

# Materiales MOF para el almacenamiento de hidrógeno

M. Gisela Orcajo, Juan A. Botas, Guillermo Calleja, Manuel Sánchez-Sánchez

**Resumen:** El estudio de materiales adsorbentes con propiedades texturales mejoradas ha cobrado gran interés en los últimos años debido al potencial que presentan para el almacenamiento de hidrógeno y otros gases con interés energético y/o medioambiental. En este sentido, los materiales MOF (“Metal-Organic Framework”) han supuesto un salto cualitativo en síntesis racional y control de las propiedades físico-químicas con respecto a los materiales adsorbentes convencionales, ya que permiten aplicar diferentes estrategias experimentales de síntesis y modificación post-síntesis debido a su enorme versatilidad química y estructural, permitiendo diseñar así sus propiedades prácticamente “a la carta” para aumentar su afinidad por el hidrógeno.

**Palabras clave:** Materiales metal-orgánicos, adsorción, hidrógeno, afinidad, porosidad.

**Abstract:** The study of sorbent materials having prominent textural properties gathers strength during last years due to their potential application for hydrogen storage. In this sense, the discovery of MOF materials has meant a qualitative leap in rational synthesis and control of physico-chemical properties with respect to conventional sorbent materials, allowing to apply experimental strategies of synthesis and post-modification processes according to their extraordinary chemical and structural versatility, the isomorphic substitution of metal ions forming their framework clusters or ionic exchange in some cases, consequently tailoring their final properties for enhancing their affinity for hydrogen or for extending their application to other fields.

**Keywords:** Metal-organic materials, adsorption, hydrogen, affinity, porosity.

## Introducción

El continuo aumento de la demanda energética mundial está generando en los últimos años una fundada y creciente preocupación, ya que los recursos de los combustibles fósiles, que son la fuente energética por excelencia, son limitados y su uso conlleva un fuerte y negativo impacto ambiental. Ante el reto de sustituir progresivamente los recursos fósiles por otras formas de energía medioambientalmente aceptables, la implantación a gran escala del uso del hidrógeno como vector energético supondría una alternativa de gran interés, siempre que su producción masiva se realizara de forma sostenible utilizando energías renovables. Considerando globalmente las dificultades y retos que supone la implantación de un mercado energético basado en el hidrógeno, probablemente el más importante “por su complejidad técnica” sea el almacenamiento de hidrógeno mediante técnicas que resulten eficientes, seguras y económicamente aceptables.

Como alternativa a los métodos convencionales de almacenamiento de hidrógeno a elevada presión y/o temperaturas criogénicas, que suponen elevados gastos energéticos, materiales especiales y riesgos inherentes a las elevadas presiones necesarias, las técnicas de adsorción en materiales porosos abren una expectativa científica y tecnológicamente atractiva. La adsorción física en materiales adsorbentes tradicionales exige temperaturas demasiado bajas y alcanzan valores de almacenamiento de hidrógeno insuficientes, dadas las limitadas porosidades y bajas energías de interacción de la molécula de  $H_2$  con los centros de adsorción de sus estructuras. Por su parte, la adsorción química o quimisorción del hidrógeno en hidruros metálicos, borohidruros o alanos, presentan importantes limitaciones tanto en los procesos de adsorción como en los de desorción.<sup>1</sup>

Sin embargo, materiales porosos estables de nueva generación, con extraordinarias propiedades texturales, como los de carácter híbrido orgánico-inorgánico denominados MOF (del inglés “Metal-Organic Framework”),<sup>2</sup> constituyen una nueva vía de gran interés para la adsorción de hidrógeno, pues llegan a alcanzar valores de superficie específica BET superiores a 6.000 m<sup>2</sup>/g y capacidades de adsorción de hidrógeno muy superiores a las de los materiales microporosos convencionales, como las zeolitas o los carbones activados, cuyas capacidades de adsorción máximas aproximadas en la saturación son de un 2% en peso<sup>3</sup> y de un 5% en peso,<sup>4</sup> a 77 K, respectivamente, pero con muy bajas energías de adsorción. En todo caso, la afinidad por el hidrógeno de estos materiales MOF debe mejorarse aún más para alcanzar los valores de capacidad de adsorción de hidrógeno, bajo condiciones moderadas de presión y temperatura, establecidos por el Departamento de Energía de los Estados Unidos (9% en peso y 81 g/L para el 2015),<sup>5</sup> resultando así competitivos a nivel industrial.

Los materiales micro- y mesoporosos basados en óxidos, incluyendo las zeolitas, pueden ser fácilmente diseñados mediante el uso de plantillas moleculares o



M. G. Orcajo<sup>1</sup>

J. A. Botas<sup>1</sup>

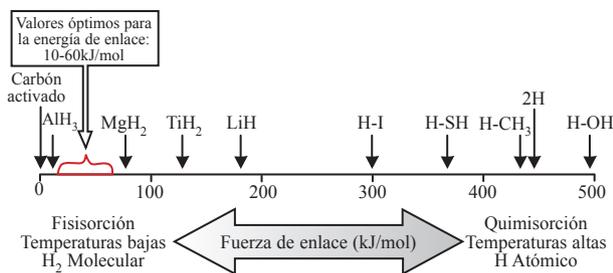
G. Calleja<sup>1</sup>

M. Sánchez-Sánchez<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Tecnología Química y Energética, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, C/ Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Madrid. C-e: [gisela.orcajo@urjc.es](mailto:gisela.orcajo@urjc.es).

<sup>2</sup> Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/ Marie Curie 2, 28049 Madrid.

Recibido: 31/05/2011. Aceptado: 31/11/2011.



**Figura 1.** Escala de las energías de enlace del hidrógeno.

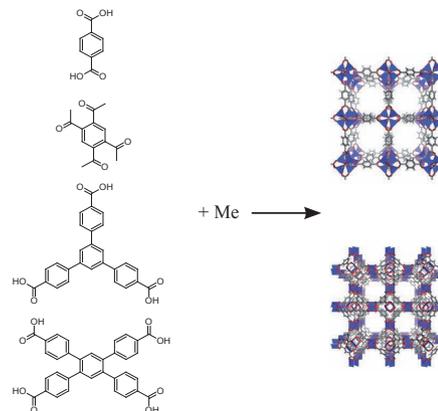
supramoleculares.<sup>6-9</sup> La naturaleza química de la superficie porosa (la superficie en la que el hidrógeno es adsorbido) es muy difícil de modificar de un modo sistemático. A este respecto, las estructuras metal-orgánicas ordenadas conocidas como MOFs se postulan como una propuesta excepcional y prometedora para el diseño y síntesis racionales de materiales porosos avanzados con superficies internas muy elevadas.<sup>10-17</sup> Además, el diseño y selección precisos de los componentes orgánicos y metálicos puede no sólo contribuir a obtener materiales con topologías específicas, sino que también puede modificar sistemáticamente la naturaleza química y electrónica de la superficie del material, introduciendo funcionalidad mediante procesos pre- o post-síntesis, y promoviendo una adsorción reversible de hidrógeno molecular con energías de interacción mucho mayores que las correspondientes a la fisiorción, pero menores que las de la quimisorción disociativa. En la Figura 1 se destacan los valores óptimos de la energía de enlace del hidrógeno que se pretenden obtener en la adsorción sobre materiales sólidos.<sup>18</sup>

## Propiedades de los materiales MOF

Desde hace varias décadas se ha descrito una gran variedad de materiales sólidos porosos compuestos por iones metálicos y especies moleculares orgánicas (ligandos), denominados materiales MOF, polímeros de coordinación, materiales orgánicos-inorgánicos híbridos o análogos organo-zeolíticos, atendiendo a diferentes criterios pero con un inevitable solapamiento en sus definiciones.<sup>19-20</sup> Aún con ese solapamiento, cada término tiene su propia connotación, y se considera a estos materiales con diferentes enfoques.<sup>21</sup> El término polímeros de coordinación sin duda puede ser el más ambiguo de los citados, debido a que sólo implica la conexión entre el metal y los monómeros de ligandos a través de enlaces de coordinación, independientemente de la morfología o estructura final.

En el contexto de este artículo y coincidiendo con la definición más extendida y aceptada, consideraremos MOFs a los materiales metal-orgánicos, formados por unidades metálicas (átomos aislados o clústeres) que se unen entre sí mediante ligandos orgánicos al menos dicoordinados, formando redes infinitas, que se caracterizan por poseer enlaces metal-ligando fuertes que proporcionan estabilidad mecánica y térmica, y una estructura con geometría bien definida de naturaleza cristalina. A continuación se enumeran las propiedades más destacadas de estos materiales:

- Elevada versatilidad estructural y de composición,** dada por la gran variedad de metales y ligandos orgánicos que han sido y pueden ser utilizados para la formación de dichos materiales, además de la diversidad de sus posibles modos de coordinación (Figura 2). Ésta es probablemente la propiedad más importante.



**Figura 2.** Ilustración sobre la versatilidad en la composición química de los materiales MOF.

Reflejo de dicha versatilidad son las casi 4.000 estructuras MOF diferentes publicadas entre 1978 y 2006.<sup>18</sup> En parte, el origen de esta versatilidad se debe a:

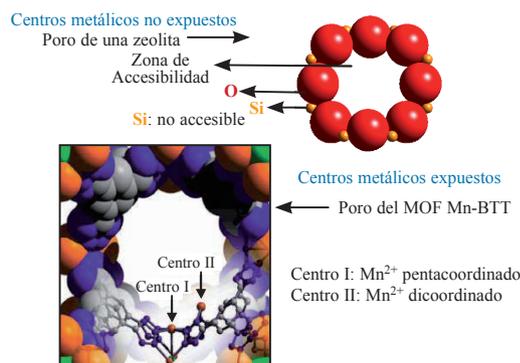
- Naturaleza del átomo metálico (cuyo límite se extiende a casi todos los metales de la tabla periódica). Además, los metales pueden encontrarse aislados o formando clústeres de diferentes geometrías y tamaños, donde se enlazan a través de diferentes átomos (S, O, N) provenientes de los ligandos orgánicos.
- Naturaleza del ligando orgánico (el único límite lo establece la propia química orgánica). Puede haber uno o varios ligandos, con diferentes grupos funcionales, diferentes longitudes de cadena y modos de coordinación.

**Tabla 1.** Propiedades texturales de algunos materiales MOF destacados.<sup>22</sup>

Material	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g) <sup>a</sup>
IRMOF-1	3.362	1,23
MOF-74	950	0,39
MOF-177	4.500	1,07
MIL-53(Cr)	1.100	0,56
MIL-100	2.700	1,00
MIL-101	5.500	1,90
Mn-BTT	2.100	-
HKUST-1	1.239	0,62
RhoZMOF	615	0,47
SodMOF	361	0,25
MOF-210	6.240	3,60

<sup>a</sup> Volumen libre calculado a partir de la estructura cristalina.<sup>23</sup>

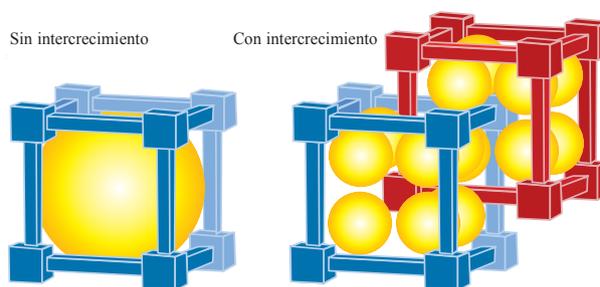
- Altas superficies específicas y volúmenes de poro.** La mayoría de los MOFs (Tabla 1) presentan estructuras abiertas, que pueden llegar a alcanzar superficies específicas, estimadas según el método BET, de hasta 6.240 m<sup>2</sup>/g, o volumen de poros de 3,60 cm<sup>3</sup>/g para el material MOF-210.<sup>2</sup>
- Tamaños de poro.** De acuerdo con la aplicación final que se dé a estos materiales, la presencia de poros grandes para aumentar la capacidad de adsorción o admitir moléculas voluminosas, o poros pequeños para aumentar la interacción molecular por efecto de confinamiento, pueden ser objetivos a tener en cuenta en la estrategia de diseño del material MOF. Por ejemplo, en el campo de la catálisis son adecuados por lo general materiales con mayor tamaño de poro capaces de albergar en su interior grandes moléculas que, de otra manera, no reaccionarían o para disminuir las limitaciones difusionales de moléculas con diámetro cinético inferior al diámetro de poro pero que terminan por bloquearlos.
- Centros metálicos expuestos.** Tal como se sintetizan, algunos materiales MOF tienen moléculas (de disolvente, agentes directores de estructura, etc.) coordinadas a los clústeres metálicos que se pueden extraer sin que se destruya la estructura, a pesar de que esto conlleva un cambio en el número de coordinación de los metales, que resultan insaturados y a menudo expuestos a una posible interacción con otras moléculas huésped, como adsorbatos o reactivos (Figura 3).



**Figura 3.** Esquema de la accesibilidad de centros metálicos expuestos de un material MOF (abajo a la izquierda) y de la inaccesibilidad directa de los centros metálicos en zeolitas (arriba a la derecha).

A estos cationes metálicos se les llama “centros metálicos insaturados de coordinación” o, más simplemente, “centros metálicos expuestos”, y también pueden encontrarse como grupos metálicos coordinados al ligando orgánico, pero sin pertenecer a los clústeres inorgánicos de la estructura. En cualquiera de los casos, estos centros suelen presentar energías de interacción elevadas con las moléculas huésped, en comparación con las de los centros no expuestos de similar composición.<sup>24-25</sup>

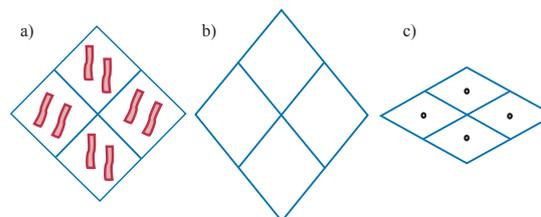
- Interpenetración de la estructura.** La interpenetración de la estructura consiste en que dos o más estructuras se encuentran físicamente entrecruzadas debido a un intercrecimiento de las redes (Figura 4), sin que exista enlace químico alguno entre ellas y sin que exista un cambio aparente en la estructura del material.



**Figura 4.** Esquema de interpenetración de la estructura de un material MOF.

Esta propiedad es exclusiva de algunos MOFs de muy baja densidad de red, por tratarse de materiales más huecos que porosos, si por poro entendemos un volumen hueco delimitado por paredes del material, habida cuenta que estos materiales carecen incluso de paredes. En el caso de los MOFs, los efectos de dicho fenómeno son, por un lado, el de aumentar la estabilidad térmica y mecánica del material, que es de por sí la mayor limitación a la aplicación de muchos MOFs, y, por otro, el de subdividir los “poros” del material no interpenetrado en “poros” más pequeños que incrementan la energía de interacción con los adsorbatos y/o que discriminan a ciertas moléculas por tamaño.<sup>26</sup>

- Flexibilidad de la estructura.** Algunos MOFs presentan la propiedad de tener una estructura flexible. El así denominado fenómeno “breathing” confiere a este tipo de materiales la capacidad de hincharse y deshincharse de forma que la red puede sufrir considerables cambios estructurales reversibles por la presencia/ausencia de una molécula huésped.<sup>27</sup> En el caso del material denominado MIL-53, la evacuación de las especies orgánicas retenidas durante el proceso de cristalización conduce a una expansión de la red. Sin embargo, al adsorber moléculas de agua a temperatura ambiente se reduce significativamente el volumen de su celda unidad debido a la contracción de los poros (Figura 5).<sup>28</sup>



**Figura 5.** Esquema del sistema de poros de: a) MIL-53 tras la síntesis; b) MIL-53 tras la evacuación; y c) MIL-53 con agua adsorbada.

Contrastando con todas estas propiedades que hacen de los MOFs unos materiales particularmente atractivos para almacenamiento de gases, es habitual subrayar su baja estabilidad térmica e hidrotérmica. Sin embargo, el conocimiento de los factores que contribuyen a su estabilidad ha alcanzado tal grado<sup>29</sup> que es una cuestión simplemente de elegir los MOFs más estables ya conocidos o de diseñarlos atendiendo no sólo a criterios de adsorción sino también con la estabilidad mínima requerida por su correspondiente aplicación.

## Almacenamiento de hidrógeno en materiales MOF

Una de las características que diferencian los MOFs del resto de materiales utilizados para el almacenamiento de hidrógeno es la gran variedad de factores que pueden influir sobre su capacidad de adsorción de este gas, y que permiten mejorar sus prestaciones en esta aplicación. Algunas estrategias basadas en esos factores, directa o indirectamente relacionados con las propiedades de los MOFs enumeradas en el apartado anterior, se describen a continuación:

### Procedimiento de síntesis y activación del material

A día de hoy la variedad de procedimientos ya publicados para la síntesis de estos materiales es muy diversa, existiendo un gran número de posibilidades: síntesis solvotermal, hidrotermal, en microondas, o a presión ambiente; en viales de vidrio, reactores teflonados, o balones de vidrio; a temperatura ambiente, o a temperatura programada; controlando tiempos y temperaturas de nucleación y cristalización o solo los de cristalización (durante periodos de tiempo comprendidos entre unas pocas horas hasta varios días); con la posibilidad de añadir agentes directores de estructura; añadiendo ácidos, bases o sin añadir nada; añadiendo moduladores de la cristalización; etc. Por tanto, la vía de síntesis de los materiales MOF constituye un factor clave en la obtención de estructuras reproducibles de forma sistemática.

Por ejemplo, recientemente se han publicado diferentes capacidades de adsorción de hidrógeno del material HKUST-1, lo que ha sido atribuido a las diferencias en la pureza de la muestra y al tratamiento de activación realizado antes de los ensayos de adsorción.<sup>30</sup> En el proceso de activación, no sólo la calidad del vacío sino también la temperatura<sup>31</sup> y el tiempo de desgasificación<sup>32</sup> son determinantes. La activación de ciertos MOFs se puede facilitar con el intercambio previo de las especies ocluidas por un disolvente volátil (cloroformo, metanol, etc.). Si el MOF contiene moléculas huésped fuertemente enlazadas a la estructura, el intercambio previo puede realizarse con otras moléculas de menor afinidad, con objeto de evacuar el material bajo condiciones moderadas, evitando el colapso de las estructuras.<sup>33</sup>

El ejemplo por excelencia de la importancia de los procedimientos de preparación y manipulación sobre la estabilidad y calidad del material final lo constituye el MOF-5, inestable en presencia de humedad.<sup>34-36</sup> Kaye y col. modificaron el método de preparación minimizando el tiempo de exposición al agua y al aire en todo el proceso de síntesis y evacuación obteniendo una muestra MOF-5 con mayor porosidad.<sup>34,37</sup> Se obtuvo así una capacidad de adsorción de hidrógeno en exceso de 7,7% en peso a 77 K y 170 bar de presión, con una densidad volumétrica de 77 g/L, superando la propia densidad del hidrógeno líquido (70,8 g/L).

### Estructura del ligando orgánico y su funcionalización

A pesar de que en diversos trabajos se ha mostrado que los centros de adsorción preferente del H<sub>2</sub> en los MOFs están constituidos por los centros metálicos, el ligando orgánico también juega un papel importante en las propiedades de adsorción de estos materiales. Así, en la serie de materiales IRMOF<sup>38</sup> aumentando la aromaticidad desde un simple anillo fenilo (IRMOF-1) a un naftaleno (IRMOF-8), la capacidad de adsorción de hidrógeno aumenta desde 1,3 hasta 1,5% en peso, respectivamente.<sup>38</sup>

Por otro lado, la sustitución de grupos halógeno en los anillos aromáticos, estudiada mediante cálculos *VASP ab initio*, va en detrimento de su capacidad de adsorción de hidrógeno, por el incremento de masa de material que conlleva la incorporación de los elementos halógenos.<sup>39</sup> Esto ha sido confirmado experimentalmente por Chun y col., con un estudio sistemático de la influencia que producen las mezclas de ligandos orgánicos lineales, en la adsorción de hidrógeno, obteniendo una relación no lineal entre el número y longitud de los ligandos y su capacidad de adsorción.<sup>40</sup> Estos autores sugirieron además que tanto la forma como el tamaño de los canales podían ser los responsables de la tendencia observada en la adsorción de hidrógeno. A esta misma conclusión llegaron también Rowsell y col. en su estudio de adsorción de hidrógeno a bajas presiones sobre la serie de materiales IRMOF.<sup>41</sup>

### Superficie específica y volumen de poros

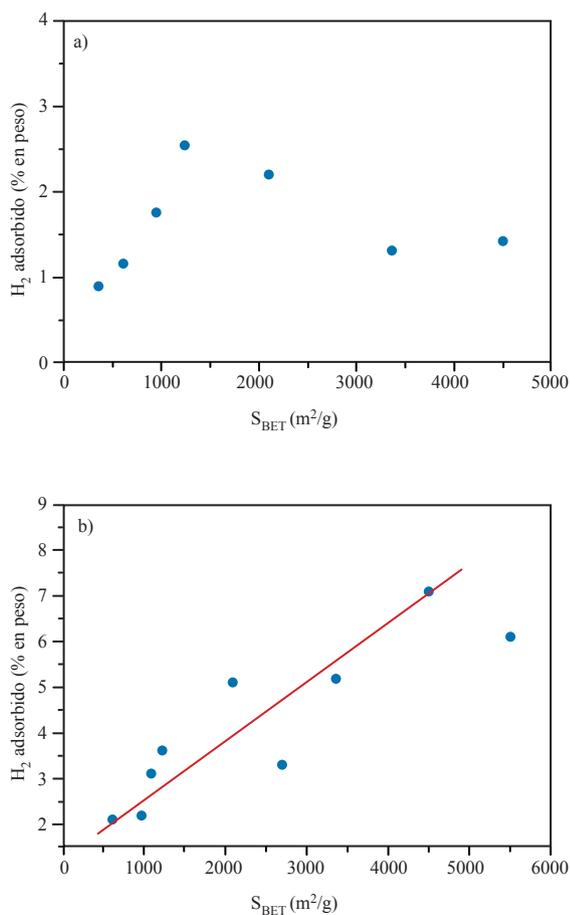
En general, existe una relación proporcional entre la superficie específica de un material poroso y su capacidad de almacenamiento de hidrógeno en condiciones de saturación<sup>42-43</sup> (Tabla 2). De hecho, a partir de un estudio de simulación mediante el método de Monte Carlo (GCMC) para una serie de MOFs, donde se representó la superficie específica calculada en función de la capacidad de adsorción de H<sub>2</sub> total (saturación) a 77 K, se obtuvo una recta cuya pendiente de  $2,28 \cdot 10^{-3} \text{ } /(\text{m}^2/\text{g})$  resultó próxima a la obtenida utilizando el modelo BET. Estos resultados sugieren que la adsorción sobre materiales MOF puede ocurrir mediante un mecanismo de formación de monocapas moleculares, a la vez que de alguna forma valida el método BET para la determinación de las superficies específicas de estos materiales,<sup>44</sup> a pesar de la severidad de sus aproximaciones, que estrictamente le hace inadecuado para materiales microporosos, pero para los que sigue siendo el más extendido en su uso.

Dentro de la familia de los MOFs, el MOF-210, presenta la mayor capacidad de adsorción gravimétrica de H<sub>2</sub>: 8,6% en peso a 77 K y 80 bar,<sup>2</sup> en consonancia con el papel fundamental de las propiedades texturales en la capacidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> en MOFs.

**Tabla 2.** Capacidades de adsorción de H<sub>2</sub> a 77 K para algunos materiales MOF destacados en esta aplicación.<sup>45</sup>

Material	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	H <sub>2</sub> (% p/p) (1 bar)	H <sub>2</sub> max. (% p/p) (P saturación, bar)
IRMOF-1	3.362	1,32	5,2 (45,4)
MOF-74	950	1,75	2,2 (26,1)
MOF-177	4.500	1,42	7,1 (66)
MIL-53(Cr)	1.100	-	3,1 (16)
MIL-100	2.700	-	3,3 (25)
MIL-101	5.500	-	6,1 (80)
Mn-BTT	2.100	2,2	5,1 (90)
HKUST-1	1.239	2,54	3,6 (50)
RhoZMOF	615	1,16	2,1 (10)
SodMOF	361	0,9	-
MOF-210	6.240	-	8,6 (80)

A partir de los resultados mostrados en la Tabla 2, que resume las capacidades de adsorción de hidrógeno de algunos materiales MOF, se representó la superficie específica BET en función de la capacidad de adsorción de  $H_2$  a 77 K hasta 1 bar (Figura 6a) y hasta la presión de saturación del material (Figura 6b). Estos resultados indican para el primer caso una dispersión de los datos sin una tendencia clara, mientras que para el segundo, parece observarse una tendencia lineal, indicando que la capacidad de almacenamiento de  $H_2$  de estos materiales a 77 K y altas presiones se encuentra determinada por la superficie específica y el volumen de poros, mientras que no existe una relación directa entre estas dos características cuando la adsorción de  $H_2$  se realiza a presiones inferiores a 1 bar.<sup>46</sup>



**Figura 6.** Capacidad de adsorción de  $H_2$  a 77 K en MOFs frente a  $S_{BET}$  a presión de: a) 1 bar; y b) presión de saturación.

### Tamaño y geometría de poros

En diversos estudios se ha sugerido que usando materiales MOF con poros pequeños dentro de la estructura, la captura de  $H_2$  será más efectiva (más energética) que en aquellos que tengan mucho mayor tamaño de poro.<sup>47</sup> El tamaño de poro ideal parece estar en el intervalo 4,5-5 Å, o en 2,8-3,3 Å,<sup>48</sup> si se excluye el radio de van der Waals de los átomos que componen las paredes del poro, lo que es comparable con el diámetro cinético de la molécula de  $H_2$  (~2,8 Å). Los poros de ese tamaño permitirían a la molécula

de hidrógeno interactuar con múltiples regiones de la estructura, afectando al gradiente de campo eléctrico sobre el hidrógeno, y aumentando así su energía de interacción con la red en mayor extensión de lo que lo haría si sólo interactuara con un centro aislado, sin efecto de confinamiento alguno. En este sentido, las energías de enlace del hidrógeno en materiales carbonosos puros varían en un intervalo de 4 a 15 kJ/mol,<sup>49</sup> correspondiendo habitualmente el valor más bajo a los carbonos de estructura plana como el grafito y el más alto a las nanoestructuras de carbono, lo que sugiere que una geometría confinada puede incrementar notablemente la energía de interacción del hidrógeno.<sup>33</sup> De acuerdo con cálculos basados en materiales carbonosos, se ha obtenido que para poros de diámetro de 6 Å se produce la mayor adsorción de hidrógeno a bajas presiones debido a su mayor potencial de interacción, mientras que para poros mayores que 9 Å el máximo de adsorción de hidrógeno se obtiene a altas presiones.<sup>50</sup>

En el mismo sentido, estudios de difracción de rayos X y de dispersión inelástica de neutrones durante la adsorción de hidrógeno sobre el material HKUST-1 indican que las moléculas de hidrógeno se adsorben preferentemente en las cavidades más pequeñas del material antes que en las más grandes.<sup>51</sup> El proceso de desorción transcurre de forma contraria, primero se desorbe el hidrógeno de los poros grandes, como se ha puesto de manifiesto en estudios de desorción por aumento de la temperatura en varios MOFs (HKUST-1, MIL-53, MOF-5 e IRMOF-8).<sup>52</sup>

Una forma de reducir el tamaño del poro de los MOFs puede ser mediante la inserción de grupos funcionales voluminosos en los ligandos orgánicos. Farha y col. han utilizado ligandos carboranos voluminosos para obtener un MOF cuya capacidad de adsorción de hidrógeno es de 2,1% en peso a 77 K y 1 atm.<sup>53</sup> Pan y col. obtuvieron un MOF con un ligando orgánico “decorado” con grupos trifluorometilo voluminosos, y debido a la curvatura de su superficie interna y a sus poros de tamaño reducido, lograron obtener una capacidad de adsorción de hidrógeno de 1% en peso a temperatura ambiente y 48 atm.<sup>54</sup> Adicionalmente, Yang y col., siguiendo la misma estrategia, obtuvieron un material con una capacidad de adsorción de hidrógeno de 41 g/L a 77 K y 64 bar, muy cercana al objetivo fijado por el Departamento de Energía de los Estados Unidos para 2010, de 45 g/L.<sup>55</sup> Sin embargo, hay que tener en cuenta que el aumento de la capacidad de adsorción gravimétrica del hidrógeno mediante dicha estrategia normalmente viene acompañado por el aumento de la densidad de la estructura debido a la introducción de estos grupos funcionales adicionales, lo que supone una desventaja intrínseca en el almacenamiento de  $H_2$ , sobre todo en sistemas móviles.<sup>41,56</sup>

### Accesibilidad de los centros metálicos

Tal como se ha señalado anteriormente, la presencia de centros metálicos expuestos e insaturados en las estructuras MOF resulta determinante para aumentar las energías de interacción con las moléculas de hidrógeno, es decir, sus calores de adsorción, comparados con materiales similares que no los presentan.<sup>57</sup>

Chen y col. eliminaron las moléculas de agua enlazadas axialmente a la estructura con configuración “rueda de

palas”, mediante un proceso de activación térmica, dejando los centros de cobre del MOF-505 expuestos e insaturados.<sup>58</sup> Bordiga y col.<sup>59</sup> han demostrado también la exposición de los centros metálicos tras la eliminación de las moléculas de agua en el material HKUST-1.

Ma y col. diseñaron un MOF, el PCN-9, donde los átomos de cobalto se encuentran en una coordinación de cinco con una geometría piramidal cuadrada, alcanzando calores isotéricos de adsorción de 10,1 kJ/mol.<sup>60</sup> Otro estudio de difracción de neutrones de polvo realizado con el MOF-74 revela la fuerte interacción entre las moléculas de hidrógeno y los iones de  $Zn^{+2}$  expuestos, indicando una relación directa entre la existencia de estos centros metálicos insaturados y la alta densidad de hidrógeno obtenida.<sup>61</sup>

Dinca y col. diseñaron otro MOF basado en grupos tetrazolato (Mn-BTT) que contiene centros pentacoordinados de  $Mn^{+2}$  insaturados y especies pseudo-libres de  $Mn^{+2}$ , únicamente dicoordinados a la red y apuntando al interior de los canales del material.<sup>62</sup> Según los resultados de difracción de neutrones de polvo existe una interacción directa entre el hidrógeno y los centros de  $Mn^{+2}$  insaturados pentacoordinados, con un calor isotérico de adsorción de 10,1 kJ/mol y una capacidad de adsorción de hidrógeno absoluta de 6,9% en peso a 77 K y 90 bar.

Por tanto, la presencia de centros metálicos expuestos en los MOFs aporta una ventaja añadida a la hora de obtener interacciones más directas y eficientes con el hidrógeno para su adsorción selectiva, efecto que presumiblemente se produciría también con otras moléculas gaseosas, como por ejemplo  $CH_4$  y  $CO_2$ .

### Interpenetración de la estructura

La interpenetración de la estructura,<sup>63</sup> anteriormente comentada (Figura 4), es un factor que puede llegar a ser determinante en la capacidad de adsorción de los materiales MOF, tal como se ha observado en varios casos.

Este fenómeno ocurre claramente en la estructura altamente interpenetrada (cuatro veces)  $Zn_4O(L1)_3$  ( $L1=6,69$ -dicloro-2,29-dietoxi-1,19-binaftil-4,49-dibenzoato),<sup>64</sup> con canales abiertos de menos de 5 Å y con una superficie BET de “sólo” 502 m<sup>2</sup>/g, que adsorbe 1,12% en peso de hidrógeno a temperatura ambiente y 48 bar, en contraposición con el MIL-101 cuya superficie específica estimada es de 5.500 m<sup>2</sup>/g y su capacidad de adsorción de hidrógeno es de 0,43% en peso en las mismas condiciones.

A pesar de que la interpenetración de la estructura puede ser útil para mejorar la adsorción de hidrógeno, el volumen de los poros del material disminuye. Por tanto tiene que existir un compromiso entre el aumento de la densidad del hidrógeno dentro de los poros y la disminución del volumen libre de los mismos.<sup>65</sup> Simulaciones con el método de Monte Carlo para los materiales IRMOF-9 e IRMOF-10 sugieren que una interpenetración excesiva de la estructura no es adecuada para incrementar la adsorción del hidrógeno a presiones altas, debido al reducido tamaño de poro final. Sin embargo, a bajas presiones y 77 K, los estudios para el IRMOF-11 muestran una adsorción de hidrógeno mayor que sus homólogos IRMOF no interpenetrados.<sup>41</sup>

La interpenetración de redes ha sido controlada experimentalmente en materiales PCN-6, formados por unidades

moleculares de cobre tipo “rueda de palas” enlazadas controlando un ligando orgánico basado en triazina, mediante la presencia o ausencia de ácido oxálico.<sup>66</sup> El material con redes no interpenetradas posee una porosidad total mayor, mientras que el material con redes interpenetradas muestra un incremento en la capacidad de adsorción de hidrógeno volumétrica de un 133% y gravimétrica de un 29%, respecto de la no interpenetrada.<sup>66</sup>

Por tanto, aunque la interpenetración de las redes en algunos MOFs supone una mejora en la adsorción de hidrógeno, no es un efecto generalizable para todos los materiales MOF susceptibles de presentar dicha interpenetración.

### Tratamientos post-síntesis

Otra forma de incrementar la energía de enlace entre el hidrógeno y los MOFs consiste en introducir en la red cristalina metales afines al hidrógeno.<sup>67</sup> Así, mediante cálculos *VASP ab initio* se ha predicho una energía de interacción  $Li^+-H_2$  de 24 kJ/mol en el Li-MOF-5, y una capacidad de adsorción de hidrógeno de 2,9% en peso a un 1 bar y 200 K, y de 2,0% a 300 K.<sup>68</sup> Además, se han realizado cálculos tanto cuánticos como clásicos de la capacidad de adsorción de hidrógeno de algunos MOFs modificados con grupos alcóxidos de litio, prediciendo una adsorción de  $H_2$  de 10% en peso a 77 K y de 4,5% a temperatura ambiente, ambos a 100 bar de presión.<sup>69</sup>

Mulfort y col. introdujeron experimentalmente cationes de litio dentro de algunos materiales MOF por reducción directa del ligando orgánico con litio metálico,<sup>70</sup> obteniendo un incremento en la capacidad gravimétrica de adsorción de hidrógeno del 75% respecto al material original (1,63% en peso a 77 K y 1 atm), y también un aumento en el calor isotérico de adsorción.

Por otro lado, también con el objeto de mejorar la capacidad de adsorción de hidrógeno en estructuras MOF se han incorporado por impregnación metales susceptibles de provocar el efecto “spillover” en la adsorción del hidrógeno. Este efecto consiste en la disociación química de la molécula de hidrógeno en sus dos átomos H sobre la superficie de ciertos metales pesados como el Pt, seguido de la migración de dichos átomos hasta el soporte.<sup>71-72</sup> Li y col. siguiendo este procedimiento, utilizaron como catalizador un carbón activado con 5% de Pt soportado, y consiguieron aumentar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en un factor de 3,3 para el MOF-5 y de 3,1 para el IRMOF-8.<sup>73</sup> Posteriormente, dicho factor fue aumentado aún más para el IRMOF-8, mezclando además sacarosa. Después de una fusión y posterior carbonización de la sacarosa se forman puentes de carbono en toda la mezcla, permitiendo a los átomos de hidrógeno migrar a través de este carbono desde la superficie del metal hasta el MOF. De esta forma, se facilita el denominado “spillover secundario”, alcanzando una capacidad de adsorción de hidrógeno de 4,4% en peso a temperatura ambiente y 100 bar, la mayor entre todos los MOFs en esas condiciones, con una completa reversibilidad del proceso.<sup>74-75</sup> Este proceso ha sido comprobado por Liu y col, obteniendo una capacidad de adsorción de 1,14 y 0,63% en peso para el MIL-101 y MIL-53, respectivamente, lo cual representó un incremento considerable respecto de las muestras originales que absorbían 0,37 y 0% en peso, respectivamente.<sup>76</sup>

## Conclusiones

La versatilidad estructural y de composición de los materiales MOF abre una nueva posibilidad de controlar las propiedades químicas de los grupos funcionales así como la geometría y dimensiones de los poros, canales y ventanas de la estructura, convirtiéndolos en una alternativa muy interesante para la adsorción específica de gases, particularmente en aplicaciones relacionadas con la separación y el almacenamiento de gases de interés industrial. En este contexto, el caso del hidrógeno es especialmente atractivo, dada la necesidad tecnológica de resolver su forma de almacenamiento, constituyendo probablemente la aplicación industrial con mayores perspectivas de estos materiales. Sus posibilidades exclusivas en propiedades texturales, en presencia de centros metálicos expuestos e insaturados, o en funcionalización química, permiten un control racional y exhaustivo de la polarizabilidad, forma y superficie específica de su volumen libre, y por tanto de la energía de interacción con el hidrógeno y de su capacidad de almacenamiento.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a la Comunidad de Madrid por la financiación del proyecto SOLGEMAC enmarcado en el Programa de Actividades entre Grupos de Investigación (S2009/ENE-1617). MSS agradece al Minsiterio Español de Ciencia y Tecnología por la financiación (MAT-2009-13569).

## Bibliografía

- W. Grochala, P. Edwards, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1283–1315.
- H. Furukawa, N. Ko, Y. Go, N. Aratani, S. Choi, E. Choi, A. Yazaydin, R. Snurr, M. O’Keeffe, J. Kim, O. Yaghi, *Science* **2010**, *329*, 424–428.
- H. Jeong, J. Sung, S. Song, K. Prashant, H. Bajaj, R. Jasra, T. Kim, *Appl. Chem.* **2006**, *10*, 709–712.
- V. Fierro, W. Zhao, M. Izquierdo, E. Aylon, A. Celzard, *Int. J. Hydrogen Energ.* **2010**, *35*, 9038–9045.
- Administración de Información de Energía de los Estados Unidos (“Energy Information Administration”), **2009**. <http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/index.html>.
- S. Burkett, M. Davis, *Compr. Supramol. Chem.* **1996**, *7*, 465–483.
- N. Raman, M. Anderson, C. Brinker, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1682–1701.
- M. Davis, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, *97*, 35–44.
- R. Lobo, S. Zones, M. Davis, *J. Incl. Phenom. Mol. Recomb. Chem.* **2005**, *21*, 47–78.
- O. Yaghi, H. Li, C. Davis, R. D. T. Groy, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 474–484.
- G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040–2042.
- O. Evans, W. Lin, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 511–522.
- B. Moulton, M. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629–1658.
- N. Champness, *Dalton Trans.* **2006**, 877–880.
- J. Blake, N. Champness, P. Hubberstey, W. Li, M. Withersby, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *183*, 117–138.
- N. Rosi, M. Eddaoudi, J. Kim, M. O’Keeffe, O. Yaghi, *Cryst. Eng. Comm.* **2002**, 401–404.
- G. Calleja, J. A. Botas, M. Sánchez-Sánchez, G. Orcajo, *Int. J. Hydrogen Energ.* **2010**, *5*, 9916–9923.
- J. Long, O. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1213–1214.
- B. Moulton, M. Zaworotko, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *6*, 117–123.
- S. James, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 276–288.
- C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781–2804.
- L. Murray, M. Dinca, J. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294–1314.
- A. Spek, “PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool,” **1998**.
- S. Han, J. Mendoza-Cortés, W. Goddard III, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1460–1476.
- J. A. Botas, G. Calleja, M. Sánchez-Sánchez, G. Orcajo, *Int. J. Hydrogen Energ.* **2011**, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.05.187.
- S. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1460–1494.
- G. Férey, C. Serre, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1380–1399.
- C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogués, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519–13526.
- J. Low, A. Benin, P. Jakubczak, J. Abrahamian, S. Faheem, R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15834–15842.
- B. Xiao, P. Wheatley, X. Zhao, A. Fletcher, S. Fox, A. Rossi, I. Megson, S. Bordiga, L. Regli, K. Thomas, R. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1203–1209.
- J. Navarro, E. Barea, J. Salas, N. Masciocchi, S. Galli, A. Sironi, C. Ania, J. Parra, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2397–2399.
- D. Broom, *Int. J. Hydrogen Energ.* **2007**, *32*, 4871–4888.
- D. Zhao, D. Yuan, H. C. Zhou, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 222–235.
- Y. Li, R. Yang, *AIChE J.* **2008**, *54*, 269–275.
- B. Panella, M. Hirscher, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 538–541.
- S. Kaye, A. Daily, O. Yaghi, J. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14176–14177.
- G. Calleja, J. A. Botas, G. Orcajo, M. Sánchez-Sánchez, *J. Porous Mater.* **2010**, *17*, 9197.
- J. Rowsell, A. Millward, K. Park, O. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5666–5667.
- F. Mulder, T. Dingemans, M. Wagemaker, G. Kearley, *Chem. Phys.* **2005**, *317*, 113–118.
- H. Chun, D. Dybtsev, H. Kim, K. Kim, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3521–3529.
- J. Rowsell, O. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1304–1315.
- G. Wong-Foy, A. Matzger, O. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3494–3495.
- J. Collins, H. Zhou, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3154–3160.
- A. Züttel, P. Sudan, P. Mauron, P. Wenger, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2004**, *78*, 941–946.
- L. Murray, M. Dinca, J. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294–1314.
- M. Hirscher, B. Panella, *Scr. Mater.* **2007**, *56*, 809–812.
- B. Panella, M. Hirscher, H. Pütter, U. Müller, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 520–524.
- S. Han, H. Kim, K. Han, J. Lee, H. Lee, J. Kang, S. Woo, A. van Duin, W. Goddard III, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 213113–1–213113–3.
- P. Bénard, R. Chahine, *Scr. Mater.* **2007**, *56*, 803–808.
- Q. Wang, J. Johnson, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 577–586.
- Y. Liu, C. Brown, D. Neumann, V. Peterson, C. Kepert, *J. Alloys Compd.* **2007**, *446*, 385–388.

52. B. Panella, K. Hönes, U. Müller, N. Trukhan, M. Schubert, H. Pütter, M. Hirscher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2138–2142.
53. K. Farha, A. Spokoyny, K. Mulfort, M. Hawthorne, C. Mirkin, J. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12680–12681.
54. L. Pan, B. Sander, X. Huang, J. Li, M. Smith, E. Bittner, B. Bockrath, J. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1308–1309.
55. X. Yang, X. Wang, M. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15454–15455.
56. D. Fairén-Jiménez, *An. Quím.* **2010**, *106*, 183–190.
57. E. Klontzas, E. Tylianakis, G. Froudakis, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1824–1830.
58. B. Chen, N. Ockwig, A. Millward, D. Contreras, O. Yaghi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4745–4749.
59. L. Prestipino, L. Regli, J. Vitillo, F. Bonino, A. Damin, C. Lamberti, A. Zecchina, P. Solari, K. Kongshaug, S. Bordiga, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1337–1346.
60. S. Ma, H. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11734–11735.
61. Y. Liu, H. Kabbour, C. Brown, D. Neumann, C. Ahn, *Langmuir* **2008**, *24*, 4772–4777.
62. M. Dinca, A. Dailly, Y. Liu, C. Brown, D. Neumann, J. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16876–16883.
63. B. Gomez-Lor, E. Gutierrez-Puebla, M. Iglesias, M. A. Monge, C. Ruiz-Valero, N. Snejko, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2568–2573.
64. B. Kesanli, Y. Cui, R. Smith, E. Bittner, B. Bockrath, W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 72–75.
65. H. Frost, Q. Snurr, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 18794–18803.
66. S. Ma, D. Sun, M. Ambrogio, J. Fillinger, S. Parkin, H. C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1858–1859.
67. J. A. Botas, G. Calleja, M. Sánchez-Sánchez, G. Orcajo, *Langmuir* **2010**, *26*, 5300–5303.
68. A. Blomqvist, C. Aratijo, P. Srepusharawoot, R. Ahuja, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2007**, *104*, 20173–20176.
69. E. Klontzas, A. Mavrandonakis, E. Tylianakis, G. Froudakis, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1572–1576.
70. K. Mulfort, J. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9604–9605.
71. J. Robell, E. Ballou, M. Boudart, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 2748–2753.
72. S. Srinivas, P. Rao, *J. Catal.* **1994**, *148*, 470–477.
73. Y. Li, R. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 726–727.
74. Y. Li, R. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8136–8137.
75. M. Psogogiannakis, G. Froudakis, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 4047–4053.
76. Y. Liu, J. Zeng, J. Zhang, F. Xu, L. Sun, *Int. J. Hydrogen Energ.* **2007**, *32*, 4005–4010.
77. M. Sabo, A. Henschel, H. Fröde, E. Klemm, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3827–3832.

