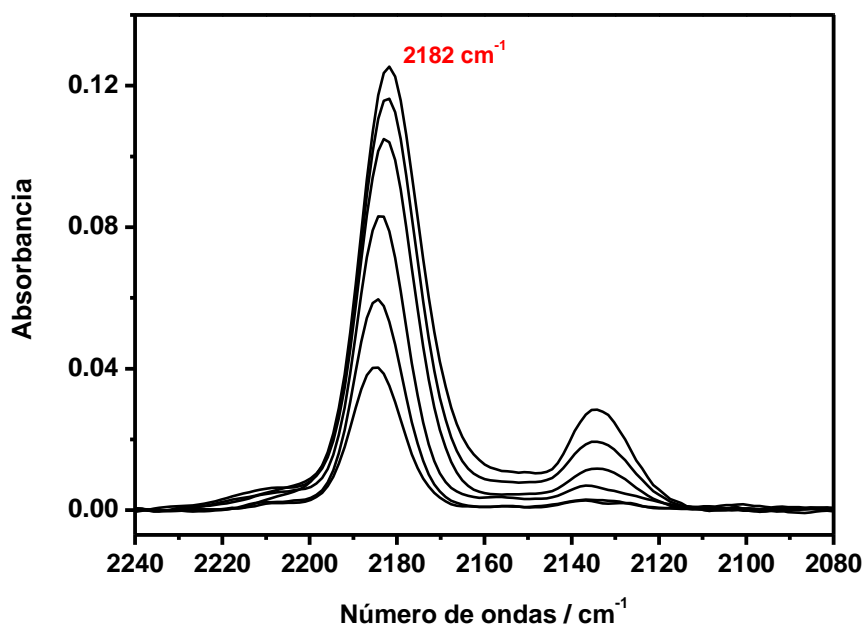


Figura 3.18. Espectros IR en la zona de tensión C–O correspondientes a CO adsorbido a 77 K y presión de equilibrio creciente en la muestra MIL-100(Sc).

El desplazamiento de la frecuencia de tensión C–O (con respecto a la molécula libre) observado en la muestra MIL-100(Sc) (39 cm^{-1}) es inferior al que se da en el caso de la interacción del monóxido de carbono con los cationes V^{3+} en el MIL-100(V) (45 cm^{-1}) y los cationes Cr^{3+} en la muestra MIL-100(Cr) (61 cm^{-1}). De hecho, las frecuencias de tensión C–O en las tres muestras varían en el mismo orden que la relación carga/radio de los cationes ($\text{Cr}^{3+} > \text{V}^{3+} > \text{Sc}^{3+}$) lo que vuelve a ser un reflejo del diferente poder de polarización de los cationes presentes en las redes metalo-orgánicas MIL-100 preparadas.

Si se comparan los espectros del CO adsorbido en la muestra MIL-100(Cr) con los de la adsorción de monóxido de carbono en la muestra MIL-101(Cr) discutidos en el apartado anterior, se puede observar que, en ambos casos, el desplazamiento del modo de tensión C–O del monóxido de carbono que interacciona a través del átomo de C con los átomos de cromo (con respecto al de la molécula libre) es similar, debido a la presencia del mismo tipo de catión en ambas muestras. Sin embargo, los espectros muestran pequeñas diferencias que son probablemente debidas al diferente entorno en el que se encuentran los cationes cromo en las redes MIL-100 y MIL-101 lo que demuestra nuevamente que, tal como se ha comentado anteriormente, la polarización inducida en la molécula de CO, responsable del desplazamiento hipsocrómico observado, no depende únicamente del catión involucrado en el proceso de adsorción sino que también se ve influenciada por el entorno de coordinación de dichos cationes.

Cabe destacar, finalmente, que la presencia en todos los espectros descritos de bandas relativamente intensas correspondientes al monóxido de carbono coordinado a los cationes que forman parte de cada una de las redes metalo-orgánicas de las familias MOF-74, MIL-101 y MIL-100 estudiadas pone de manifiesto la existencia en todas ellas de centros metálicos coordinativamente insaturados.

3.6. ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO Y TERMODINÁMICO DE LA ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO

3.6.1. Estudio espectroscópico

Una vez confirmada, mediante espectroscopía FTIR de adsorción de CO a 77 K, la presencia de cationes metálicos coordinativamente insaturados en las redes metalo-orgánicas pertenecientes a las familias MOF-74, MIL-100 y MIL-101 sintetizadas, se abordó el estudio de la adsorción de hidrógeno sobre estos materiales.

Para ello las muestras se prepararon en forma de pastilla autoportada y se activaron a vacío en la celda de temperatura variable (*figura 2.4*) descrita en la sección 2.4.5, siguiendo el procedimiento descrito en la misma sección y a la temperatura y durante el tiempo indicados en la *tabla 3.1* para cada una de ellas.

Tabla 3.1. Condiciones de activación de las muestras para la adsorción de hidrógeno

MOF	Tiempo y temperatura
Mg-MOF-74	18 h a 443 K
Co-MOF-74	18 h a 443 K
MIL-100(Cr)	10 h a 400 K + 5 h a 553 K
MIL-100(Sc)	6 h a 575 K
MIL-101(Cr)	10 h a 400 K + 5 h a 553 K

Una vez activada, la muestra fue enfriada a la temperatura del nitrógeno líquido y, tras registrar el espectro de fondo de la muestra, con el objetivo de obtener un valor aproximado de intensidad máxima se mandaron dosis sucesivas de gas hidrógeno hasta obtener la saturación de la señal.

Los espectros de máxima intensidad correspondientes a las muestras Mg-MOF-74 y Co-MOF-74 se presentan en las *figuras 3.19* y *3.20*, respectivamente. Ambos espectros presentan una única banda centrada a 4088 cm^{-1} en la red metalo-orgánica Mg-MOF-74 y a 4043 cm^{-1} en la Co-MOF-74.

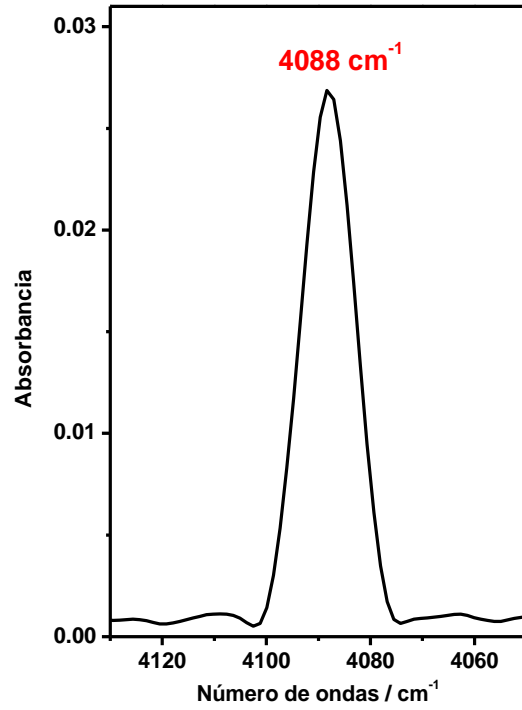


Figura 3.19. Espectro IR de hidrógeno adsorbido sobre la muestra Mg-MOF-74.

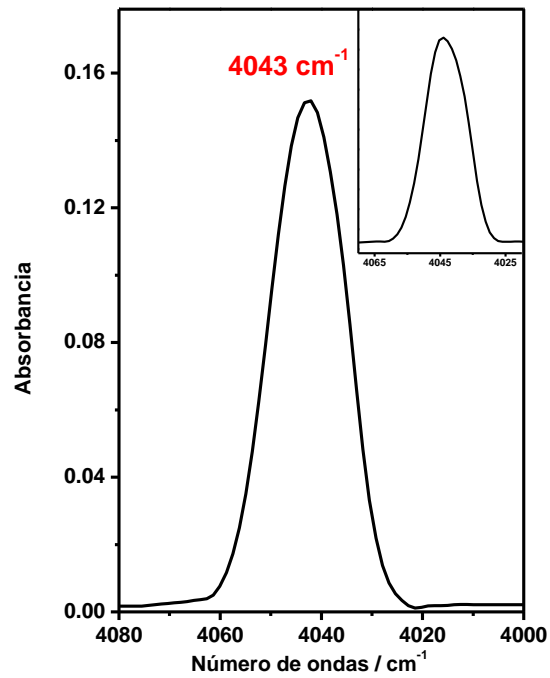


Figura 3.20. Espectro IR de hidrógeno adsorbido sobre la muestra Co-MOF-74. En el recuadro se muestra el mismo espectro a una menor dosis de hidrógeno.

El dihidrógeno, al ser una molécula homonuclear, no es activo en IR en su estado no perturbado. Sin embargo, en presencia de un campo eléctrico, E , presenta un momento dipolar inducido, αE (donde α es la polarizabilidad) que varía durante la vibración, convirtiendo en IR-activo el modo de tensión H–H. Esta interacción supone la polarización de la molécula de dihidrógeno (aparición de un momento dipolar inducido) y una disminución de la frecuencia de tensión H–H con respecto a la de la molécula libre (4163 cm^{-1}).^{21,98,137,138}

La banda a 4088 cm^{-1} que aparece en el espectro del hidrógeno adsorbido sobre la red metalo-orgánica Mg-MOF-74 se ha asignado, de acuerdo con los resultados previos del monóxido de carbono adsorbido sobre la misma muestra, al modo de tensión H–H del hidrógeno que interacciona con los iones magnesio coordinativamente insaturados presentes en la red. Si comparamos el desplazamiento batocrómico del modo de tensión H–H (con respecto al de la molécula libre) producido en este caso, -75 cm^{-1} , con el que se produce en zeolitas del tipo faujasitas intercambiadas con magnesio, -107 cm^{-1} en la zeolita Y¹³⁹ y -98 cm^{-1} en la zeolita X,¹⁴⁰ podemos observar que la magnitud del desplazamiento es muy inferior en el caso del Mg-MOF-74, lo que indica que dicho desplazamiento no solo depende de la naturaleza del catión presente sino también de su esfera de coordinación, un hecho conocido en el caso de zeolitas intercambiadas con cationes alcalinos.¹⁴¹⁻¹⁴⁴

Como en el caso de la muestra Mg-MOF-74 la banda intensa a 4043 cm^{-1} de la muestra Co-MOF-74 se asigna al modo de tensión H–H del hidrógeno adsorbido sobre los iones cobalto coordinativamente insaturados. Esta banda muestra un cierto grado de asimetría, observable sobre todo a bajas dosis de hidrógeno (recuadro de la *figura 3.20*), que probablemente sea debido a la proporción variable de *ortho*- y *para*-H₂. En las condiciones experimentales utilizadas, a veces pueden aparecer resueltas las bandas correspondientes a cada una de las formas,^{21,98} aunque no es lo más habitual.

El desplazamiento batocrómico del modo de tensión H–H con respecto a la molécula libre (-120 cm^{-1}) que se da en este caso es mayor que en la muestra con iones magnesio, lo que, como en el caso de la adsorción de CO, y dado la similar relación carga/radio de los iones Mg²⁺ y Co²⁺, se puede atribuir al diferente entorno de coordinación de ambos iones.

Las *figuras 3.21, 3.22 y 3.23* muestran los espectros de máxima intensidad correspondientes al hidrógeno adsorbido en las muestras MIL-100(Cr), MIL-100(Sc) y MIL-101(Cr). En los tres casos se observa una única banda, a 4050, 4082 y 4066 cm^{-1} , respectivamente, que, de acuerdo con los resultados previos obtenidos para la adsorción de monóxido de carbono sobre los mismos materiales, se ha asignado al modo de tensión H-H del hidrógeno que interacciona con los cationes coordinativamente insaturados presentes en la red de cada uno de los MOFs estudiados.

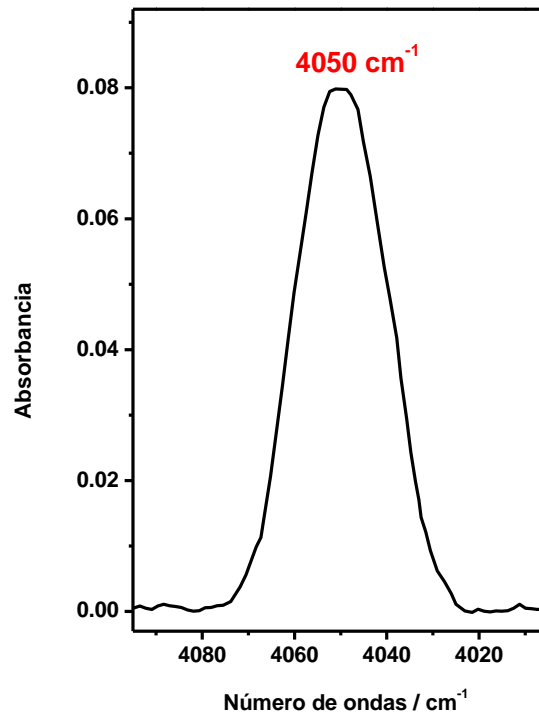


Figura 3.21. Espectro IR de hidrógeno adsorbido sobre la muestra MIL-100(Cr).

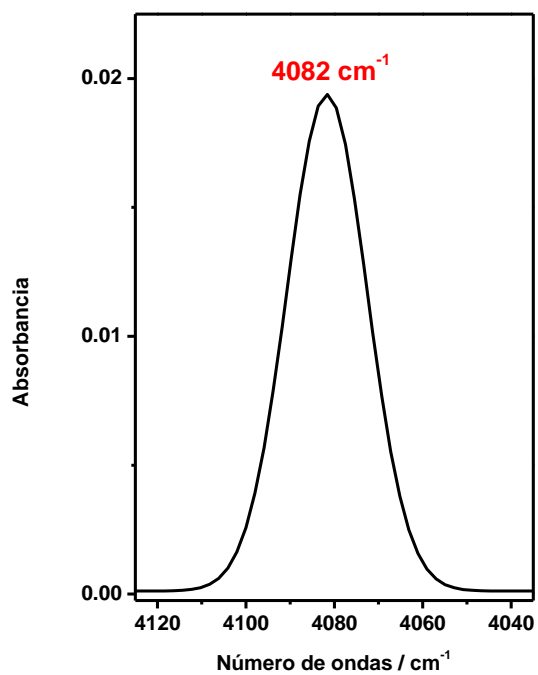


Figura 3.22. Espectro IR de hidrógeno adsorbido sobre la muestra MIL-100(Sc).

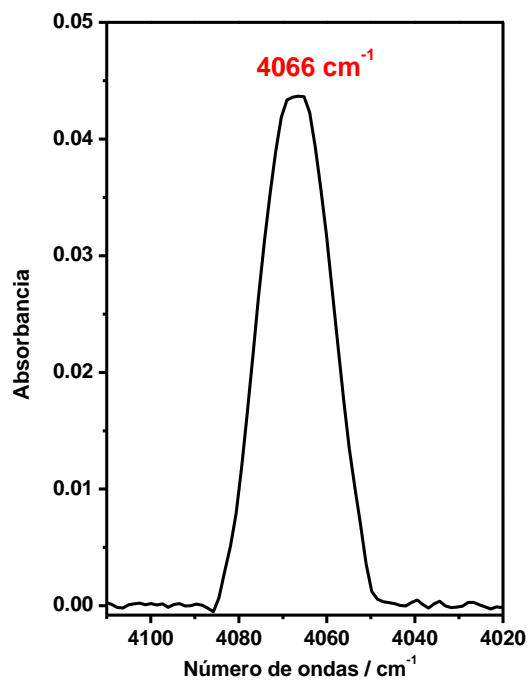


Figura 3.23. Espectro IR de hidrógeno adsorbido sobre la muestra MIL-101(Cr).

El menor desplazamiento batocrómico de la frecuencia de tensión H–H observado en el caso del MIL-100(Sc) comparado con el provocado por la interacción del hidrógeno con los cationes Cr^{3+} presentes en la muestra MIL-100(Cr) puede atribuirse, como en el caso de la adsorción de CO, al mayor poder de polarización del catión cromo dada su mayor relación carga/radio. Sin embargo, si comparamos las frecuencias de tensión H–H y sus correspondientes desplazamientos con respecto a la molécula libre para las distintas muestras estudiadas (recogidos en la *tabla 3.2*) se puede observar que, en conjunto, no existe una correlación directa entre dicho desplazamiento y el poder de polarización del catión lo que pone de manifiesto la influencia que ejerce también sobre el proceso de adsorción el entorno en el que se encuentra el catión. Prueba adicional de ello, lo constituyen las diferencias observadas en la frecuencia de tensión H–H del hidrógeno adsorbido sobre los iones cromo en las muestras MIL-101(Cr) y MIL-100(Cr); ambas redes metalo-orgánicas presentan iones cromo coordinativamente insaturados pero en entornos distintos.

Tabla 3.2. Frecuencias de tensión H–H (ν) y desplazamientos de frecuencia ($\Delta\nu$) observados para H_2 adsorbido a 77 K sobre las redes metalo-orgánicas estudiadas

MOF	$\nu_{\text{H-H}} (\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu_{\text{H-H}} (\text{cm}^{-1})$
Mg-MOF-74	4088	-75
Co-MOF-74	4043	-120
MIL-100(Cr)	4050	-113
MIL-100(Sc)	4082	-81
MIL-101(Cr)	4066	-97

3.6.2. Estudio termodinámico

Una vez obtenidos los espectros correspondientes a la dosis máxima se disminuyó la presión de hidrógeno en el interior de la celda y, con la celda cerrada, se registraron los espectros IR a 77 K y temperatura creciente en el modo descrito en la sección 2.4.5.

En las *figuras 3.24 a 3.28* se muestran algunos espectros representativos, registrados a temperatura y presión crecientes, para las muestras Mg-MOF-74, Co-MOF-74, MIL-100(Cr), MIL-100(Sc) y MIL-101(Cr), respectivamente.

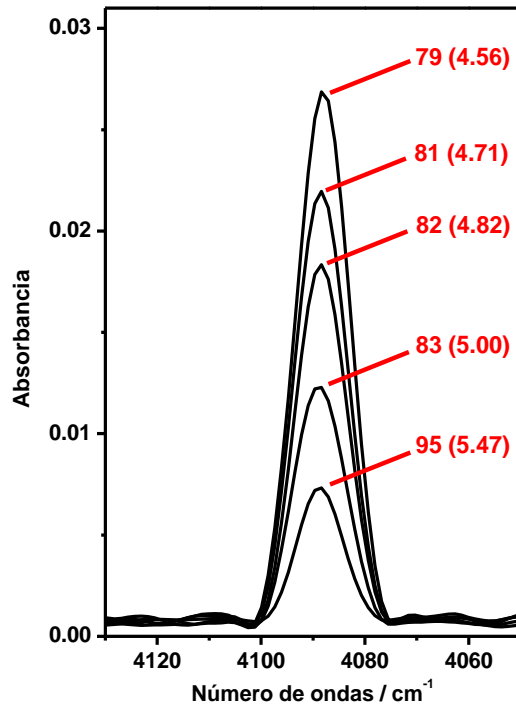


Figura 3.24. Espectros FTIR en la región de tensión H–H representativos de hidrógeno adsorbido sobre la muestra Mg-MOF-74. Temperatura en K y presión de equilibrio, entre paréntesis, en mbar.

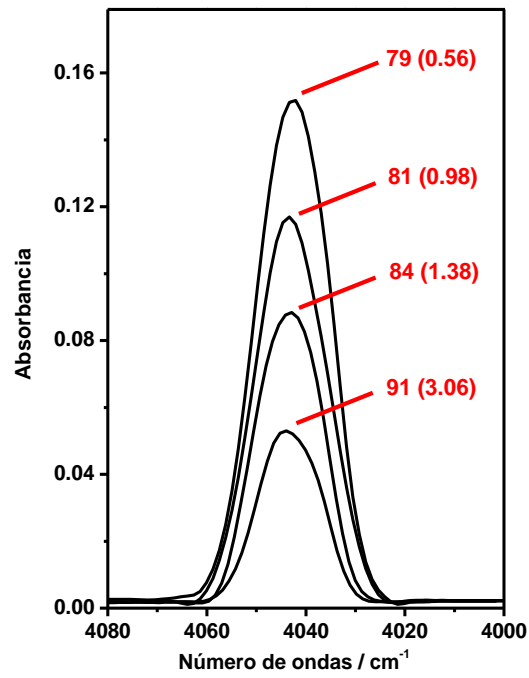


Figura 3.25. Espectros FTIR en la región de tensión H–H representativos de hidrógeno adsorbido sobre la muestra Co-MOF-74. Temperatura en K y presión de equilibrio, entre paréntesis, en mbar.

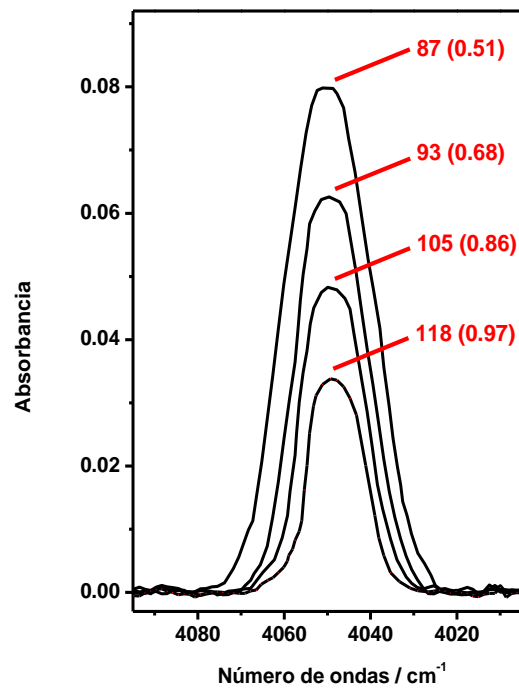


Figura 3.26. Espectros FTIR en la región de tensión H–H representativos de hidrógeno adsorbido sobre la muestra MIL-100(Cr). Temperatura en K y presión de equilibrio, entre paréntesis, en mbar.

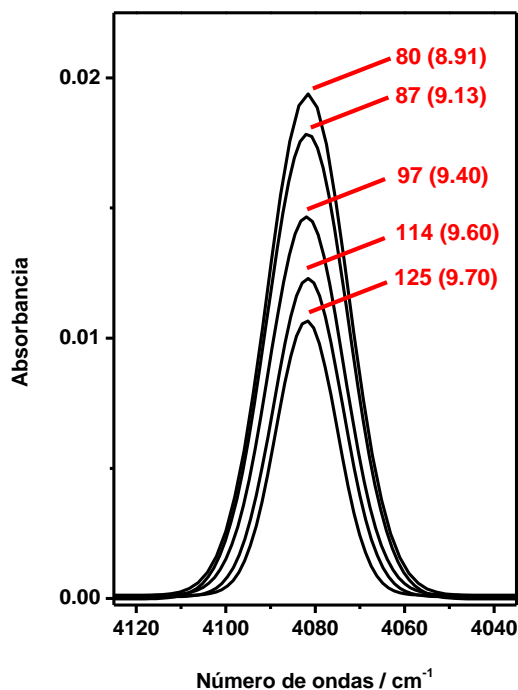


Figura 3.27. Espectros FTIR en la región de tensión H–H representativos de hidrógeno adsorbido sobre la muestra MIL-100(Sc). Temperatura en K y presión de equilibrio, entre paréntesis, en mbar.

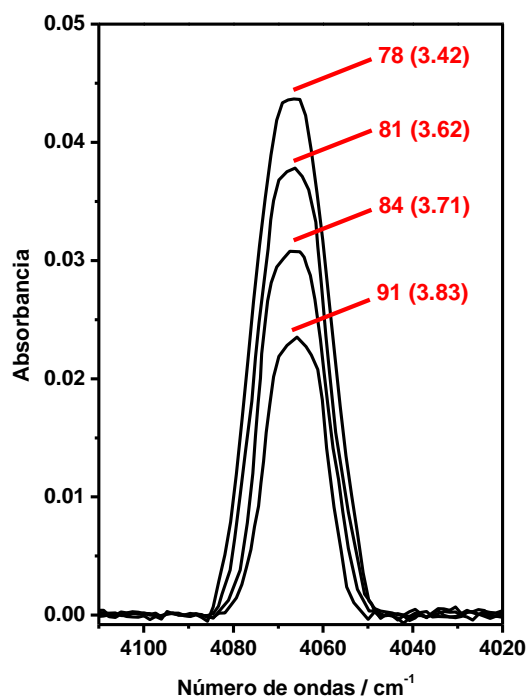


Figura 3.28. Espectros FTIR en la región de tensión H–H representativos de hidrógeno adsorbido sobre la muestra MIL-101(Cr). Temperatura en K y presión de equilibrio, entre paréntesis, en mbar.

De cada uno de los espectros anteriores se determinó la intensidad integrada de la banda de absorción correspondiente al hidrógeno adsorbido sobre los cationes coordinativamente insaturados presentes en las muestras. Los valores obtenidos, junto con los datos de temperatura y presión registrados, permitieron determinar la entalpía y entropía de adsorción del hidrógeno en cada una de las muestras mediante aplicación del método VTIR descrito en la sección 2.4.4.

Los valores de temperatura, presión e intensidad integrada están relacionados a través de la ecuación 7, sección 2.4.4. La representación de la parte izquierda de esa ecuación en función del inverso de la temperatura, permite determinar los valores de la entalpía y entropía estándar de adsorción. En cuanto al valor de la intensidad máxima de la banda de adsorción, A_M , de la que sólo se conocía un valor experimental aproximado, se buscó el valor óptimo mediante un proceso de iteración.¹²⁰ Este proceso consistió en variar el valor aproximado de A_M ligeramente (en pasos sucesivos) y escoger aquél que condujo al mejor ajuste lineal en la representación gráfica de la ecuación 7.

Los ajustes lineales obtenidos para las redes metalo-orgánicas estudiadas se muestran en las *figuras 3.29 a 3.33*.

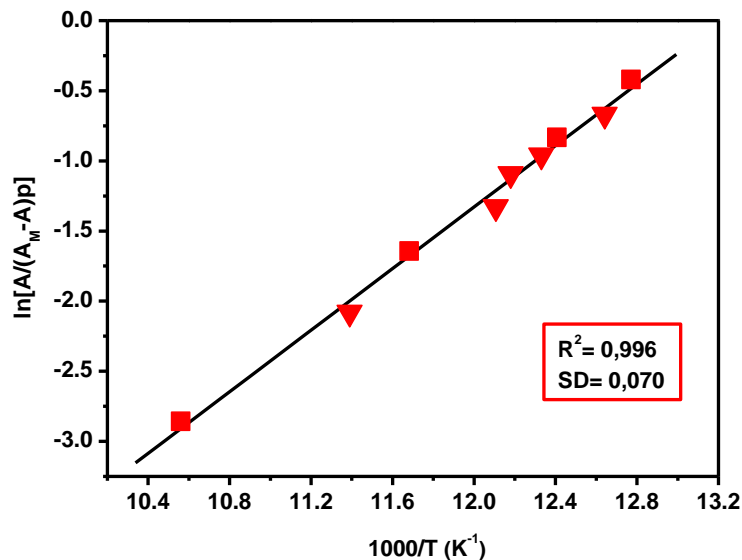


Figura 3.29. Ajuste lineal de la ecuación 7 (miembro izquierdo de la ecuación frente al inverso de la temperatura) correspondiente a los espectros IR de hidrógeno adsorbido sobre la muestra Mg-MOF-74 (figura 3.24). R , coeficiente de regresión lineal y SD , desviación estándar. Los diferentes símbolos (triángulos y cuadrados) corresponden a series de medidas espectroscópicas distintas.

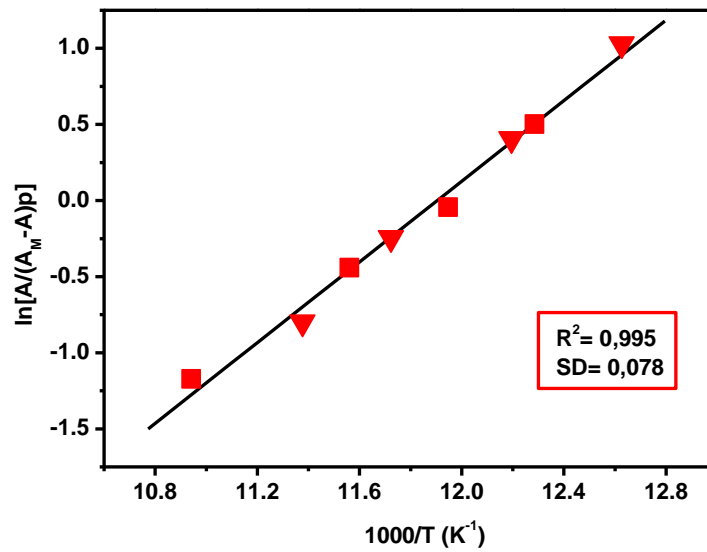


Figura 3.30. Ajuste lineal de la ecuación 7 (miembro izquierdo de la ecuación frente al inverso de la temperatura) correspondiente a los espectros IR de hidrógeno adsorbido sobre la muestra Co-MOF-74 (figura 3.25). R , coeficiente de regresión lineal y SD , desviación estándar. Los diferentes símbolos (triángulos y cuadrados) corresponden a series de medidas espectroscópicas distintas.

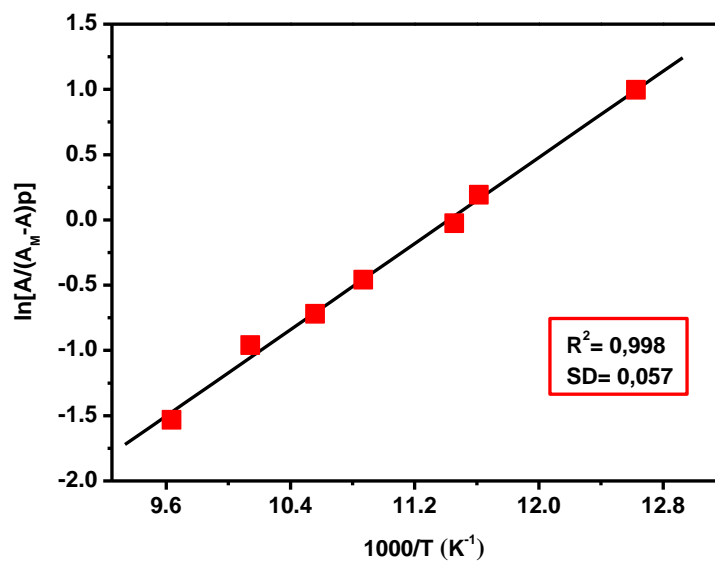


Figura 3.31. Ajuste lineal de la ecuación 7 (miembro izquierdo de la ecuación frente al inverso de la temperatura) correspondiente a los espectros IR de hidrógeno adsorbido sobre la muestra MIL-100(Cr) (figura 3.26). R , coeficiente de regresión lineal y SD , desviación estándar.

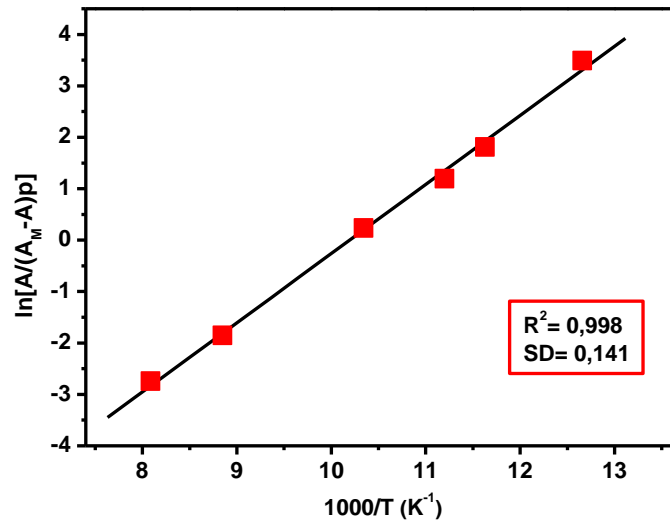


Figura 3.32. Ajuste lineal de la ecuación 7 (miembro izquierdo de la ecuación frente al inverso de la temperatura) correspondiente a los espectros IR de hidrógeno adsorbido sobre la muestra MIL-100(Sc) (figura 3.27). R , coeficiente de regresión lineal y SD , desviación estándar.

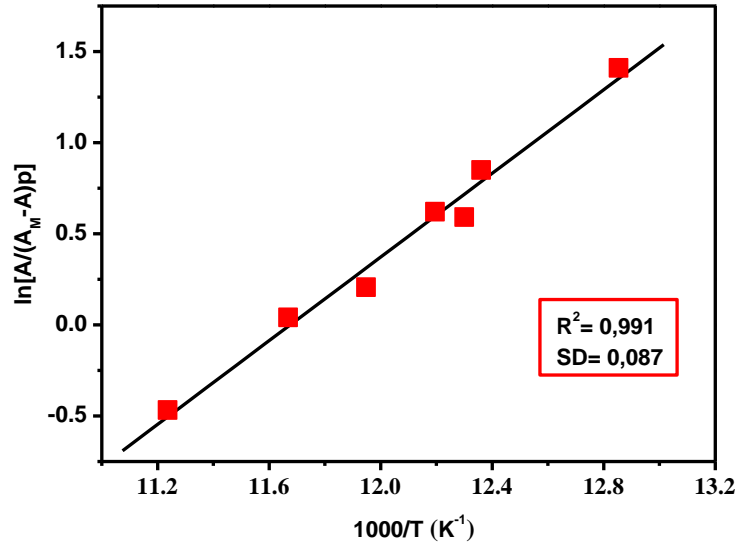


Figura 3.33. Ajuste lineal de la ecuación 7 (miembro izquierdo de la ecuación frente al inverso de la temperatura) correspondiente a los espectros IR de hidrógeno adsorbido sobre la muestra MIL-101(Cr) (figura 3.28). R , coeficiente de regresión lineal y SD , desviación estándar.

A partir de los ajustes lineales mostrados en las *figuras* 3.29 a 3.33 se determinaron los valores de entalpía y entropía estándar de adsorción del hidrógeno sobre los centros metálicos coordinativamente insaturados presentes en las muestras preparadas. Los valores obtenidos se muestran en la *tabla* 3.3, siendo el límite de error estimado de $\pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ en el caso de la entalpía y de $\pm 10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ en el caso de la entropía.

Tabla 3.3. Valores de ΔH^0 y ΔS^0 obtenidos para la adsorción de hidrógeno sobre las redes metalo-orgánicas estudiadas

MOF	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Mg-MOF-74	-9.4	-120
Co-MOF-74	-11.2	-130
MIL-101(Cr)	-9.5	-112
MIL-100(Cr)	-6.9	-80
MIL-100(Sc)	-11.2	-120

Dietzel y col.¹⁴⁵ han publicado recientemente, los calores isostéricos de adsorción de hidrógeno, determinados a partir de las correspondientes isothermas de adsorción, a 77 y 87 K, sobre redes metalo-orgánicas del tipo MOF-74 con diferentes cationes metálicos en su estructura, incluidos los cationes magnesio y cobalto (II). A recubrimientos pequeños (0.1 moléculas de H₂ adsorbido por átomo metálico), estos autores han encontrado un calor isostérico de adsorción (Q_{st}) de 10.9 kJ mol⁻¹ para el magnesio y 11.5 kJ mol⁻¹ para el cobalto. Han demostrado, además, que Q_{st} permanece fundamentalmente constante hasta llegar aproximadamente a una molécula de H₂ adsorbido por átomo metálico, disminuyendo sólo ligeramente hasta 10.2 kJ mol⁻¹ cuando θ alcanza el valor de 0.76 en el caso del Mg-MOF-4, y hasta 11.0 kJ mol⁻¹ para $\theta = 0.79$ en el caso del Co-MOF-74. Teniendo en cuenta el límite de error experimental, los valores de ΔH^0 obtenidos en nuestro estudio, -9.4 y -11.2 kJ mol⁻¹, para las redes metalo-orgánicas Mg-MOF-74 y Co-MOF-74, respectivamente, se corresponden bien con los valores de Q_{st} obtenidos por Dietzel y col.

Por otro lado, Lacroche y col.¹⁴⁶ han publicado los valores de entalpía de adsorción de hidrógeno sobre las redes metalo-orgánicas MIL-101(Cr) y MIL-100(Cr) obtenidos mediante microcalorimetría a 77 K y bajas presiones de hidrógeno (< 1 bar). Estos autores han encontrado valores de la entalpía de adsorción en el intervalo de -9.3 a -10 kJ mol⁻¹ para el MIL-101(Cr) y de -5.6 a -6.3 kJ mol⁻¹ para el MIL-100(Cr), valores que, teniendo en cuenta el error experimental, se corresponden bien con los valores de ΔH^0 obtenidos en nuestro estudio de -9.5 y -6.9 kJ mol⁻¹ para las muestras MIL-101(Cr) y MIL-100(Cr), respectivamente.

Uno de los factores determinantes de la energía de interacción entre los centros metálicos y el hidrógeno es el poder de polarización del catión involucrado en el proceso de adsorción. Sin embargo, los valores de entalpía estándar de adsorción obtenidos en este estudio ponen de manifiesto que el entorno en el que se encuentra el centro metálico contribuye también de manera decisiva en la magnitud de la energía de interacción con las moléculas de hidrógeno.^{1,60,97,98,105}

3.6.3. Análisis de los resultados descritos en esta Memoria en el contexto de los correspondientes datos existentes en la bibliografía

A fin de establecer una perspectiva más amplia de la adsorción de hidrógeno en sólidos porosos, la *tabla 3.4* recoge, además de los resultados obtenidos en el presente estudio, otros reseñados en la bibliografía sobre la adsorción de hidrógeno en otras redes metalo-orgánicas y en zeolitas. La comparación de los valores recogidos en la tabla pone de manifiesto que el valor de ΔH^0 de adsorción de hidrógeno depende tanto de la red metalo-orgánica considerada como del centro metálico presente en la estructura. Se puede observar además que, los valores de entalpía estándar de adsorción de algunas de las muestras preparadas y caracterizadas en este estudio se encuentran entre los valores más altos de entalpía de adsorción de hidrógeno publicados sobre redes metalo-orgánicas y son superiores además a los de algunas zeolitas.

Tabla 3.4. Parámetros termodinámicos correspondientes a la adsorción de hidrógeno sobre varias redes metalo-orgánicas y zeolitas

Adsorbente	$-\Delta H^0$ (kJ mol ⁻¹)	$-\Delta S^0$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	Método ^a	Referencia
Be ₁₂ (OH) ₁₂ (btb) ₄	5.5	–	Q _{st}	147
Ni ₂ (dhtp)	13.5	–	VTIR	21
Cu ₃ (BTC) ₂	10.1	–	VTIR	21
Mg ₃ (NDC) ₃	9.5	–	Q _{st}	148
Zn ₄ O(BDC) ₃	3.8	–	Q _{st}	149
Zn ₂ (dhtp)	8.3	–	Q _{st}	150
Zn ₄ O(BTB) ₂	4.4	–	Q _{st}	151
Zn ₃ (OH)[(PyC) ₂ (HPyC)]	6.2	–	Q _{st}	152
Fe-BTT	11.9	–	Q _{st}	19
Fe ₂ (dobdc)	9.7	–	Q _{st}	92
Cu ₃ (TATB) ₂	6.2	–	Q _{st}	153
Ti ₈ O ₈ (OH) ₄ (BDC) ₆	6.5	–	Q _{st}	154
Zr ₆ O ₆ (OH) ₄ (BDC) ₆	10	–	Q _{st}	154
(Mg,Na)-Y	18.2	136	VTIR	139
(Ca,Na)-Y	15	127	VTIR	155
Ca-X	12.5	118	VTIR	155
Mg-X	13	114	VTIR	140
Li-FER	4.1	57	VTIR	156
Na-FER	6	78	VTIR	157
K-FER	3.5	57	VTIR	157
Li-ZSM-5	6.5	90	VTIR	158
Na-ZSM-5	10.3	121	VTIR	159
Mg-MOF-74	9.4	120	VTIR	Esta memoria
Co-MOF-74	11.2	130	VTIR	Esta memoria
MIL-101(Cr)	9.5	112	VTIR	Esta memoria
MIL-100(Cr)	6.9	80	VTIR	Esta memoria
MIL-100(Sc)	11.2	120	VTIR	Esta memoria

^aVTIR, Espectroscopía Infrarroja de Temperatura Variable; Q_{st}, Calor isostérico de adsorción

Podemos observar además que para la adsorción localizada de hidrógeno en centros metálicos coordinativamente insaturados de redes metalo-orgánicas existe una correlación positiva entre la entalpía y la entropía de adsorción, similar a la encontrada en el caso de las zeolitas.^{160, 161} La razón de esta correlación positiva entre los parámetros termodinámicos se debe, fundamentalmente, a que cuanto más fuerte es la interacción entre las moléculas de hidrógeno y los centros adsorbentes, mayor es la correspondiente disminución del grado de libertad de dichas moléculas, o lo que es lo mismo, mayor es el orden del sistema.¹⁶¹ Conviene mencionar que muchos otros procesos químicos en los que intervienen fuerzas de interacción relativamente débiles, como, por ejemplo, la formación de asociaciones moleculares débiles mediante fuerzas de van der Waals,^{162, 163} la adsorción tipo Langmuir a través de interacciones hidrofóbicas¹⁶⁴ o el enlace de hidrógeno,¹⁶⁵ también muestran una correlación positiva entre los correspondientes cambios de entalpía y entropía, lo que se conoce como efecto de compensación entropía-entalpía.

La *figura 3.34* muestra la representación de la entalpía estándar de adsorción en función de la entropía estándar de adsorción para aquellos sistemas recogidos en la *tabla 3.4* de los que se dispone de ambos valores.

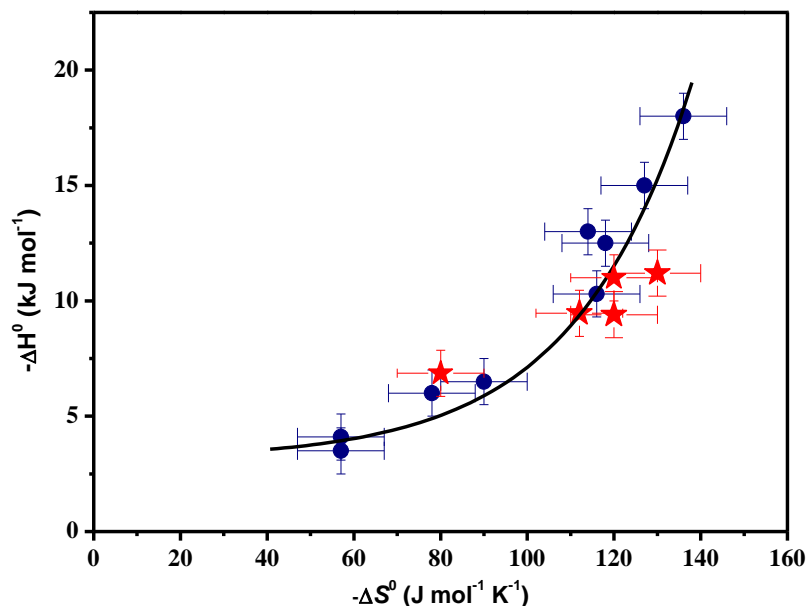


Figura 3.34. Entalpía estándar de adsorción frente a la entropía estándar de adsorción para la adsorción de hidrógeno en zeolitas intercambiadas con cationes (puntos), así como en los centros catiónicos coordinativamente insaturados de las muestras preparadas en esta memoria (estrellas).

Podemos observar que la correlación positiva existente entre la entalpía y la entropía de adsorción sigue (aproximadamente) una curva cóncava, de tal manera que (en valor absoluto) la velocidad relativa a la que cambia la entropía disminuye gradualmente a medida que la entalpía va aumentando su valor; un comportamiento similar ha sido descrito en la literatura para varios procesos de asociación molecular.¹⁶⁶⁻¹⁶⁸ Hay que tener en cuenta que, en la adsorción de hidrógeno, existe un límite inherente para el valor de la entropía estándar de adsorción, debido a que las moléculas adsorbidas pueden perder como máximo todos sus grados de libertad traslacionales y rotacionales, mientras que, en principio, el valor de la entalpía estándar de adsorción no tiene límite. Esa es probablemente la principal causa de la forma de la curva mostrada en la *figura 3.34*. El valor límite de ΔS^0 es el contenido entrópico de un mol de hidrógeno a 1 Torr y 100 K (valores representativos del estado estándar al que se refieren las medidas realizadas), que es aproximadamente $180 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.¹⁶⁰ Sin embargo, no cabe esperar que tal límite se alcance, porque a la molécula adsorbida todavía le quedan algunos grados de libertad rotacionales y vibracionales.^{169,170}

La correlación aquí reseñada entre la entalpía y la entropía de adsorción de hidrógeno en redes metalo-orgánicas tiene una consecuencia importante en el almacenamiento de hidrógeno sobre estos materiales. En su estudio sobre carbones porosos para la adsorción de hidrógeno, Bathia y Myers,¹⁷¹ siguiendo un desarrollo simple de termodinámica clásica, derivaron la ecuación:

$$\Delta H_{opt}^0 = T\Delta S^0 + \left[\left(\frac{RT}{2} \right) \ln \left(\frac{P_1 P_2}{P_0^2} \right) \right] \quad (8)$$

que permite obtener el valor óptimo de la entalpía de adsorción del hidrógeno (ΔH_{opt}^0) en función de la temperatura (T) y de la entropía de adsorción (ΔS^0), siendo: P_0 el valor de presión estándar respecto al cual está referido ΔS^0 (1 bar), P_1 la presión de carga del hidrógeno y P_2 la presión de liberación del hidrógeno. Asumiendo como valores razonables una presión de carga (P_1) de 30 bar, una presión de liberación (P_2) de 1.5 bar, y una entropía estándar de adsorción de $-66.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, y sustituyendo dichos valores en la ecuación 8, Bhatia y Myers obtuvieron un valor óptimo de entalpía estándar de

adsorción de $-15.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ para una temperatura de 298 K. Este valor de entalpía estándar de adsorción a menudo se propone como objetivo a alcanzar para lograr el almacenamiento y liberación de hidrógeno a temperaturas próximas a la ambiente. Sin embargo, los datos recogidos en la *tabla 3.4* demuestran que el valor de ΔS^0 de $-66.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ considerado por Bhatia y Myers es, probablemente, una buena aproximación en el caso de carbones y otros adsorbentes porosos en los que sólo existen fuerzas de interacción de London entre el hidrógeno y la superficie del adsorbente, pero no así para materiales porosos como zeolitas y redes metalo-orgánicas, para los que es más apropiado hacer uso del valor real de ΔS^0 . El uso del valor real de ΔS^0 en lugar del de $-66.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ considerado por Bhatia y Myers, llevaría a un valor de ΔH_{opt}^0 superior (en valor absoluto) al de $-15.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ establecido por estos autores como objetivo a alcanzar. De hecho, la extrapolación de la curva representada en la *figura 3.34* sugiere que, para el óptimo almacenamiento y liberación del hidrógeno a temperatura ambiente y presiones comprendidas entre 30 y 1.5 bar, sería necesario un valor de ΔH_{opt}^0 en el intervalo de -22 a -25 kJ mol^{-1} . Este razonamiento viene apoyado por los resultados publicados recientemente por Bae y Snurr.¹⁷² Estos autores han simulado, mediante el método Monte Carlo utilizando el conjunto Gran Canónico (GCMC), ciclos de adsorción-desorción de hidrógeno en varios MOFs (UMCM-1, Cu-BTC, MOF-177 y cinco IRMOFs) y, como en nuestro caso, han encontrado una correlación positiva entre el calor isostérico (Q_{st}) y la entalpía de adsorción del hidrógeno (ΔS^0). Han encontrado además que, en los distintos MOFs analizados, el calor isostérico óptimo para ciclos de carga y descarga de hidrógeno entre presiones de 120 y 1.5 bar, varía entre los 18.2 y los 22 kJ mol^{-1} ; valores en óptima concordancia con el sugerido en el presente trabajo, especialmente, si se tiene en cuenta el diferente intervalo de presiones considerado.

3.7. ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO Y TERMODINÁMICO DE LA ADSORCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO EN REDES METALO-ORGÁNICAS TIPO MIL-100 Y MIL-101

3.7.1. Estudio espectroscópico

Una vez finalizado el estudio de adsorción de hidrógeno, se abordó el estudio espectroscópico y termodinámico de la adsorción de dióxido de carbono sobre las muestras MIL-100(Cr), MIL-100(V), MIL-100(Sc) y MIL-101(Cr).

Para ello las muestras se prepararon en forma de pastilla autosoportada y se activaron a vacío durante 8 horas a 553 K en la celda de temperatura variable 2000-A-C AABSPEC (*figura 2.5*) descrita en la sección 2.4.5, siguiendo el procedimiento descrito en la misma sección. Una vez activada, la muestra fue enfriada a temperatura ambiente y, tras registrar el espectro de fondo de la muestra, con el objetivo de obtener un valor aproximado de intensidad máxima se mandaron dosis sucesivas de dióxido de carbono hasta obtener la saturación de la señal.

Los espectros de máxima intensidad correspondientes a las muestras MIL-100(Cr), MIL-100(V) y MIL-100(Sc) se presentan en las *figuras 3.35, 3.36 y 3.37* respectivamente. En los tres casos se observa una banda principal a 2349 cm^{-1} en el MIL-100(Cr), a 2348 cm^{-1} en el MIL-100(V) y a 2352 cm^{-1} en el MIL-100(Sc).

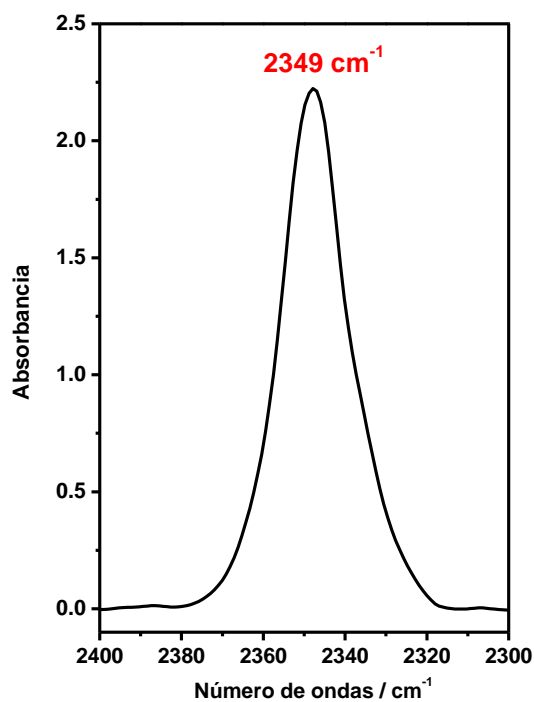


Figura 3.35. Espectro IR de dióxido de carbono adsorbido sobre la muestra MIL-100(Cr).

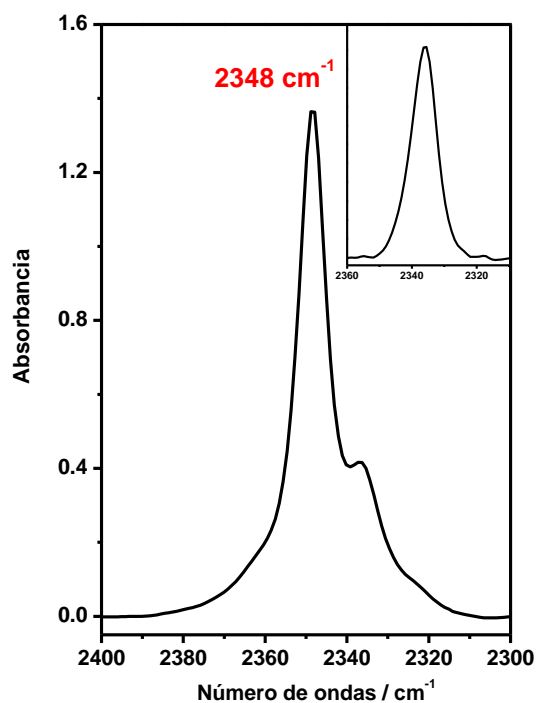


Figura 3.36. Espectro IR de dióxido de carbono adsorbido sobre la muestra MIL-100(V). En el recuadro se muestra el espectro IR de dióxido de carbono adsorbido sobre una muestra MIL-100(V) activada a 50 °C.

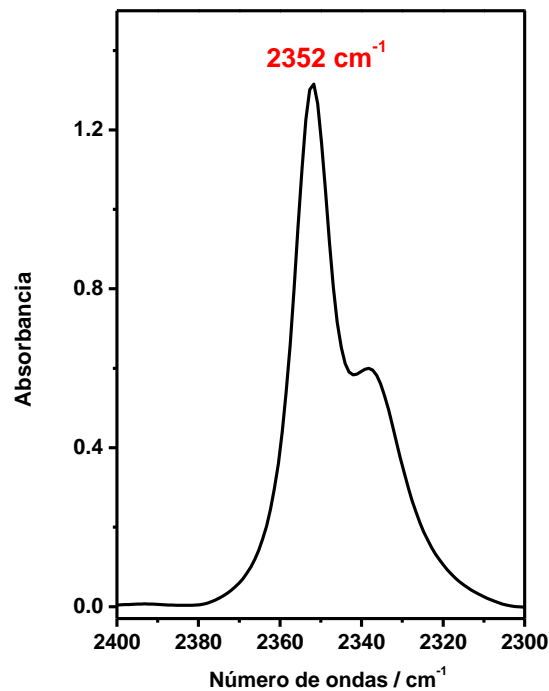


Figura 3.37. Espectro IR de dióxido de carbono adsorbido sobre la muestra MIL-100(Sc).

El modo de tensión asimétrica (ν_3) del dióxido de carbono libre es activo en el IR y tiene un valor de frecuencia de 2349.3 cm^{-1} .¹⁷³ Sin embargo, estudios previos han demostrado que cuando el CO_2 se encuentra adsorbido en los poros de la silicalita (una forma totalmente silíceica de la zeolita ZSM-5), debido al efecto de confinamiento,¹³¹ la frecuencia de vibración correspondiente al modo de tensión ν_3 es de 2341 cm^{-1} . Tomando este valor como referencia, la coordinación del CO_2 (a través de un átomo de oxígeno de la molécula) con centros metálicos presentes en materiales porosos como zeolitas o redes metalo-orgánicas produce un desplazamiento hipsocrómico del modo de tensión ν_3 .^{97,103,131,174}

De acuerdo con lo anterior y con los resultados descritos previamente para el monóxido de carbono adsorbido sobre la muestra MIL-100(Cr), la banda intensa a 2349 cm^{-1} que aparece en el espectro del dióxido de carbono adsorbido sobre dicha muestra (figura 3.35) se ha asignado al modo de tensión asimétrica (ν_3) del CO_2 que interacciona linealmente con los iones cromo coordinativamente insaturados presentes en la red. Una banda de carácter similar ha sido observada por Llewellyn y colaboradores¹⁵ en un

estudio de adsorción de dióxido de carbono sobre una red metalo-orgánica de la familia MIL-100 que presenta cationes cromo coordinativamente insaturados, lo que corrobora la asignación realizada.

Como en el caso de la red metalo-orgánica MIL-100(Cr), la banda principal a 2348 cm^{-1} , en el caso de la muestra MIL-100(V) (*figura 3.36*), y a 2352 cm^{-1} , en el caso de la red MIL-100(Sc) (*figura 3.37*), se asigna al modo de tensión ν_3 del dióxido de carbono adsorbido sobre los cationes coordinativamente insaturados de vanadio y escandio, respectivamente.

Conviene notar que los desplazamientos de frecuencia (con respecto a la del CO_2 confinado en los poros de la silicalita) del modo de tensión ν_3 del CO_2 adsorbido sobre los cationes cromo, vanadio y escandio en las muestras MIL-100(Cr), MIL-100(V) y MIL-100(Sc) (*tabla 3.5*) no presentan una correlación directa con el poder de polarización del catión. Este hecho sugiere que, al igual que ocurre en otros materiales microporosos,^{103,175,176} las interacciones de dispersión entre el adsorbato y el entorno de red del ión juegan un papel importante en la adsorción del CO_2 y tienen un efecto significativo sobre las propiedades vibracionales del dióxido de carbono adsorbido en este tipo de materiales.

Tabla 3.5. Frecuencias (ν) y desplazamientos de frecuencia ($\Delta\nu$) del modo de tensión ν_3 observados para CO_2 adsorbido sobre las redes metalo-orgánicas estudiadas

MOF	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\Delta\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
MIL-100(Cr)	2349	8
MIL-100(V)	2348	7
MIL-100(Sc)	2352	11
MIL-101(Cr)	2346	5

Los espectros de CO_2 adsorbido sobre las muestras MIL-100(V) y MIL-100(Sc) presentan una banda adicional menos intensa a, aproximadamente, 2336 cm^{-1} (que probablemente existe también en el espectro de la muestra MIL-100(Cr)), valor que parece ser independiente de la naturaleza del catión presente en la estructura de la red

metalo-orgánica. Bandas similares se han observado en estudios de adsorción de dióxido de carbono sobre otras redes metalo-orgánicas pertenecientes a distintos tipos estructurales,^{15,177-179} y se han asignado al CO₂ adsorbido sobre centros secundarios más débiles que implican a los ligandos orgánicos cercanos a los centros metálicos. De acuerdo con esta asignación, la banda a 2336 cm⁻¹ es la única presente en los espectros de las muestras activadas a 50 °C, una temperatura insuficiente para eliminar las moléculas de disolvente coordinadas a los iones metálicos (recuadro de la *figura 3.36*).

La *figura 3.38* muestra el espectro de máxima intensidad correspondiente al dióxido de carbono adsorbido en la muestra MIL-101(Cr). El espectro presenta dos bandas de absorción, centradas a 2346 cm⁻¹ y a 2336 cm⁻¹.

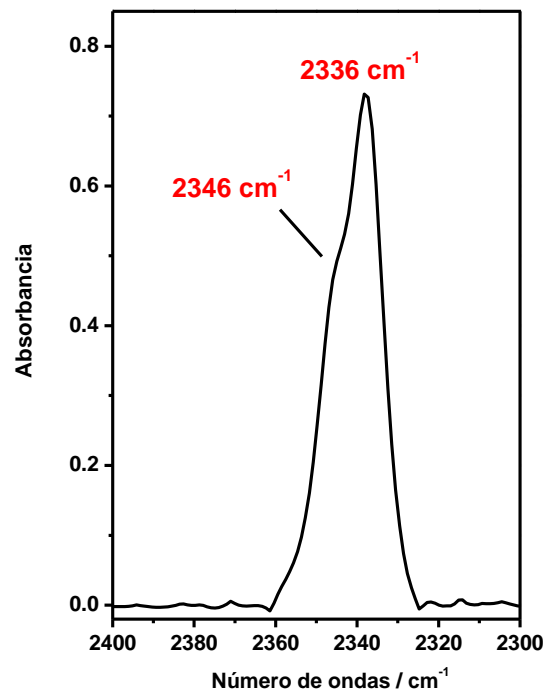


Figura 3.38. Espectro IR de dióxido de carbono adsorbido sobre la muestra MIL-101(Cr).

La banda a 2346 cm⁻¹, se ha asignado, de acuerdo con los resultados discutidos anteriormente para la familia de redes metalo-orgánicas MIL-100 y con los resultados previos del monóxido de carbono adsorbido sobre la misma muestra, al modo de tensión asimétrica (ν_3) del CO₂ que interacciona linealmente con los iones cromo coordinativamente insaturados presentes en el retículo del material. Las diferencias

observadas en el desplazamiento hipsocrómico de la frecuencia del modo de tensión asimétrico del CO₂ (con respecto a la de la molécula de CO₂ en el interior de la silicalita) producido en este caso con respecto al observado para la muestra MIL-100(Cr) (*tabla 3.5*), ponen de manifiesto nuevamente que dicha frecuencia depende tanto del catión involucrado, como de su entorno de coordinación.

La banda a 2336 cm⁻¹ se asigna, de forma análoga a lo hecho en el caso de la familia de redes metalo-orgánicas MIL-100, al CO₂ adsorbido sobre centros secundarios más débiles que implican los ligandos orgánicos cercanos a los cationes cromo presentes en la estructura.

3.7.2. Estudio termodinámico

Una vez obtenidos los espectros correspondientes a la dosis máxima se disminuyó la presión de dióxido de carbono en el interior de la celda y, con la celda cerrada, se registraron los espectros IR a temperatura ambiente y temperatura creciente en el modo descrito en la sección 2.4.5.

En las *figuras 3.39 a 3.42* se muestran algunos espectros representativos registrados a temperatura y presión crecientes para las muestras MIL-100(Cr), MIL-100(V), MIL-100(Sc) y MIL-101(Cr).

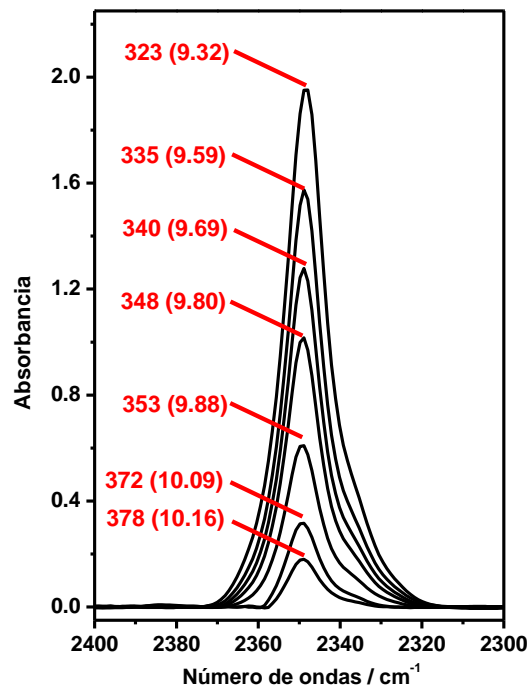


Figura 3.39. Espectros IR a temperatura variable de CO₂ adsorbido sobre la muestra MIL-100(Cr). Temperatura en K y presión de equilibrio, entre paréntesis, en mbar.

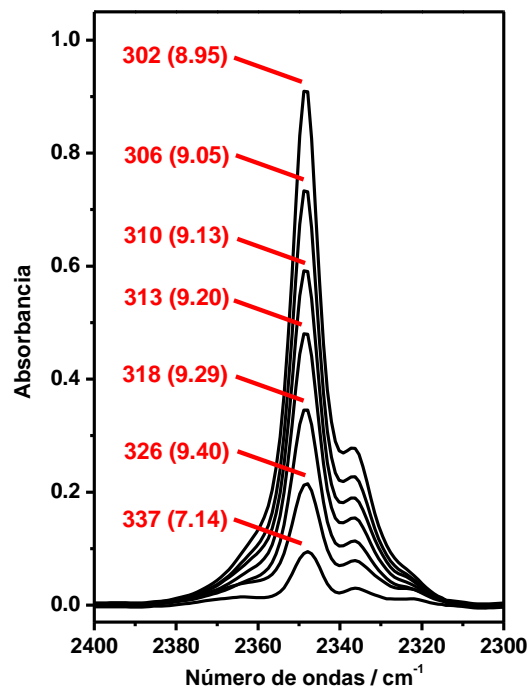


Figura 3.40. Espectros IR a temperatura variable de CO₂ adsorbido sobre la muestra MIL-100(V). Temperatura en K y presión de equilibrio, entre paréntesis, en mbar.

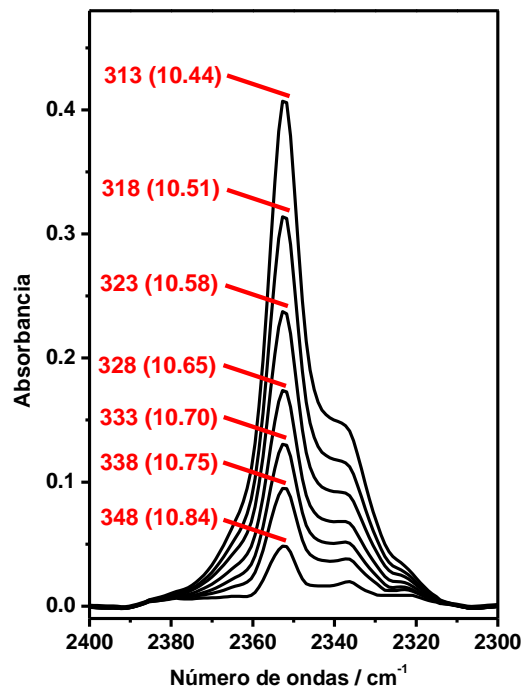


Figura 3.41. Espectros IR a temperatura variable de CO_2 adsorbido sobre la muestra MIL-100(Sc). Temperatura en K y presión de equilibrio, entre paréntesis, en mbar.

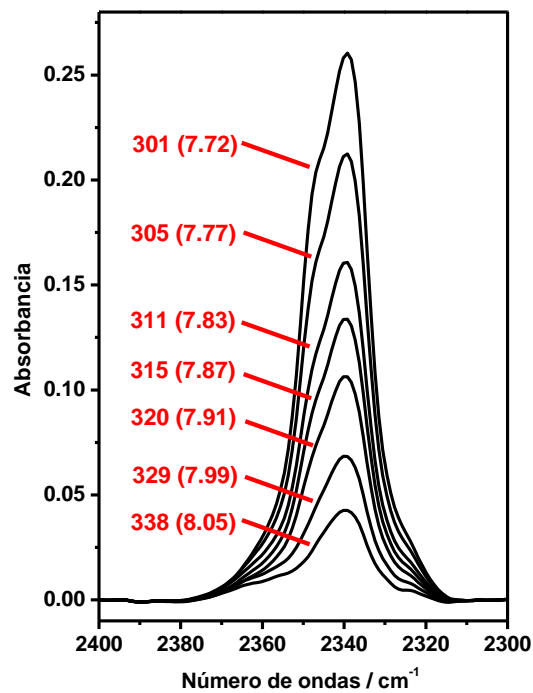


Figura 3.42. Espectros IR a temperatura variable de CO_2 adsorbido sobre la muestra MIL-101(Cr). Temperatura en K y presión de equilibrio, entre paréntesis, en mbar.

De cada uno de los espectros anteriores se llevó a cabo la resolución de las bandas y se determinó la intensidad integrada de la banda de absorción correspondiente al dióxido de carbono adsorbido sobre los cationes coordinativamente insaturados presentes en las respectivas muestras. Los valores obtenidos, junto con los datos de temperatura y presión registrados, permitieron determinar la entalpía y entropía de adsorción del CO₂ sobre los centros metálicos mediante aplicación del método VTIR descrito en la sección 2.4.4.

Los valores de temperatura, presión e intensidad integrada están relacionados a través de la ecuación 7, sección 2.4.4. La representación de la parte izquierda de esa ecuación en función del inverso de la temperatura, permite determinar los valores de la entalpía y entropía estándar de adsorción. Al igual que en el caso de la adsorción de hidrógeno (sección 3.6.2), el valor de la intensidad máxima de la banda de absorción (A_M) se determinó mediante un proceso iterativo hasta encontrar el valor que proporcionaba el mejor ajuste lineal de la ecuación 7.

Los ajustes lineales obtenidos para las redes metalo-orgánicas estudiadas se muestran en las *figuras 3.43 a 3.46*.

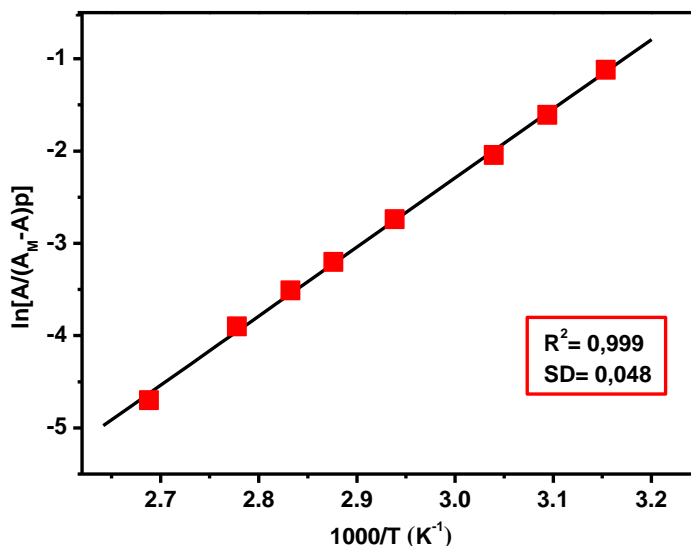


Figura 3.43. Ajuste lineal de la ecuación 7 (miembro izquierdo de la ecuación frente al inverso de la temperatura) correspondiente a los espectros IR de dióxido de carbono adsorbido sobre la muestra MIL-100(Cr) (figura 3.39). R, coeficiente de regresión lineal y SD, desviación estándar.

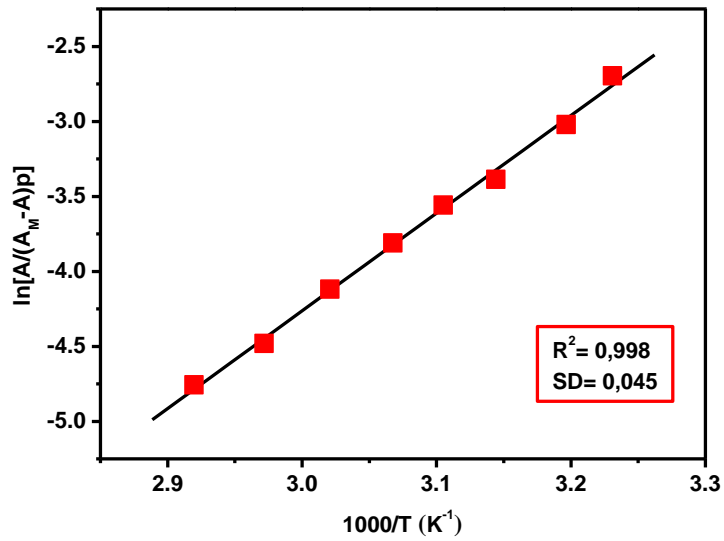


Figura 3.44. Ajuste lineal de la ecuación 7 (miembro izquierdo de la ecuación frente al inverso de la temperatura) correspondiente a los espectros IR de dióxido de carbono adsorbido sobre la muestra MIL-100(V) (figura 3.40). R , coeficiente de regresión lineal y SD , desviación estándar.

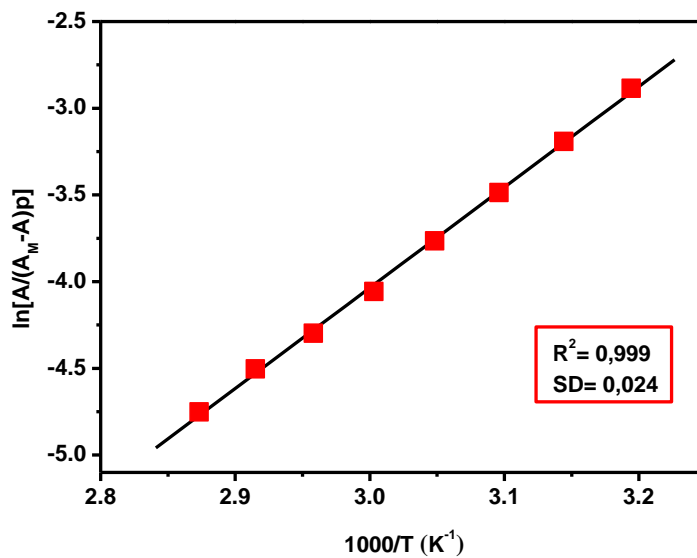


Figura 3.45. Ajuste lineal de la ecuación 7 (miembro izquierdo de la ecuación frente al inverso de la temperatura) correspondiente a los espectros IR de dióxido de carbono adsorbido sobre la muestra MIL-100(Sc) (figura 3.41). R , coeficiente de regresión lineal y SD , desviación estándar.

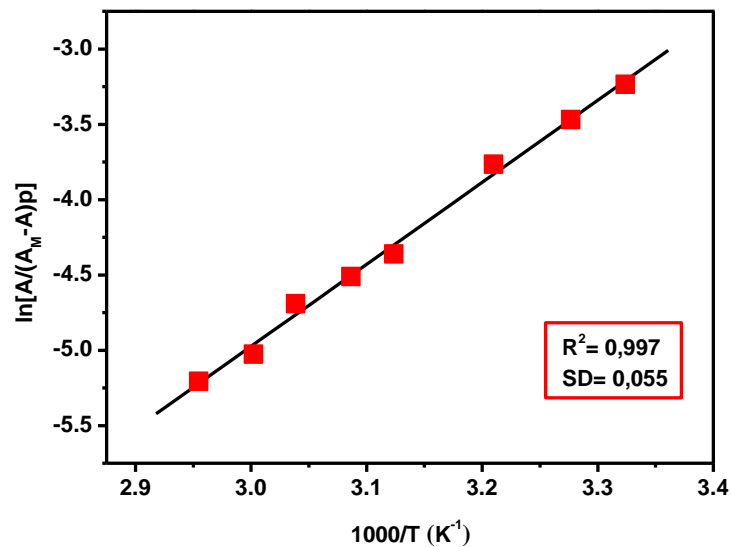


Figura 3.46. Ajuste lineal de la ecuación 7 (miembro izquierdo de la ecuación frente al inverso de la temperatura) correspondiente a los espectros IR de dióxido de carbono adsorbido sobre la muestra MIL-101(Cr) (figura 3.42). R , coeficiente de regresión lineal y SD , desviación estándar.

A partir de los ajustes lineales mostrados en las figuras 3.43 a 3.46 se determinaron los valores de entalpía y entropía estándar de adsorción del CO_2 sobre los centros metálicos coordinativamente insaturados presentes en las muestras respectivas. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 3.6, siendo el margen de error estimado de $\pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ para la entalpía y de $\pm 10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para la entropía.

Tabla 3.6. Valores de ΔH^0 y ΔS^0 obtenidos para la adsorción de CO_2 sobre las redes metalo-orgánicas estudiadas

MOF	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
MIL-100(Cr)	-63	-210
MIL-100(V)	-54	-198
MIL-100(Sc)	-48	-178
MIL-101(Cr)	-45	-176

En cuanto a la entalpía de adsorción, los valores de ΔH^0 recogidos en la *tabla 3.6* para las muestras MIL-100(Cr) y MIL-101(Cr) se corresponden muy bien con los publicados por Llewellyn y col.¹⁵ Estos autores estudiaron, mediante microcalorimetría a 303 K y bajas presiones, la adsorción de dióxido de carbono sobre las redes metalo-orgánicas de los tipos MIL-100 y MIL-101 que contenían cationes de cromo como centros metálicos coordinativamente insaturados y obtuvieron valores de entalpía de adsorción de -62 kJ mol^{-1} para el MIL-100(Cr) y -44 kJ mol^{-1} para el MIL-101(Cr), valores que, teniendo en cuenta el error experimental, son prácticamente iguales a los obtenidos en nuestro estudio de -63 y -45 kJ mol^{-1} para las muestras MIL-100(Cr) y MIL-101(Cr), respectivamente.

Se puede observar que las entalpías de adsorción de CO_2 en las redes metalo-orgánicas isoestructurales del tipo MIL-100 varían en el mismo orden que la relación carga/radio de los cationes ($\text{Cr}^{3+} > \text{V}^{3+} > \text{Sc}^{3+}$) lo que indica que la naturaleza del catión y su densidad de carga positiva afectan a la energía de interacción del CO_2 con los centros metálicos y sugiere que las interacciones de tipo electrostático entre las moléculas de dióxido de carbono y los cationes coordinativamente insaturados tienen un efecto significativo sobre la adsorción de CO_2 a bajo recubrimiento en las redes metalo-orgánicas estudiadas. Sin embargo, la comparación entre el valor de la entalpía estándar de adsorción determinado para la muestra MIL-100(Cr) (-63 kJ mol^{-1}) y el obtenido para la muestra MIL-101(Cr) (-45 kJ mol^{-1}), dos redes metalo-orgánicas distintas que presentan un mismo tipo de centro metálico coordinativamente insaturado, pone de manifiesto que la entalpía de adsorción depende no solo de la naturaleza del catión sino que se ve también fuertemente influida por el entorno en el que éste se encuentra.^{16, 90}

Respecto a la entropía, el análisis de los datos de ΔH^0 y ΔS^0 obtenidos para la adsorción de CO_2 sobre las diferentes muestras estudiadas (*tabla 3.6*) revela que, al igual que ocurría en la adsorción localizada de hidrógeno sobre los centros metálicos coordinativamente insaturados presentes en las mismas, y por el mismo motivo, existe una correlación positiva entre los valores de entalpía y entropía estándar, de manera que a mayores valores de ΔH^0 le corresponden mayores valores de ΔS^0 .

3.7.3. Análisis de los resultados descritos en esta Memoria en el contexto de los correspondientes datos existentes en la bibliografía

A fin de establecer una visión más amplia de la adsorción de dióxido de carbono en sólidos porosos, la *tabla 3.7* recoge, además de los resultados obtenidos en el presente estudio, otros reseñados en la bibliografía sobre la adsorción de dióxido de carbono en otras redes metalo-orgánicas y en zeolitas. En su conjunto, los datos recogidos en la *tabla 3.7* muestran que los valores de ΔH^0 para la adsorción de CO_2 sobre redes metalo-orgánicas cubren un amplio intervalo, similar al mostrado por zeolitas cambiadas con cationes alcalinos y alcalinotérreos. El análisis de dichos datos pone de manifiesto, además, que los valores de ΔH^0 (y ΔS^0 cuando existen) de adsorción de dióxido de carbono dependen tanto de la red metalo-orgánica considerada como del centro metálico presente en la estructura, lo que sugiere que, tal como se ha comentado anteriormente, aunque la naturaleza del catión influye sobre la energía de adsorción, especialmente a bajas presiones, el dióxido de carbono, debido a su momento cuadrupolar interactúa (probablemente) no sólo con el centro metálico sino también con los ligandos que constituyen el entorno de coordinación del catión, jugando esta interacción un papel significativo en la adsorción de CO_2 . Prueba de ello es que MOFs que presentan el mismo catión en la estructura, muestran valores de ΔH^0 diferentes, y que, además, estos valores no siempre siguen la tendencia esperada de acuerdo con el poder de polarización del catión involucrado, tal y como ponen de manifiesto los datos correspondientes a los distintos miembros de series de redes metalo-orgánicas isoestructurales.

En cuanto a los valores de entalpía estándar de adsorción de CO_2 sobre las muestras preparadas y caracterizadas en este estudio, se puede observar que se encuentran entre los más altos publicados para redes metalo-orgánicas, lo que sugiere que la incorporación de centros metálicos con una elevada densidad de carga aumenta la afinidad de este tipo de materiales por el CO_2 a bajo recubrimiento. Aunque una entalpía de adsorción muy elevada no es necesariamente buena en términos del posible uso de sólidos porosos como adsorbentes de CO_2 , debido a la cantidad de energía que podría requerir la regeneración de los mismos, valores relativamente altos, como los obtenidos para las muestras preparadas en el presente estudio, deberían aumentar la capacidad de adsorción selectiva de CO_2 en presencia de otros gases, facilitando así su

captura y liberación mediante cambios cíclicos de presión o de temperatura (*pressure- or temperature-swing adsorption*, PSA o TPA).

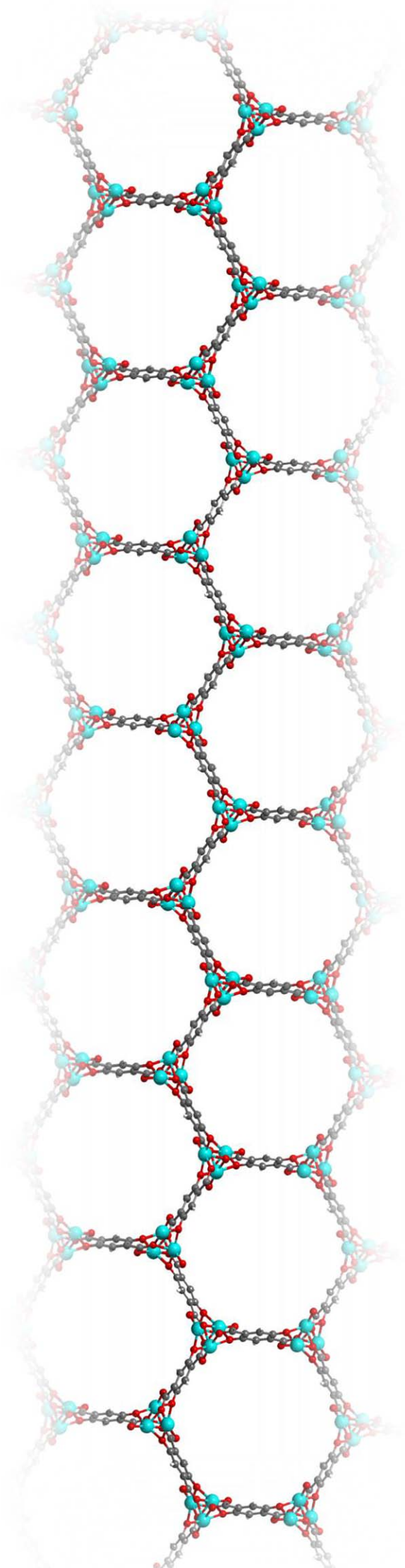
Tabla 3.7. Parámetros termodinámicos correspondientes a la adsorción de dióxido de carbono sobre varias redes metalo-orgánicas y zeolitas

Adsorbente	$-\Delta H^0$ (kJ mol ⁻¹)	$-\Delta S^0$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	Método ^a	Referencia
Cu ₃ (BTC) ₂	29.8	–	Q _{st}	180
Cr ₃ (BTC) ₂	26.7	–	Q _{st}	180
Ni ₃ (BTC) ₂ (Me ₂ NH) ₂ (H ₂ O)	36.8	–	Q _{st}	180
Mo ₃ (BTC) ₂ (DMF) _{0.5}	25.6	–	Q _{st}	180
[Ru ₃ (BTC) ₂](BTC) _{0.5}	32.6	–	Q _{st}	180
Mg ₂ (dhtp)	47	186	VTIR	103
Zn ₂ (dhtp)	30	–	Q _{st}	17
Ni ₂ (dhtp)	41	–	Q _{st}	128
Co ₂ (dhtp)	37	–	Q _{st}	128
H-Beta	33	146	VTIR	181
H-ZSM-5	31.2	140	VTIR	182
H-FER	30.1	124	VTIR	183
H-Y	28.5	129	VTIR	184
Li-ZSM-5	58.9	–	Q _{st}	185
Na-A	42-44 ^b	135-140 ^b	VTIR	174
Na-X	49.1	–	Q _{st}	186
Na-FER	45-52 ^b	–	Q _{st}	187
Na-ZSM-5	50	–	Q _{st}	186
K-FER	40-43 ^b	148-152 ^b	VTIR	188
K-L	42.5	182	VTIR	189
K-ZSM-5	44.1	–	Cal	131
Rb-ZSM-5	34.9	–	Q _{st}	185
Cs-ZSM-5	33	–	Q _{st}	185
Ca-A	58	–	Q _{st}	84
Ca-CHA	70	–	Q _{st}	190
MIL-100(Cr)	63	210	VTIR	Esta memoria
MIL-100(V)	54	198	VTIR	Esta memoria
MIL-100(Sc)	48	178	VTIR	Esta memoria
MIL-101(Cr)	45	176	VTIR	Esta memoria

^aVTIR, Espectroscopía Infrarroja de Temperatura Variable; Q_{st}, Calor isostérico de adsorción; Cal, calorimetría

^bDepende del centro de adsorción

CONCLUSIONE'S



4. CONCLUSIONES

En la presente memoria se da cuenta de la síntesis de redes metalo-orgánicas con centros metálicos coordinativamente insaturados; así como de un estudio espectroscópico y termodinámico de la adsorción de hidrógeno y dióxido de carbono en esas redes metalo-orgánicas. De los resultados obtenidos, que fueron analizados en el contexto más amplio de la adsorción de H₂ y CO₂ en otras redes metalo-orgánicas y zeolitas intercambiadas con cationes alcalinos y alcalinotérreos, usando para ello los oportunos datos bibliográficos, se pueden extraer las siguientes conclusiones más significativas:

1. Se pusieron a punto métodos de síntesis para la preparación de redes metalo-orgánicas del tipo MOF-74, MIL-101 y MIL-100 con centros metálicos coordinativamente insaturados con el propósito de obtener materiales porosos que presenten una alta entalpía de adsorción de hidrógeno y dióxido de carbono. La estructura y morfología de estos materiales, así como la presencia de centros metálicos coordinativamente insaturados se caracterizaron mediante adecuadas técnicas instrumentales.
2. Los estudios realizados mediante espectroscopía infrarroja de hidrógeno adsorbido mostraron que no existe una correlación directa entre la magnitud del desplazamiento batocrómico del modo de tensión H–H (con respecto a la molécula de H₂ libre) y el poder de polarización del catión, poniendo así de manifiesto que el entorno de coordinación de los iones contribuye de manera significativa a las diferencias observadas en la frecuencia de tensión H–H del hidrógeno adsorbido sobre cada una de las muestras.
3. Mediante espectroscopía IR a temperatura variable se determinó la entalpía estándar de adsorción del hidrógeno en las redes metalo-orgánicas Mg-MOF-74, Co-MOF-74, MIL-101(Cr), MIL-100(Cr) y MIL-100(Sc), cuyos valores varían entre -6.9 y -11.2 kJ mol⁻¹. La comparación con datos existentes en la literatura sobre la adsorción de hidrógeno en otras redes metalo-orgánicas y en zeolitas demostró que los valores de entalpía estándar de adsorción de H₂ en algunas de las muestras preparadas se encuentran entre los más altos publicados sobre redes metalo-orgánicas, y son superiores a los de algunas zeolitas. Además, la comparación de los valores obtenidos con los existentes en la bibliografía puso de manifiesto que, aunque uno de los factores

determinantes de la energía de interacción entre los centros metálicos y el hidrógeno es el poder de polarización del catión involucrado en el proceso de adsorción, el entorno en el que se encuentra dicho catión contribuye también de manera decisiva en la magnitud de dicha energía de interacción.

4. Los estudios termodinámicos sobre la adsorción localizada de hidrógeno en centros metálicos coordinativamente insaturados de redes metalo-orgánicas demostraron la existencia de una correlación positiva (no lineal) entre los valores de entalpía y entropía estándar de adsorción de hidrógeno, similar a la encontrada en el caso de las zeolitas. Se ha establecido que, debido a esta correlación, para un óptimo almacenamiento y liberación de hidrógeno a temperatura ambiente y presión comprendida entre 30 y 1.5 bar, sería necesario un valor de entalpía estándar de adsorción en el intervalo de -22 a -25 kJ mol^{-1} .

5. La espectroscopía infrarroja de dióxido de carbono adsorbido sobre las muestras MIL-100(Cr), MIL-100(V), MIL-100(Sc) y MIL-101(Cr) demostró que las interacciones de dispersión entre el adsorbato y el entorno de red del ión juegan un papel importante en la adsorción del CO_2 , y tienen un efecto significativo sobre las propiedades vibracionales del dióxido de carbono adsorbido en este tipo de materiales.

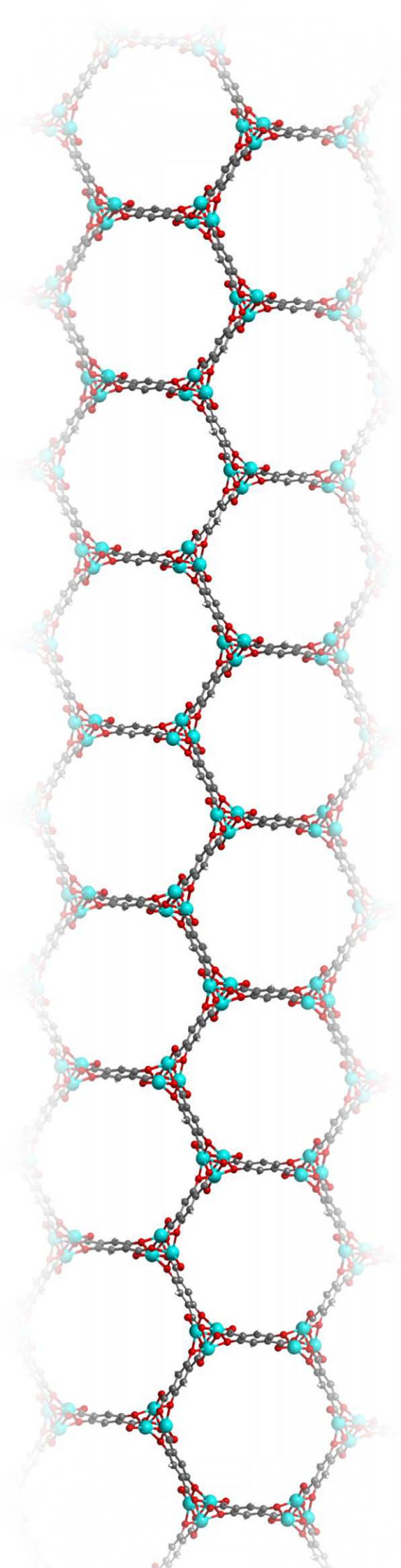
6. Los valores de entalpía estándar de adsorción de dióxido de carbono obtenidos mediante espectroscopía infrarroja a temperatura variable para las muestras MIL-100(Cr), MIL-100(V), MIL-100(Sc) y MIL-101(Cr) fueron -63 , -54 , -48 y -45 kJ mol^{-1} , respectivamente. Estos valores se encuentran entre los más altos publicados para redes metalo-orgánicas, lo que pone de manifiesto que la incorporación de centros metálicos con una elevada densidad de carga incrementa la afinidad de este tipo de materiales por el CO_2 a bajas presiones. Sin embargo, la comparación de los valores de ΔH^0 y ΔS^0 obtenidos en este estudio con datos existentes en la literatura, referentes al proceso de adsorción de CO_2 sobre diferentes redes metalo-orgánicas con centros metálicos coordinativamente insaturados, ha demostrado que la termodinámica del proceso de adsorción del CO_2 , al igual que en el caso de la adsorción de H_2 , depende no solo de la naturaleza del catión sino también del entorno en el que se encuentra el mismo.

7. Los valores de ΔH^0 y ΔS^0 obtenidos en este estudio sobre la adsorción de dióxido de carbono en redes metalo-orgánicas con centros metálicos coordinativamente insaturados presentan una correlación positiva similar a la obtenida en el estudio de la adsorción

localizada de hidrógeno; es decir, a mayores valores de ΔH^0 le corresponden mayores valores de ΔS^0 .

8. Finalmente cabe destacar que la síntesis de redes metalo-orgánicas que contienen cationes metálicos coordinativamente insaturados, y con alto poder de polarización, permite aumentar el valor de la correspondiente entalpía estándar de adsorción, tanto del hidrógeno como del dióxido de carbono, y, en consecuencia, la afinidad de este tipo de materiales por ambos gases; mejorando así su capacidad de adsorción selectiva tanto del H_2 como del CO_2 en presencia de otros gases. Este hecho, junto con otras características favorables que presentan las redes metalo-orgánicas hacen que estos materiales constituyan una vía importante de investigación tanto para el almacenamiento eficiente (a bajo coste) de hidrógeno como para la captura de dióxido de carbono.

BIBLIOGRAFÍA



5. BIBLIOGRAFÍA

- 1 Sumida, K.; Stück, D.; Mino, L.; Chai, J. D.; Bloch, E. D.; Zavorotynska, O.; Murray, L. J.; Dinca, M.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Head-Gordon, M.; Long, J. R. (2013)
J. Am. Chem. Soc., **135**, 1083.
- 2 Van de Voorde, B.; Boulhout, M.; Vermoortele, F.; Horcajada, P.; Cunha, D.; Lee, J. S.; Chang, J. S.; Gibson, E.; Daturi, M.; Lavalley, J. C.; Vimont, A.; Beurroies, I.; De Vos, D. E. (2013)
J. Am. Chem. Soc., **135**, 9849.
- 3 Colombo, V.; Galli, S.; Choi, H. J.; Han, G. D.; Maspero, A.; Palmisano, G.; Masciocchi, N.; Long, J. R. (2011)
Chem. Sci., **2**, 1311.
- 4 Noro, S.; Kitagawa, S.; Akutagawa, T.; Nakamura, T. (2009)
Prog. Polym. Sci., **34**, 240.
- 5 Frigoli, M.; El Osta, R.; Marrot, J.; Medina, M. E.; Walton, R. I.; Millange, F. (2013)
Eur. J. Inorg. Chem., **7**, 1138.
- 6 Jiang, C. H.; Song, L. F.; Jiao, C. L.; Zhang, J.; Sun, L. X.; Xu, F.; Du, Y.; Cao, Z. (2011)
J. Therm. Anal. Calorim., **103**, 373.
- 7 Lim, W. X.; Thornton, A. W.; Hill, A. J.; Cox, B. J.; Hill, J. M.; Hill, M. R.; (2013)
Langmuir, **29**, 8524.
- 8 Mallick, A.; Saha, S.; Pachfule, P.; Roy, S.; Banerjee, R. (2010)
J. Mater. Chem., **20**, 9073.
- 9 Chen, Y.; Ma, S. (2012)
Rev. Inorg. Chem., **32**, 81.
- 10 Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. (2013)
Science, **341**, 1230444.
- 11 Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. (2004)
Angew. Chem. Int. Ed., **43**, 2334.
- 12 Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T. M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. (2001)
Acc. Chem. Res., **34**, 319.

- 13 Guo, Z.; Wu, H.; Srinivas, G.; Zhou, Y.; Xiang, S.; Chen, Z.; Yang, Y.; Zhou, W.; O’Keeffe, M.; Chen, B. (2011)
Angew. Chem. Int. Ed., **50**, 3178.
- 14 Wu, H.; Zhou, W.; Yildirim, T. (2009)
J. Am. Chem. Soc., **131**, 4995.
- 15 Llewellyn, P. L.; Bourrelly, S.; Serre, C.; Vimont, A.; Daturi, M.; Hamon, L.; De Weireld, G.; Chang, J. S.; Hong, D.; Hwang, Y. K.; Jhung, S. H.; Férey, G. (2008)
Langmuir, **24**, 7245.
- 16 Yu, D.; Yazaydin, A. O.; Lane, J. R.; Dietzel, P. D. C.; Snurr, R. Q. (2013)
Chem. Sci., **4**, 3544.
- 17 Simmons, J. M.; Wu, H.; Zhou, W.; Yildirim, T. (2011)
Energy Environ. Sci., **4**, 2177.
- 18 Férey, G.; Serre, C.; Devic, T.; Maurin, G.; Jobic, H.; Llewellyn, P. L.; De Weireld, G.; Vimont, A.; Daturi, M.; Chang, J. S. (2011)
Chem. Soc. Rev., **40**, 550.
- 19 Sumida, K.; Horike, S.; Kaye, S. S.; Herm, Z. R.; Quenn, W. L.; Brown, C. M.; Grandjean, F.; Long, G. J.; Dailly, A.; Long, J. R. (2010)
Chem. Sci., **1**, 184.
- 20 Dinca, M.; Long, J. R. (2008)
Angew. Chem. Int. Ed., **47**, 6766.
- 21 Vitillo, J. G.; Regli, L.; Chavan, S.; Ricchiardi, G.; Spoto, G.; Dietzel, P. D. C.; Bordiga, S.; Zecchina, A. (2008)
J. Am. Chem. Soc., **130**, 8386.
- 22 Li, J.; Kuppler, R. J.; Zhou, H. (2009)
Chem. Soc. Rev., **38**, 1477.
- 23 Yan, Q.; Lin, Y.; Kong, C.; Chen, L. (2013)
Chem. Commun., **49**, 6873.
- 24 Montoro, C.; García, E.; Calero, S.; Pérez-Fernández, M. A.; López, A. L.; Barea, E.; Navarro, J. A. R. (2012)
J. Mater. Chem., **22**, 10155.
- 25 Roy, P.; Schaate, A.; Behrens, P.; Godt, A. (2012)
Chem. Eur. J., **18**, 6979.
- 26 Cohen, S. M. (2012)
Chem. Rev., **112**, 970.

- 27 Deng, H.; Grunder, S.; Cordova, K. E.; Valente, C.; Furukawa, H.; Hmadeh, M.; Gándara, F.; Whalley, A. C.; Liu, Z.; Asahina, S.; Kazumori, H.; O’Keeffe, M.; Terasaki, O.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M. (2012)
Science, **336**, 1018.
- 28 Padial, N. M.; Quartapelle-Procopio, E.; Montoro, C.; López, E.; Oltra, J. E.; Colombo, V.; Maspero, A.; Masciocchi, N.; Galli, S.; Senkovska, I.; Kaskel, S.; Barea, E.; Navarro, J. A. R. (2013)
Angew. Chem. Int. Ed., **52**, 8290.
- 29 Furukawa, H.; Ko, N.; Go, Y. B.; Aratani, N.; Choi, S. B.; Choi, E.; Yazaydin, A. O.; Snurr, R. Q.; O’Keeffe, M.; Kim, J.; Yaghi, O. M. (2010)
Science, **329**, 424.
- 30 Férey, G. (2008)
Chem. Soc. Rev., **37**, 191.
- 31 Jian, H. L.; Makal, T. A.; Zhou, H. C. (2013)
Coord. Chem. Rev., **257**, 2232.
- 32 Farha, O. K.; Eryazici, I.; Jeong, N. C.; Hauser, B. G.; Wilmer, C. E.; Sarjeant, A. A.; Snurr, R. Q.; Nguyen, S. T.; Yazaydin, A. O.; Hupp, J. T. (2012)
J. Am. Chem. Soc., **134**, 15016.
- 33 Schneemann, A.; Henke, S.; Schwedler, I.; Fischer, R. A. (2014)
ChemPhysChem, **15**, 823.
- 34 Mason, J. A.; Veenstra, M.; Long, J. R. (2014)
Chem. Sci., **5**, 32.
- 35 Kim, S. N.; Kim, J.; Kim, H. Y.; Cho, H. Y.; Ahn, W. S. (2013)
Catal. Today, **204**, 85.
- 36 Valvekens, P.; Vermoortele, F.; De Vos, D. E. (2013)
Catal. Sci. Technol., **3**, 1435.
- 37 Jayaramulu, K.; Reddy, S. K.; Hazra, A.; Balasubramanian, S.; Maji, T. K. (2012)
Inorg. Chem., **51**, 7103.
- 38 Corma, A.; García, H.; Llabrés i Xamena, F. X. (2010)
Chem. Rev., **110**, 4606.
- 39 Cao, J.; Gao, Y.; Wang, Y.; Du, C.; Liu, Z. (2013)
Chem. Commun., **49**, 6897.
- 40 Liu, B. (2012)
J. Mater. Chem., **22**, 10094.

- 41 Li, Y. W.; Li, J. R.; Wang, L. F.; Zhou, B. Y.; Chen, Q.; Bu, X. H. (2013)
J. Mater. Chem. A, **1**, 495.
- 42 Yi, F. Y.; Yang, W.; Sun, Z. M. (2012)
J. Mater. Chem., **22**, 23201.
- 43 Juan-Alcañiz, J.; Gascon, J.; Kapteijn, F. (2012)
J. Mater. Chem., **22**, 10102.
- 44 Cunha, D.; Yahia, M. B.; Hall, S.; Miller, S. R.; Chevreau, H.; Elkaïm, E.; Maurin, G.; Horcajada, P.; Serre, C. (2013)
Chem. Mater., **25**, 2767.
- 45 Rojas, S.; Wheatley, P. S.; Quartapelle-Procopio, E.; Gil, B.; Marszalek, B.; Morris, R. E.; Barea, E. (2013)
CrystEngComm, **15**, 9364.
- 46 Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P. K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Férey, G.; Morris, R. E.; Serre, C. (2012)
Chem. Rev., **112**, 1232.
- 47 Li, S. L.; Xu, Q. (2013)
Energy Environ. Sci, **6**, 1656.
- 48 Kim, J.; Yang, S. T.; Choi, S. B.; Sim, J.; Kim, J.; Ahn, W. S. (2011)
J. Mater. Chem., **21**, 3070.
- 49 Li, M.; Dinca, M. (2014)
Chem. Sci., **5**, 107.
- 50 Singh, N. K.; Hardi, M.; Balema, V. P. (2013)
Chem. Commun., **49**, 972.
- 51 Klinowski, J.; Paz, F. A. A.; Silva, P.; Rocha, J. (2011)
Dalton Trans., **40**, 321.
- 52 Mazloomi, K.; Gomes, C. (2012)
Renew. Sustain. Energy Rev., **16**, 3024.
- 53 Gupta, R. B. (2009)
“Hydrogen Fuel Production, Transport, and Storage”
Taylor & Francis: New York.
- 54 Züttel, A.; Borgschulte, A.; Schlapbach, L. (2008)
“Hydrogen as a Future Energy Carrier”
Wiley-VCH: Weinheim.
- 55 Muradov, N. Z.; Veziroglu, T. N. (2008)
Int. J. Hydrogen Energy, **33**, 6804.

- 56 Barreto, L.; Makihira, A.; Riahi, K. (2003)
Int. J. Hydrogen Energy, **28**, 267.
- 57 Peavey, M. A. (1998)
“Fuel from Water”
Merit: Louisville, KY.
- 58 Strub, A. A.; Imarisio, G. (1980)
“Hydrogen as an energy vector”
D. Reidel: Dordrecht.
- 59 Durbin, D. J.; Malardier-Jugroot, C. (2013)
Int. J. Hydrogen Energy, **38**, 14595.
- 60 Van den Berg, A. W. C.; Areán, C. O. (2008)
Chem. Commun., **6**, 668.
- 61 Van den Berg, A. W. C.; Bromley, S. T.; Jansen, J. C. (2005)
Microporous Mesoporous Mater., **78**, 63.
- 62 Nechaev, Y. S.; Alexeeva, O. K. (2003)
Int. J. Hydrogen Energy, **28**, 1433.
- 63 Dell, R. M.; Rand, D. A. J. (2001)
J. Power Sources, **100**, 2.
- 64 Eberle, U. (2007)
J. Power Sources, **165**, 833.
- 65 Aceves, S. M.; Berry, G. D.; Martinez-Frias, J.; Espinosa-Loza, F. (2006)
Int. J. Hydrogen Energy, **31**, 2274.
- 66 Sackintuna, B.; Lamri-Darkrim, F.; Hirscher, M. (2007)
Int. J. Hydrogen Energy, **32**, 1221.
- 67 Pachauri, R. K.; Reisinger, A. (Eds.) (2007)
“IPCC Fourth Assesment Report: Climate Change 2007”
IPCC (<http://www.ipcc.ch/index.htm>).
- 68 Hunt, A. J.; Sin, E. H. K.; Marriot, R.; Clark, J. H. (2010)
ChemSusChem, **3**, 306.
- 69 Jacobson, M. Z. (2009)
Energy Environ. Sci., **2**, 148.
- 70 Orr, F. M. (2009)
Energy Environ. Sci., **2**, 449.

- 71 Metz, B.; Davidson, O.; Coninck, H.; Loos, M.; Meyer, L. (Eds.) (2005)
“IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage”
Cambridge University Press.
- 72 Rubin, E. S.; Mantripragada, H.; Marks, A.; Versteeg, P.; Kitchin, J. (2012)
Prog. Energy. Combust. Sci., **38**, 630.
- 73 Rackley, S. A. (2010)
“Carbon Capture and Storage”
Butterworth-Heinemann: Cambridge.
- 74 Haszeldine, R. S. (2009)
Science, **325**, 1647.
- 75 Davidson, J. (2007)
Energy, **32**, 1163.
- 76 Rochelle, G. T. (2009)
Science, **325**, 1652.
- 77 Stone, E. J.; Lowe, J. A.; Shine, K. P. (2009)
Energy Environ. Sci., **2**, 81.
- 78 Hart, A.; Gnanedran, N. (2009)
Energy Procedia, **1**, 697.
- 79 Brunetti, A.; Scura, F.; Barbieri, G.; Drioli, E. (2010)
J. Membr. Sci., **359**, 115.
- 80 D’Alessandro, D. M.; Smit, B.; Long, J. R. (2010)
Angew. Chem. Int. Ed., **49**, 6058.
- 81 Choi, S.; Drese, J. H.; Jones, C. W. (2009)
ChemSusChem, **2**, 796.
- 82 Feng, B.; An, M.; Tan, E. (2007)
Energy Fuels, **21**, 426.
- 83 Antoniou, M. K.; Diamanti, E. K.; Enotiadis, A.; Policicchio, A.; Dimos, K.;
Ciuchi, F.; Maccallini, E.; Gournis, D.; Agostino, R. G. (2014)
Microporous Mesoporous Mater., **188**, 16.
- 84 Bae, T. H.; Hudson, M. R.; Mason, J. A.; Queen, W. L.; Dutton, J. J.; Sumida, K.;
Micklash, K. J.; Kaye, S. S.; Brown, C. M.; Long, J. R. (2013)
Energy Environ. Sci., **6**, 128.
- 85 Xia, Y.; Yang, Z.; Zhu, Y. (2013)
J. Mater. Chem. A, **1**, 9365.

- 86 Patel, H. A.; Yavuz, C. T. (2012)
Chem. Commun., **48**, 9989.
- 87 Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T. H.; Long, J. R. (2012)
Chem. Rev., **112**, 724.
- 88 Sculley, J.; Yuan, D.; Zhou, H. C. (2011)
Energy Environ. Sci., **4**, 2721.
- 89 Cmarik, G. E.; Kim, M.; Cohen, S. M.; Walton, K. S. (2012)
Langmuir, **28**, 15606.
- 90 Park, H. J.; Suh, M. P. (2013)
Chem. Sci., **4**, 685.
- 91 Himsl, D.; Wallacher, D.; Hartmann, M. (2009)
Angew. Chem. Int. Ed., **48**, 4639.
- 92 Queen, W. L.; Bloch, E. D.; Brown, C. M.; Hudson, M. R.; Mason, J. A.; Murray, L. J.; Ramirez-Cuesta, A. J.; Peterson, V. K.; Long, J. R. (2012)
Dalton Trans., **41**, 4180.
- 93 Klug, H. P.; Alexander, L. E. (1974)
“X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials”
Wiley: New York.
- 94 Azároff, L. V.; Buerger, M. J. (1958)
“The Powder Method in X-ray Crystallography”
McGraw Hill: New York.
- 95 James, R. W. (1962)
“The Optical Principles of the diffraction of X-rays”
G. Bell and Sons: London.
- 96 Bragg, W. H. (1915)
Nature, **95**, 561.
- 97 Nachtigall, P.; Delgado, M. R.; Nachtigallova D.; Areán C. O. (2012)
Phys. Chem. Chem. Phys., **14**, 1552.
- 98 Lamberti, C.; Zecchina, A.; Groppo, E.; Bordiga, S. (2010)
Chem. Soc. Rev., **39**, 4951.
- 99 Lavalley, J. C. (1996)
Catal. Today., **27**, 377.
- 100 Lercher, J. A.; Gründling, C.; Eder-Mirth, G. (1996)
Catal. Today., **27**, 353.

- 101 Zecchina, A.; Areán, C. O. (1996)
Chem. Soc. Rev., **25**, 187.
- 102 Volkringer C.; Leclerc H.; Lavalley, J. C.; Loiseau, T.; Férey, G.; Daturi, M.; Vimont, A. (2012)
J. Phys. Chem. C, **116**, 5710.
- 103 Valenzano, L.; Civalleri, B.; Chavan, S.; Palomino, G. T.; Areán, C. O.; Bordiga, S. (2010)
J. Phys. Chem. C., **114**, 11185.
- 104 Chavan, S.; Bonino, F.; Vitillo, J. G.; Groppo, E.; Lamberti, C.; Dietzel, P. D. C.; Zecchina, A.; Bordiga, S. (2009)
Phys. Chem. Chem. Phys., **11**, 9811.
- 105 Bordiga, S.; Regli, L.; Bonino, F.; Groppo, E.; Lamberti, C.; Xiao, B.; Wheatley, P. S.; Morris, R. E.; Zecchina, A. (2007)
Phys. Chem. Chem. Phys., **9**, 2676.
- 106 Noei, H.; Kozachuk, O.; Amirjalayer, S.; Bureekaew, S.; Kauer, M.; Schmid, R.; Marler, B.; Muhler, M.; Fischer, R. A.; Wang, Y. (2013)
J. Phys. Chem. C, **117**, 5658.
- 107 Bulánek, R.; Koudelková, E. (2012)
Microporous Mesoporous Mater., **151**, 149.
- 108 Drenchev, N.; Ivanova, E.; Mihaylov, M.; Hadjiivanov, K. (2010)
Phys. Chem. Chem. Phys., **12**, 6423.
- 109 Vimont, A.; Goupil, J.; Lavalley, J.; Daturi, M.; Surblé, S.; Serre, C.; Millange, F.; Férey, G.; Audebrand, N. (2006)
J. Am. Chem. Soc., **128**, 3218.
- 110 Hadjiivanov, K.; Knözinger, H.; Mihaylov, M. (2002)
J. Phys. Chem. B, **106**, 2618.
- 111 Platero, E. E.; Mentrui, M. P.; Areán, C. O.; Zecchina, A. (1996)
J. Catal., **162**, 268.
- 112 Zecchina, A.; Bordiga, S.; Lamberti, C.; Spoto, G.; Carnelli, L.; Areán, C. O. (1994)
J. Phys. Chem., **98**, 9577.
- 113 Scarano, D.; Spoto, G.; Zecchina, A.; Reller, A. (1989)
Surf. Sci., **211**, 1012.
- 114 Dixon, D. A.; Gole, J. L.; Komornicki, A. (1988)
J. Phys. Chem., **92**, 1378.

- 115 Platero, E. E.; Scarano, D.; Spoto, G.; Zecchina, A. (1985)
Faraday Discuss. Chem. Soc., **80**, 183.
- 116 Bordiga, S.; Palomino, G. T.; Pazè, C.; Zecchina, A. (2000)
Microporous Mesoporous Mater., **34**, 67.
- 117 Bordiga, S.; Lamberti, C.; Geobaldo, F.; Zecchina, A.; Palomino, G. T.; Areán, C. O. (1995)
Langmuir, **11**, 527.
- 118 Ghiotti, G.; Garrone, E.; Morterra, C.; Boccuzzi, F. (1979)
J. Phys. Chem., **83**, 2863.
- 119 Areán C. O.; Nachtigallová, D.; Nachtigall, P.; Garrone, E.; Delgado, M. R. (2007)
Phys. Chem. Chem. Phys., **9**, 1421.
- 120 Garrone, E.; Areán, C. O. (2005)
Chem. Soc. Rev., **34**, 846.
- 121 Areán, C. O.; Manoilova, O. V.; Palomino, G. T.; Delgado, M. R.; Tsyganenko, A. A.; Bonelli, B.; Garrone, E. (2002)
Phys. Chem. Chem. Phys., **4**, 5713.
- 122 Marchese, L.; Bordiga, S.; Coluccia, S.; Martra, G.; Zecchina, A. (1993)
J. Chem. Soc. Faraday Trans., **89**, 3483.
- 123 Tsyganenko, A. A. (2013)
Top. Catal., **56**, 905.
- 124 Tsyganenko, A. A.; Storozhev, P. Yu.; Areán, C. O. (2004)
Kinet. Catal., **45**, 530.
- 125 Lieb, A.; Leclerc, H.; Devic, T.; Serre, C.; Margiolaki, I.; Mahjoubi, F.; Lee, J. S.; Vimont, A.; Daturi, M.; Chang, J. S. (2012)
Microporous Mesoporous Mater., **157**, 18.
- 126 Li, Y. T.; Cui, K. H.; Li, J.; Zhu, J. Q.; Wang, X.; Tian, Y. Q. (2011)
Chin. J. Inorg. Chem., **27**, 951.
- 127 Dietzel, P. D. C.; Blom, R.; Fjellvag, H. (2008)
Eur. J. Inorg. Chem., **23**, 3624.
- 128 Caskey, S. R.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J. (2008)
J. Am. Chem. Soc., **130**, 10870.
- 129 Férey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surblé, S.; Margiolaki, I. (2005)
Science, **309**, 2040.

- 130 Férey, G.; Serre, C.; Mellot-Draznieks, C.; Millange, F.; Surblé, S.; Dutour, J.; Margiolaki, I. (2004)
Angew. Chem. Int. Ed., **43**, 6296.
- 131 Bonelli, B.; Civalleri, B.; Fubini, B.; Ugliengo, P.; Areán, C. O.; Garrone, E. (2000)
J. Phys. Chem. B, **104**, 10978.
- 132 Areán, C. O.; Palomino, G. T.; Zecchina, A.; Bordiga, S.; Llabrés i Xamena, F. X.; Pazè C. (2000)
Catal. Lett., **66**, 231.
- 133 Chavan S.; Vitillo, J. G.; Groppo, E.; Bonino, F.; Lamberti, C.; Dietzel, P. D. C.; Bordiga, S. (2009)
J. Phys. Chem. C., **113**, 3292.
- 134 Zecchina, A.; Coluccia, S.; Guglielminotti, E.; Ghiotti, G. (1971)
J. Phys. Chem., **75**, 2774.
- 135 Wuttke, S.; Bazin, P.; Vimont, A.; Serre, C.; Seo, Y.; Hwang, Y. K.; Chang, J.; Férey, G.; Daturi, M. (2012)
Chem. Eur. J., **18**, 11959.
- 136 Venkov, T. V.; Hess, C.; Jentoft, F. C. (2007)
Langmuir, **23**, 1768.
- 137 Senchenya, I. N.; Kazansky, V. B. (1998)
Kinet. Katal., **29**, 1158.
- 138 Koubi, L.; Blain, M.; Cohen de Lara, E.; Leclercq, J. M. (1994)
Chem. Phys. Lett., **217**, 544.
- 139 Areán, C. O.; Palomino, G. T.; Carayol, M. R. L. (2007)
Appl. Surf. Sci., **253**, 5701.
- 140 Palomino, G. T.; Areán, C. O.; Carayol, M. R. L. (2010)
Appl. Surf. Sci., **256**, 5281.
- 141 Areán, C. O.; Palomino, G. T.; Carayol, M. R. L.; Pulido, A.; Rubes, M.; Bludský, O.; Nachtigall, P. (2009)
Chem. Phys. Lett., **477**, 139.
- 142 Torres, F. J.; Ugliengo, P.; Civalleri, B.; Terentyev, A.; Pisani, C. (2008)
Int. J. Hydrogen Energy, **33**, 746.
- 143 Bordiga, S.; Garrone, E.; Lamberti, C.; Zecchina, A.; Areán, C. O.; Kazansky, V. B.; Kustov, L. M. (1994)
J. Chem. Soc. Faraday Trans., **90**, 3367.

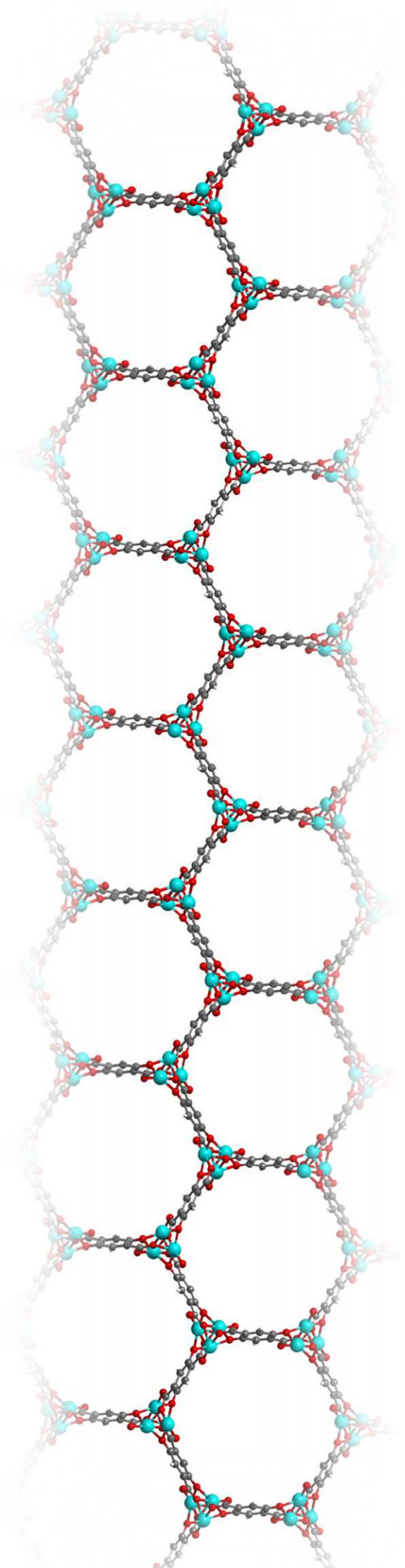
- 144 Kustov, L. M.; Kazansky, V. B. (1991)
J. Chem. Soc. Faraday Trans., **87**, 2675.
- 145 Dietzel, P. D. C.; Georgiev, P. A.; Eckert, J.; Blom, R.; Sträsle, T.; Unruh, T. (2010)
Chem. Commun., **46**, 4962.
- 146 Latroche, M.; Surlblé, S.; Serre, C.; Mellot-Draznieks, C.; Llewelyn, P. L.; Lee, J. H.; Chang, J. S.; Jhun, S. H.; Férey, G. (2006)
Angew. Chem. Int. Ed., **45**, 8227.
- 147 Sumida, K.; Hill, M. R.; Horike, S.; Dailly, A.; Long, J. R. (2009)
J. Am. Chem. Soc., **131**, 15120.
- 148 Dinca, M.; Long, J. R. (2005)
J. Am. Chem. Soc., **127**, 9376.
- 149 Panella, B.; Hirscher, M.; Pütter, H.; Müller, U. (2006)
Adv. Funct. Mater., **16**, 520.
- 150 Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. (2006)
J. Am. Chem. Soc., **128**, 1304.
- 151 Furukawa, H.; Miller, M. A.; Yaghi, O. M. (2007)
J. Mater. Chem., **17**, 3197.
- 152 Tranchemontagne, D. J.; Park, K. S.; Furukawa, H.; Eckert, J.; Knobler, C. B.; Yaghi, O. M. (2012)
J. Phys. Chem. C, **116**, 13143.
- 153 Ma, S.; Eckert, J.; Forster, P. M.; Yoon, J. W.; Hwang, Y. K.; Chang, J. S.; Collier, C. D.; Parise, J. B.; Zhou, H. C. (2008)
J. Am. Chem. Soc., **130**, 15896.
- 154 Zlotea, C.; Phanon, D.; Mazaj, M.; Heurtaux, D.; Guillerm, V.; Serre, C.; Horcajada, P.; Devic, T.; Magnier, E.; Cuevas, F.; Férey, G.; Llewellyn, P. L.; Latroche, M. (2011)
Dalton Trans., **40**, 4879.
- 155 Palomino, G. T.; Bonelli, B.; Areán, C. O.; Parra, J. B.; Carayol, M. R. L.; Armandi, M.; Ania, C. O.; Garrone, E. (2009)
Int. J. Hydrogen Energy, **34**, 4371.
- 156 Nachtigall, P.; Garrone, E.; Palomino, G. T.; Delgado, M. R.; Nachtigallova, D.; Areán, C. O. (2006)
Phys. Chem. Chem. Phys., **8**, 2286.

- 157 Areán, C. O.; Palomino, G. T.; Garrone, E.; Nachtigallova, D.; Nachtigall, P. (2006)
J. Phys. Chem. B, **110**, 395.
- 158 Areán, C. O.; Manoilova, O. V.; Bonelli, B.; Delgado, M. R.; Palomino, G. T.; Garrone, E. (2003)
Chem. Phys. Lett., **370**, 631.
- 159 Areán, C. O.; Delgado, M. R.; Palomino, G. T.; Rubio, M. T.; Tsyganenko, N. M.; Tsyganenko, A. A.; Garrone, E. (2005)
Microporous Mesoporous Mater., **80**, 247.
- 160 Areán, C. O.; Bonelli, B.; Delgado, M. R.; Garrone, E. (2009)
Turk. J. Chem., **33**, 599.
- 161 Garrone, E.; Bonelli, B.; Areán, C. O. (2008)
Chem. Phys. Lett., **456**, 68.
- 162 Stolov, A. A.; Herrebout, W. A.; Van der Veken, B. J. (1998)
J. Am. Chem. Soc., **120**, 7310.
- 163 Westwell, M. S.; Searle, M. S.; Klein, J.; Williams, D. H. (1996)
J. Phys. Chem., **100**, 16000.
- 164 Sugihara, G.; Shigematsu, D.; Nagadome, S.; Lee, S.; Sasaki, Y.; Igimi, H. (2000)
Langmuir, **16**, 1825.
- 165 Williams, D. H.; Stephens, E.; O'Brien, D. P.; Zhou, M. (2004)
Angew. Chem. Int. Ed., **43**, 6596.
- 166 Liu, L.; Guo, Q. X. (2001)
Chem. Rev., **101**, 673.
- 167 Williams, D. H.; Westwell, M. S. (1998)
Chem. Soc. Rev., **27**, 57.
- 168 Izatt, R. M.; Bradshaw, J. S.; Pawlak, K.; Bruening, R. L.; Tarbet, B. J. (1992)
Chem. Rev., **92**, 1261.
- 169 Mulder, F. M.; Assfour, B.; Huot, J.; Dingemans, T. J.; Wagemaker, M.; Ramírez-Cuesta, A. J. (2010)
J. Phys. Chem. C, **114**, 10648.
- 170 Ramírez-Cuesta, A. J.; Mitchell, P. C. H.; Ross, D. K.; Georgiev, P. A.; Anderson, P. A.; Langmi, H. W.; Book, D. (2007)
J. Mater. Chem., **17**, 2533.
- 171 Bhatia, S. K.; Myers, A. L. (2006)
Langmuir, **22**, 1688.

- 172 Bae, Y. S.; Snurr, R. Q. (2010)
Microporous Mesoporous Mater., **132**, 300.
- 173 Herzberg, G. (1950)
“Molecular Spectra and Molecular Structure”
Van Nostrand Reinhold: New York.
- 174 Zúkal, A.; Areán, C. O.; Delgado, M. R.; Nachtigall, P.; Pulido, A.; Mayerová, J.; Čejka, J. (2011)
Microporous Mesoporous Mater., **146**, 97.
- 175 Grajciar, L.; Čejka, J.; Areán, C. O.; Palomino, G. T.; Nachtigall, P. (2012)
ChemSusChem, **5**, 2011.
- 176 Zúkal, A.; Pulido, A.; Gil, B.; Nachtigall, P.; Bludský, O.; Rubes, M.; Čejka, J. (2010)
Phys. Chem. Chem. Phys., **12**, 6413.
- 177 Li, B.; Zhang, Z.; Li, Y.; Yao, K.; Zhu, Y.; Deng, Z.; Yang, F.; Zhou, X.; Li, G.; Wu, H.; Nijem, N.; Chabal, Y. J.; Lai, Z.; Han, Y.; Shi, Z.; Feng, S.; Li, J. (2012)
Angew. Chem. Int. Ed., **51**, 1412.
- 178 Nijem, N.; Canepa, P.; Kong, L.; Wu, H.; Li, J.; Thonhauser, T.; Chabal, Y. J. (2012)
J. Phys.: Condens. Matter, **24**, 424203.
- 179 Culp, J. T.; Goodman, A. L.; Chirdon, D.; Sankar, S. G.; Matranga, C. (2010)
J. Phys. Chem. C, **114**, 2184.
- 180 Wade, C. R.; Dinca, M. (2012)
Dalton Trans., **41**, 7931.
- 181 Delgado, M. R.; Areán, C. O. (2011)
Energy, **36**, 5286.
- 182 Armandi, M.; Garrone, E.; Areán, C. O.; Bonelli, B. (2009)
ChemPhysChem, **10**, 3316.
- 183 Pulido, A.; Delgado, M. R.; Bludský, O.; Rubes, M.; Nachtigall, P.; Areán, C. O. (2009)
Energy Environ. Sci., **2**, 1187.
- 184 Areán, C. O.; Delgado, M. R. (2010)
Appl. Surf. Sci., **256**, 5259.
- 185 Yamazaki, T.; Katoh, M.; Ozawa, S.; Ogino, Y. (1993)
Mol. Phys., **80**, 313.

- 186 Dunne, J. A.; Rao, M.; Sircar, S.; Gorte, R. J.; Myers, A. L. (1996)
Langmuir, **12**, 5896.
- 187 Pulido, A.; Nachtigall, P.; Zukal, A.; Domínguez, I.; Čejka, J. (2009)
J. Phys. Chem. C, **113**, 2928.
- 188 Areán, C. O.; Delgado, M. R.; Bibiloni, G. F.; Bludský, O.; Nachtigall, P. (2011)
ChemPhysChem, **12**, 1435.
- 189 Areán, C. O.; Bibiloni, G. F.; Delgado, M. R. (2012)
Appl. Surf. Sci., **259**, 367.
- 190 Khvoshchev, S. S.; Zverev, A. V. (1991)
Zeolites, **11**, 742.

ANEXO



6. ANEXO

La investigación científica descrita en esta Memoria ha sido objeto de cuatro publicaciones científicas:

- 1) Areán, C. O.; Chavan, S.; Cabello, C. P.; Garrone, E.; Palomino, G. T. (2010) *ChemPhysChem*, **11**, 3237.
“Thermodynamics of Hydrogen Adsorption on Metal-Organic Frameworks”
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cphc.201000523/full>
- 2) Palomino, G. T.; Cabello, C. P.; Areán, C. O. (2011) *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1703.
“Enthalpy-Entropy Correlation for Hydrogen Adsorption on MOFs: Variable-Temperature FTIR Study of Hydrogen Adsorption on MIL-100(Cr) and MIL-101(Cr)”
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ejic.201001116/full>
- 3) Areán, C. O.; Cabello, C. P.; Palomino, G. T. (2012) *Chemical Physics Letters*, **521**, 104.
“Infrared spectroscopic and thermodynamic study on hydrogen adsorption on the metal-organic framework MIL-100(Sc)”
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261411014473>
- 4) Cabello, C. P.; Rumori, P.; Palomino, G. T. (2014) *Microporous Mesoporous Mater.*, **190**, 234.
“Carbon dioxide adsorption on MIL-100(M) (M = Cr, V, Sc) metal-organic frameworks: IR spectroscopic and thermodynamic studies”
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181114000766>

