

MOF vítreos: una nueva frontera en materiales híbridos funcionales

Glassy MOFs: a new frontier in functional hybrid materials

Celia Castillo Blas

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC), Madrid.

PALABRAS CLAVE:

Redes metal-orgánicas
Vidrios de redes metal-orgánicas
Composites vidrio-MOF
Función de distribución de pares

RESUMEN:

Los vidrios de redes metal-orgánicas (MOFs) representan una nueva clase de materiales híbridos que combinan la funcionalidad química de los MOFs cristalinos con la buena procesabilidad de los vidrios. A través de tratamientos térmicos, tratamientos a diferentes presiones o síntesis directas, estos materiales pueden pasar de un estado cristalino ordenado a una fase amorfa con propiedades mecánicas, ópticas y químicas mejoradas. Estos materiales destacan por su estabilidad térmica, alta transparencia, resistencia mecánica y capacidad de adsorción, aunque reducida en comparación con el homólogo cristalino. Además, la formación de composites vidrio-MOF amplía aún más sus aplicaciones, permitiendo combinar fases cristalinas y amorfas de forma controlada. Su caracterización estructural, térmica y espectroscópica resulta clave para entender su comportamiento y diseñar nuevos materiales funcionales para aplicaciones en energía, catálisis, separación de gases y dispositivos optoelectrónicos.

KEYWORDS:

Metal-organic framework
Metal-organic framework glasses
Glass MOF-composites
Pair distribution function

ABSTRACT:

Glassy metal-organic frameworks (MOFs) represent a new class of hybrid materials that combine the chemical functionality of crystalline MOFs with the great processability of glasses. Through thermal treatments, applied pressure or direct synthesis, these materials can transition from an ordered crystalline state to an amorphous phase with enhanced mechanical, optical and chemical properties. They stand out for their thermal stability, high transparency, mechanical strength and adsorption capacity, despite it is reduced compared to its crystalline parent MOF. Moreover, the development of MOF-glass composites further broadens their range of applications, enabling the controlled combination of crystalline and amorphous phases. Structural, thermal and spectroscopic characterisation is essential to understanding their behaviour and to guiding the design of new functional materials for applications in energy, catalysis, gas separation and optoelectronic devices.

Introducción

Las redes metal-orgánicas, conocidas como MOFs por sus siglas en inglés (*metal-organic frameworks*), han revolucionado la ciencia de materiales gracias a su gran versatilidad. Tradicionalmente, estos compuestos forman estructuras cristalinas altamente porosas. Los MOFs se obtienen mediante autoensamblaje, a través de enlaces de coordinación entre ligandos orgánicos y cationes metálicos u oxo-clústeres. Generalmente, los ligandos contienen grupos carboxilato y presentan cierta rigidez estructural.^[1]

Gracias al control que se puede ejercer mediante la elección específica de metales y ligandos, los MOFs han demostrado ser muy prometedores en diversas aplicaciones, como el almacenamiento de gases, la captura de contaminantes, la catálisis heterogénea o la liberación controlada de fármacos. No obstante, en los últimos años se ha observado que estas estructuras, tradicionalmente rígidas y ordenadas, pueden presentar distintos grados de desorden y complejidad.^[2]

Este desorden no solo plantea desafíos desde el punto de vista estructural, sino que también ofrece nuevas oportunidades para modular sus propiedades y ampliar sus aplicaciones. Así, se abre la puerta a materiales más funcionales y adaptables.^[3]

Aunque los MOFs han sido ampliamente estudiados en su forma cristalina, recientemente los investigadores han explorado una nueva faceta: su capacidad para formar vidrios y compuestos híbridos con materiales vítreos.^[4] Esto ha dado lugar a una nueva clase de materiales con propiedades novedosas y aplicaciones emergentes.

El desorden en los MOFs ha sido objeto de estudio durante años, ya que influye notablemente en sus propiedades. La mayoría de los MOFs obtenidos como polvos microcristalinos presentan defectos estructurales. Cuando este desorden se lleva al extremo, llegando a formar materiales sin orden a largo alcance, se obtiene lo que se conoce como MOFs amorfos.^[5] Estos MOFs amorfos han despertado un creciente interés debido a su utilidad en aplicaciones como la liberación controlada de fármacos o la catálisis.^[6]

El grado de desorden y complejidad en este tipo de materiales puede lograrse mediante distintas metodologías, como tratamientos térmicos, aplicación de presión, uso de molino de bolas o síntesis directa, entre otros procedimientos.^[7] Sin embargo, la mayoría de estos métodos consiguen exclusivamente el colapso de la estructura cristalina.

Dentro de los MOFs amorfos, los denominados vidrios de MOF han surgido como una nueva familia de materiales que ha abierto una rama innovadora tanto en la química reticular como en el estudio de los MOFs. Estos materiales han despertado un gran interés dentro de los MOFs amorfos, al ser capaces de formar composites como membranas sin bordes de grano empleados en la separación de gases,^[6] también se han usado para estabilidad fases inestables al aire o a la temperatura o para mejorar la adhesión y compatibilidad de electrolitos sólidos o composites poliméricos.^[9-12]

Vidrios de redes metal-orgánicas: una nueva clase de vidrios

Un vidrio suele definirse como un líquido congelado, ya que se trata de una fase amorfa, es decir, sin orden estructural a largo alcance ni cristalinidad. Sin embargo, no todos los MOFs amorfos son vidrios. Estos se diferencian de otros materiales amorfos en que el vidrio, de forma general, ha pasado previamente por un estado líquido y muestra una transición vítrea reversible bien definida al aumentar la temperatura, donde el sólido pasa a un estado más blando y viscoso, conocido como estado viscoelástico, sin llegar a fundirse.

Al igual que los líquidos, los vidrios, carecen de límites de grano, lo que les confiere excelentes propiedades mecánicas. Además, presentan cierta movilidad atómica y son considerados como una fase metaestable. Otra característica destacada de los vidrios es su alta transparencia, lo que les otorga propiedades ópticas muy interesantes.^[13]

Gracias a estas características, los vidrios han sido ampliamente estudiados y se utilizan cotidianamente en diversos ámbitos de nuestra sociedad. Sin embargo, investigaciones recientes han demostrado que las redes metal-orgánicas también pueden formar vidrios mediante procesos térmicos controlados. Esto ha dado lugar a un nuevo tipo de material: los vidrios híbridos, distintos de los vidrios clásicos, ya sean orgánicos (poliméricos), inorgánicos o metálicos.

Estos nuevos vidrios híbridos han demostrado que, a pesar de perder la cristalinidad (orden a largo alcance), conservan su funcionalidad química y retienen parcialmente la porosidad de su homólogo cristalino.^[14] Además, presentan mejores propiedades mecánicas,^[15] lo que los convierte en materiales muy prometedores para aplicaciones industriales.

Formación de un MOF vítreo

Para obtener un vidrio a partir de un MOF, normalmente se somete el material cristalino a altas temperaturas (generalmente superiores a 300–400 °C) en presencia de un gas protector. Este tratamiento térmico provoca la fusión parcial o total de su estructura. Luego, mediante un enfriamiento rápido —por ejemplo, con un chorro de aire o inmersión en un medio refrigerante— se evita la reordenación en una estructura cristalina, lo que da lugar a un material amorfo (Figura 1.a).^[16] Hay que puntualizar que no todos los procedimientos térmicos o amorfización, ya sea por aplicación de presión o por molino de bolas, no conduce a la formación de un vidrio, aunque si lleve al colapso de su estructura cristalina.^[17]

Aunque este procedimiento es relativamente sencillo, presenta importantes limitaciones, ya que la mayoría de los MOFs se descomponen al superar los 350 °C, formando óxidos, carbones u otros materiales derivados.^[18] Sin embargo, algunos MOFs pueden fundirse sin descomponerse, conservando tanto su fórmula química como la integridad estructural de sus ligandos.

Entre los MOFs capaces de fundirse, destacan las estructuras zeolíticas basadas en imidazolatos, conocidas como ZIFs

(por sus siglas en inglés, *zeolitic imidazolate frameworks*). Estos materiales se construyen a partir de ligandos imidazolato coordinados a cationes divalentes, generalmente de metales de transición como el zinc o el cobalto. Algunos ZIFs han demostrado ser capaces de fundirse y formar vidrios al enfriarse. En particular, destacan aquellos con topología *cag*, que describe la forma en que se conectan los centros metálicos con los ligandos orgánicos en la red.

Un ejemplo representativo es el ZIF-62, $[Zn(im)_{1-x}(bim)_x]$ (con $0 < x < 0.35$; im^- = imidazolato, bim^- = benzimidazolato).^[19] Este MOF, que contiene una proporción variable de benzimidazolato, se convierte en un vidrio con relativa porosidad estable cuando se calienta a aproximadamente 420 °C en una atmósfera de argón o nitrógeno y se enfría rápidamente. El ZIF-62 ha sido ampliamente estudiado por su capacidad de conservar una fracción significativa de porosidad tras el proceso de vitrificación, aunque mucho más reducida que su homólogo cristalino. Esta misma topología ha sido explorada con otros ligandos en lugar del benzimidazolato, como purinato,^[20] benzimidazolatos con diferentes grupos funcionales u otros derivados del imidazolato.^[21-24]

Otros MOFs con capacidad de formar vidrios incluyen el ZIF-4 ($[Zn(im)_2]$) (Figura 1.b,c), TIF-4 y el ZIF-76. Además, se ha demostrado que también es posible preparar vidrios con metales distintos al zinc, como con cobalto,^[25] con hierro,^[26] con manganeso,^[27] o con cadmio,^[28] así como con composiciones multimetálicas.^[29] La selección del metal y el ligando permite ajustar tanto la temperatura de fusión como la temperatura de transición vítrea del material a preparar, lo que permite el diseño de estos materiales a la carta.^[19]

Aunque la mayoría de los vidrios de MOFs se han obtenido mediante fusión y posterior enfriamiento, existen otras metodologías. Una de ellas es la formación por estímulo mecánico, comúnmente mediante el uso de molinos de bolas.^[30] Esta técnica presenta ventajas como menor consumo de disolventes y energía, y mayor velocidad de síntesis.^[31] Sin embargo, este tipo de vidrios suelen tener peor estabilidad en aire y comúnmente recrystalizan.^[32] No obstante, los vidrios obtenidos así tienden a ser menos estables al aire y suelen recrystalizar. Además, re-

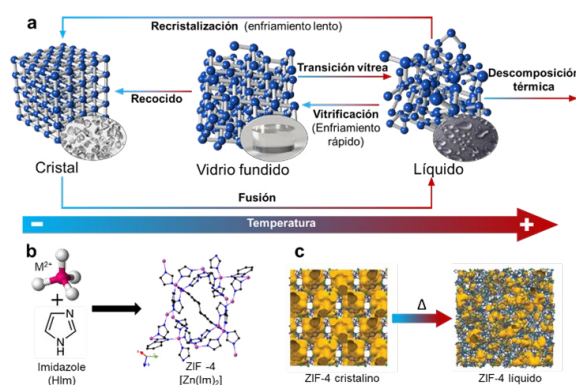


Figura 1. a. Esquema de los procesos térmicos relativos al fundido de los materiales. Reproducido de Ref. [18], Copyright con permiso de *Royal Society of Chemistry*. b. Esquema de la formación de un ZIF con topología *cag*, como el ZIF-4. Los átomos han sido representados de diferentes colores (nitrógeno en azul, carbono en negro y zinc en rosa) mientras que los átomos de hidrógeno se han omitido para facilitar el entendimiento de la estructura. c. Esquema de la estructura cristalina del ZIF-4 y que, al aplicar un tratamiento térmico, se ha fundido produciendo la estructura del líquido. Reproducido de Ref. [34], Copyright con permiso de *Nature*.

quieren un tratamiento térmico adicional para obtener piezas mecanizables.^[33]

Otra estrategia es la síntesis directa del vidrio, que evita la necesidad de preparar previamente un precursor cristalino. Este método reduce significativamente el consumo energético, pero al generar materiales amorfos con transición vítrea, requiere una caracterización estructural detallada y simulaciones para determinar su composición y estructura exactas.^[35] Esta metodología sería equivalente a la síntesis sol-gel convencional que se emplea para preparar vidrios de sílice.^[36]

Recientemente, también se ha observado la formación de fases vítreas en MOFs mediante la descoordinación de moléculas de agua en el entorno del metal dentro del MOF cristalino.^[37] En general la descoordinación de moléculas de agua de MOFs cristalino puede inducir a la formación de fases amorfas.^[38] Este método ha permitido por primera vez la formación de vidrios de MOFs que contienen ligandos carboxilato.^[39]

Propiedades y ventajas de un MOF vítreo

Los vidrios de MOFs combinan las ventajas estructurales de los materiales amorfos con las propiedades funcionales de los MOFs cristalinos, lo que les confiere una serie de características únicas.

En primer lugar, los vidrios de MOF presentan una mayor estabilidad mecánica (Figura 2.a) al no poseer bordes de grano en comparación con los MOFs cristalinos, lo que facilita mucho su conformado para obtener piezas con tamaños deseables. En general, se sabe que en los vidrios de óxidos (como el vidrio común), la estructura alrededor de los iones metálicos es parecida a la del material cristalino. Sin embargo, en el caso del vidrio de ZIF-4, la estructura de coordinación alrededor del ion Zn^{2+} es mucho más distorsionada que en su forma cristalina. Esto se ha comprobado mediante estudios de RMN de estado sólido con ^{67}Zn , que muestran que la coordinación química cambia respecto a la estructura original. Esta estructura única también influye en el comportamiento mecánico especial de los vidrios basados en ZIF. Por ejemplo, el vidrio de ZIF-62 no sigue el comportamiento típico de otros materiales en la transición de frágil a dúctil.

También se han hecho estudios de dinámica molecular para entender mejor estos vidrios. Estas simulaciones muestran que tanto la naturaleza química del ligando imidazolato como la topología de la red influyen en propiedades clave del vidrio: su estructura, coordinación promedio y espacio poroso.

Por ejemplo, los vidrios de ZIF-4 tienen un módulo de compresibilidad (rigidez frente a la compresión) mayor que su forma cristalina, y también son más densos.^[40] Se ha demostrado que para predecir correctamente las propiedades físicas de estos vidrios, es muy importante usar modelos que reflejen con precisión su densidad. Además, debido a la relativamente baja temperatura de fusión y transición vítrea que poseen, comparado con los vidrios obtenidos de materiales inorgánicos, se requiere una menor energía para su formación.

Los vidrios de MOFs, al igual que ocurre con los vidrios de materiales inorgánicos, poseen alta transparencia, lo que hace que estos materiales tengan excelentes propiedades ópticas. Estos materiales suelen obtenerse como monolitos o pastillas de 13 mm de diámetro preparados aplicando presión a alta temperatura para evitar la formación de burbujas. En este caso, muchos de estos materiales son capaces de tener una transparencia superior al 80% en la región de $500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ con un grosor de 0.44 mm, lo que da una respuesta óptica en la macroescala, lo que es complicado de obtener con cristales.^[41] Los valores de índice de refracción de estos materiales puede

modularse ajustando el ratio de los ligandos empleados y suele estar por encima del valor de los polímeros orgánicos vítreos.^[42]

Estos vidrios, reducen su porosidad durante la fusión del material cristalino, dado que la estructura se colapsa parcialmente (Figura 2.b).^[43] No obstante, esta reducción parcial de la porosidad, puede aumentarse modificando ligeramente el procedimiento de la preparación del vidrio. Por ejemplo, puede aumentarse ligeramente su capacidad de adsorción a través de la preparación de espumas del vidrio usando un material que va a descomponerse *in situ*, como un polímero.^[44] Además este tipo de materiales pueden emplearse para la separación de diferentes mezclas de gases, como dióxido de carbono y metano.

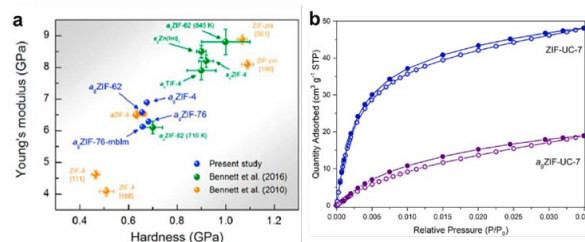


Figura 2. a. Correlación entre el módulo de Young y dureza para vidrios de MOFs. Múltiples estudios son comparados en este gráfico. Reproducido de Ref. [40] Copyright con permiso de *American Chemical Society*. b. Comparación entre dos isotermas de dióxido de carbono de un ZIF cristalino y su versión vítrea. Reproducido de Ref.[20] Copyright con permiso de *Royal Society of Chemistry*.

Composites de vidrios de MOF

Debido a las prometedoras propiedades de los vidrios de MOF, los composites usando vidrios de MOFs como matriz han experimentado un gran auge en los últimos años.^[45] Estos composites vidrio-MOF combinan vidrios de MOFs con otros materiales, generando materiales híbridos que aprovechan la robustez del vidrio y la funcionalidad porosa de los MOFs. Estos materiales se han convertido en una de las áreas más prometedoras de la ciencia de los materiales debido a su alta estabilidad química y mecánica, junto con propiedades ajustables.

Según cómo se combinen, los composites de vidrios de MOF pueden clasificarse en tres grandes grupos: (i) el vidrio de MOF se comporta como una matriz que aloja a otros materiales, que también pueden ser MOFs; (ii) el vidrio se dispersa dentro otras matrices, como polímeros; (iii) el vidrio de MOF se usa como recubrimiento sobre superficies sólidas. Esta flexibilidad estructural ha permitido explorar nuevas funciones en campos como la electrónica, la energía o la separación de gases.

La estrategia sintética en prácticamente todos los casos consiste en formar una mezcla física usando molino de bolas para mezclar los dos componentes del composite, seguido de la formación de una pastilla que se va a someter a un tratamiento térmico a cierta temperatura que estará optimizada para producir la fusión del material vítreo pero evitando la descomposición del otro material.

Una de las estrategias más comunes consiste en combinar distintos MOFs capaces de fundir para formar un solo vidrio. En estos compuestos, las propiedades de ambos MOFs se mezclan de forma controlada, pudiendo ajustar características como la temperatura de transición vítrea en función de la proporción utilizada. Este tipo de mezcla, además, conserva ciertos rasgos estructurales de las fases originales, lo que sugiere que las pro-

propiedades resultantes dependen de la interacción entre dominios interconectados a nivel microscópico.

En los casos en los que un MOF no se puede fundir directamente porque se descompone antes de alcanzar su punto de fusión, se recurre a una técnica conocida como fusión asistida por flujo (*flux melting*). En este proceso, se utiliza un MOF fundible como medio para ayudar al otro a alcanzar el estado líquido sin descomponerse. Al enfriar la mezcla, se obtiene un vidrio en el que los distintos componentes se han mezclado de forma más intensa, con una mayor difusión entre las fases. Esto permite obtener materiales más homogéneos y con propiedades mejoradas, como una mayor porosidad útil para la captura de gases como el hidrógeno.

Otra modalidad es la creación de compuestos híbridos en los que coexisten una fase vítrea y otra cristalina. Estos se conocen como compuestos cristal-vidrio. En este caso, el vidrio MOF actúa como matriz que alberga cristales de otro MOF, los cuales conservan su estructura original durante el proceso de fusión y enfriamiento. Esta coexistencia permite estabilizar fases cristalinas que normalmente serían inestables en condiciones ambientales, como sucede con el MOF MIL-53 (Figura 3.b-d). Al mantenerse en su fase porosa, incluso a temperatura ambiente, se mejora de forma considerable la capacidad del material para adsorber gases. La interacción entre ambas fases, aunque físicamente distintas, juega un papel crucial en las propiedades finales del compuesto.

El potencial de los vidrios MOF no se limita a combinarse con otros MOFs. También se han fabricado compuestos híbridos uniendo vidrios MOF con materiales no-MOF, como perovskitas, vidrios inorgánicos o polímeros. Las perovskitas de haluro de plomo como el CsPbI₃, por ejemplo, son materiales semiconductores muy prometedores, pero también extremadamente inestables frente al calor, la humedad o la exposición a la luz. Al encapsularlas en un vidrio MOF, no solo se estabiliza su estructura funcional, sino que también se protegen frente a estos factores ambientales. Además, el contacto entre ambas fases permite corregir defectos superficiales en las perovskitas, lo que mejora significativamente su eficiencia en aplicaciones como células solares o LEDs.^[9] La combinación de vidrios MOF con vidrios inorgánicos es otro campo emergente.^[47] Aunque a simple vista pueda parecer que estos materiales tienen poco en común, lo cierto es que pueden unirse eficazmente cuando sus temperaturas de fusión o transición vítrea son similares. En este tipo de compuestos, los enlaces químicos que se forman en la interfaz entre ambos materiales refuerzan la estructura y mejoran sus propiedades mecánicas. En particular, se ha observado que grupos fosfato del vidrio inorgánico pueden interactuar con componentes del MOF fundido, creando enlaces cruzados que aumentan la cohesión del material final.^[48]

Además de actuar como matriz base, el vidrio MOF puede utilizarse como material de refuerzo dentro de otro soporte, como los polímeros. Este enfoque ha dado lugar a membranas mixtas con aplicaciones en separación de gases o como electrolitos en baterías. Una ventaja importante de los vidrios MOF es que, al fundirse, pueden adaptarse a la estructura del polímero y formar enlaces que reducen los defectos comunes en este tipo de membranas. Esto se ha demostrado, por ejemplo, al vitrificar MOFs dentro de polímeros como el 6FDA-DAM, logrando una reducción drástica en los espacios vacíos entre fases y mejorando el rendimiento del material.^[49] En otros casos, se ha incorporado vidrio MOF a polímeros para fabricar electrolitos sólidos con alta conductividad iónica, incluso con concentraciones muy bajas del material activo.^[50]

Por último, los MOFs vítreos también han demostrado ser útil como recubrimiento sobre superficies sólidas, superando así

una de las limitaciones más importantes de los MOFs cristalinos, que es su dificultad para procesarse en forma de películas. Al fundir un MOF sobre un sustrato y enfriarlo de forma controlada, se puede obtener una película continua y sin defectos.^[51] Esta técnica es especialmente útil en dispositivos como sensores, electrodos o membranas selectivas, ya que permite una integración directa del MOF en estructuras funcionales. En algunos casos, incluso se ha logrado depositar vidrio MOF sobre fibras de carbono para mejorar el contacto con los electrodos en baterías de estado sólido, lo que facilita el transporte de protones y mejora la eficiencia del dispositivo.^[52]

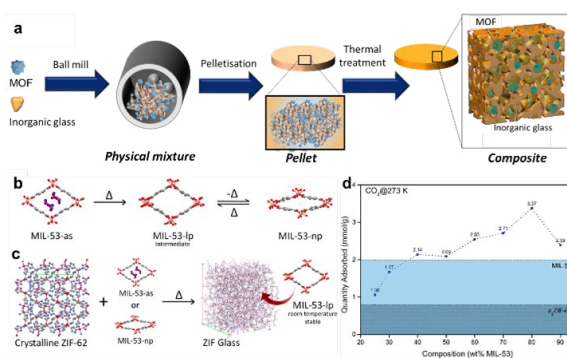


Figura 3. a. Esquema de preparación de un composite que combine un vidrio con MOF. Reproducido de Ref. [46], Copyright con permiso de American Chemical Society. b. Diagrama del proceso de desactivación del MOF MIL-53 y sus transiciones de fase que se producen con temperatura c. Esquema del composite fabricado combinando MIL-53 y ZIF-62 cristalino que al aplicar un tratamiento térmico se genera el vidrio del ZIF-62 y embebe la fase con poro más grande manteniéndola estable en el tiempo. d. Comparación de la cantidad adsorbida de CO₂ del composite que contiene diferentes cantidades de MIL-53 y ZIF-62. Los átomos han sido representados con diferentes colores (rojo (oxígeno), gris (carbono) y aluminio (naranja)). Reproducido de Ref. [10], Copyright con permiso de American Chemical Society.

Caracterización de estos materiales

La caracterización térmica, estructural y química de estos materiales es fundamental para predecir sus propiedades físicas y químicas. Entre ellas destacan especialmente las propiedades mecánicas y ópticas, sobre todo al comparar estos vidrios con los MOFs es estado cristalino, que suelen obtenerse como polvos microcristalinos.

Para estudiar la estabilidad térmica y confirmar la naturaleza vítrea de estos materiales, se emplean técnicas como el análisis termogravimétrico (TGA) y, especialmente, la calorimetría diferencia de barrido (DSC, por sus siglas en inglés: *Differential Scanning Calorimetry*). Esta última permite observar el proceso de fusión e identificar la temperatura de fusión (T_m) y la temperatura de transición vítrea (T_g) (Figura 4.a). La T_g se define como el punto en el que el material pasa de un estado vítreo rígido a un estado más fluido sin llegar a fundirse.^[53]

Por su parte, la TGA permite determinar la temperatura de descomposición, es decir, la máxima temperatura a la que el material se mantiene estable térmicamente. Además, la caracterización reológica resulta de especial interés, ya que permite medir la viscosidad del líquido fundido, lo cual es clave para entender su comportamiento durante el procesado.^[16]

Desde el punto de vista estructural, es esencial utilizar técnicas difractométricas como la difracción de rayos X en polvo (*powder X-ray diffraction* de sus siglas en inglés PXRD) para confirmar la pérdida de orden cristalino tras la fusión. Esta técnica

es especialmente útil en composites, donde se incorporan fases cristalinas, ya que permite comprobar si esas fases conservan su estructura original tras el calentamiento. Cuando el material es amorfo, los picos característicos de difracción de Bragg desaparecen, y el patrón muestra un fondo difuso, típico en los materiales vítreos y amorfos.^[20] Además, la dispersión total de rayos X es una herramienta clave para estudiar materiales con alto grado de desorden, como los vidrios. A través de métodos matemáticos conocidos de los datos de dispersión total de rayos X se puede obtener una función conocida como función de distribución de pares (*Pair distribution function* o PDF en inglés) que da información estructural en el espacio real (Figura 4. b). Esta función describe la probabilidad de encontrar un par de átomos separados por una cierta distancia en un material. De manera que a pesar que los vidrios no tengan cristalinidad (orden a largo alcance), poseen orden a corto alcance (hasta 8 Å aproximadamente). Por lo tanto, su uso es clave en el análisis estructural.^[54]

En el caso de los composites, esta función también permite identificar las distancias características de cada componente, confirmando su coexistencia en la matriz vítreo. Incluso se ha logrado estudiar la interfase entre los dos materiales, obteniendo información sobre las distancias de enlace en esa zona.^[55,56]

Para estudiar la estructura interna de vidrios y materiales compuestos, se utiliza la espectroscopia de absorción de rayos X (XAS de sus siglas en inglés *X-ray Adsorption Spectroscopy*), una técnica que permite observar qué ocurre a nivel atómico. Esta técnica es especialmente útil porque puede enfocarse en un átomo específico del material. En el caso de los vidrios basados en MOFs y sus composites, el análisis suele centrarse en el átomo metálico que forma parte del material. A partir de la XAS se obtienen dos tipos de información complementaria: XANES y EXAFS. La espectroscopia XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) analiza la región cercana al borde de absorción de los rayos X y proporciona información sobre el estado de oxidación del átomo metálico, la geometría de su entorno y su estructura electrónica local. Por otro lado, la espectroscopia EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) estudia una región más amplia del espectro y permite conocer las distancias entre el átomo analizado y los átomos que lo rodean, así como identificar qué tipo de átomos forman parte de su entorno cercano.

De esta manera, ambas técnicas se complementan para ofrecer una visión detallada de cómo está organizado el átomo metálico dentro del vidrio o composite, tanto desde el punto de vista químico como estructural.

La resonancia magnética nuclear en estado sólido, aplicada a núcleos como el ⁶⁷Zn, también se ha utilizado para estudiar la estructura y el mecanismo de fusión de estos materiales en experimentos in situ con temperatura. Del mismo modo, la espectroscopia de infrarrojo lejano (*Far-IR*), que cubre el rango de 50 a 600 cm⁻¹, permite observar las vibraciones entre el metal y el ligando. Esta técnica resulta muy útil para detectar la descoordinación del ligando durante la fusión, una etapa clave en la formación del vidrio.

Las propiedades mecánicas y ópticas de estos materiales son también de sumo interés ya que estos vidrios no poseen bordes de grano, al contrario que los MOFs cristalinos, lo que les confiere propiedades únicas. Dentro de la caracterización mecánica se suelen hacer experimentos de nanoindentación, para obtener el módulo de Young que mide la resistencia a la deformación plástica, y de estabilidad mecánica por compresión uniaxial. La caracterización óptica de estos materiales suele constar de la medición de la transparencia a través de la transmitancia, que es crítico para aplicaciones como ventanas

inteligentes. También es importante la medición del índice de refracción para aplicaciones ópticas y fotónicas a través de elipsometría espectroscópica y refractometría en película delgada. Otra caracterización importante es la determinación del coeficiente de absorción y la energía de band prohibida (conocida en inglés como *band gap*) mediante el método de Tauc.

Dado que los MOF vítreos conservan cierta porosidad, es fundamental estudiar su textura y capacidad de adsorción. Para ello, se utilizan técnicas como la adsorción de gases, especialmente con metano, dióxido de carbono e hidrocarburos de cadena corta, lo que permite evaluar su potencial en separación de gases y almacenamiento.

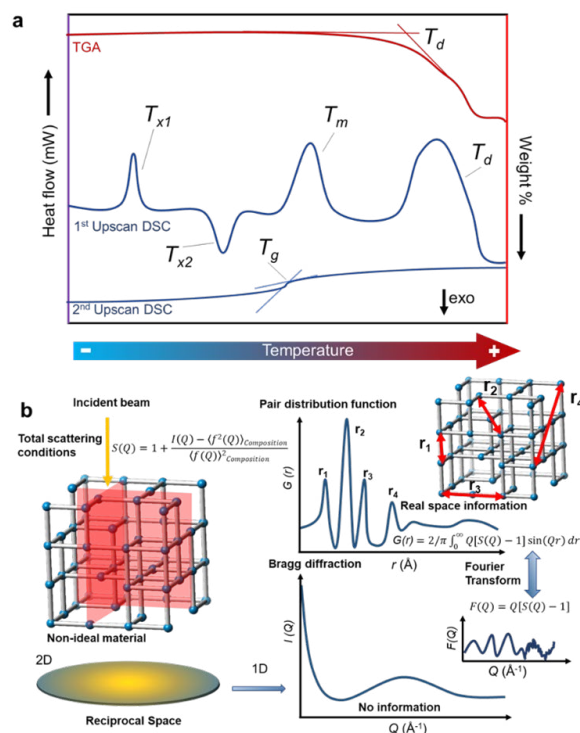


Figura 4. a. Ejemplo de un DSC (flujo de calor vs. temperatura) y análisis termogravimétrico de un MOF cristalino fundible. La TGA se muestra como una línea roja que indica una pérdida de peso al calentar, lo que señala la temperatura de descomposición (T_d). Las primeras y segundas rampas de calentamiento (upscans) del DSC se representan en la gráfica como curvas azules. La primera rampa muestra múltiples procesos durante el calentamiento. Primero, una recristalización endotérmica (transición de fase estructural), denotada como T_{x1} . La segunda señal muestra una transición de fase exotérmica (T_g). También aparecen procesos de fusión y descomposición como señales endotérmicas. En la segunda rampa de DSC aparece una T_g (temperatura de transición vítreo) del MOF cristalino, después de que el material se fundiera y formara una fase vítreo durante el calentamiento en la primera rampa. Reproducido de Ref. [18], Copyright con permiso de *Royal Chemical Society*. b. Esquema que muestra cómo se extrae los datos de dispersión total de rayos X y se extrae la *Pair Distribution Function*.

Conclusiones

Los vidrios de MOFs y los composites vidrio-MOF representan un campo emergente con un gran potencial en la ciencia de los materiales. Al combinar la versatilidad química de los MOFs con la estabilidad de los vidrios, estos materiales están revolucionando aplicaciones en filtración de gases, almacenamiento de energía, sensores y dispositivos electrónicos. A diferencia de

sus homólogos cristalinos, estos vidrios presentan una estructura amorfa que conserva muchas de las propiedades químicas de partida, a la vez que aporta ventajas adicionales como mayor estabilidad mecánica, ausencia de bordes de grano y alta transparencia.

Su obtención mediante procesos térmicos controlados, así como el desarrollo de métodos alternativos como la molienda mecánica o la síntesis directa, ha permitido explorar una gran diversidad de composiciones y estructuras. Estas metodologías han dado lugar a materiales con propiedades modulables y útiles en campos como la catálisis, la separación de gases o la optoelectrónica.

Además, los composites vidrio-MOF amplían aún más su potencial, al permitir combinar fases amorfas con materiales cristalinos, polímeros o incluso semiconductores inestables como las perovskitas, creando sistemas híbridos con propiedades únicas y mayor procesabilidad.

La caracterización térmica, estructural y espectroscópica ha sido clave para comprender el comportamiento de estos materiales y orientar su desarrollo hacia aplicaciones reales. En definitiva, los vidrios de MOFs suponen un avance prometedor en la química de materiales, y a medida que la investigación en esta área avanza, es probable que veamos un mayor número de aplicaciones industriales y tecnológicas derivadas de estos materiales híbridos, consolidando su papel en la próxima generación de materiales avanzados.

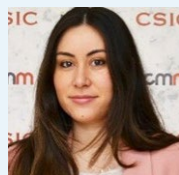
Agradecimientos

La autora agradece la financiación recibida a la Comunidad de Madrid por la ayuda 2024-T1/TEC-31450. Igualmente agradece a los profesores T.D. Bennett y D.A. Keen por su ayuda y mentoría durante los últimos cuatro años.

Bibliografía

- [1] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*. **2013**, *314*, 1230444, <https://doi.org/10.1126/science.1230444>.
- [2] C. Castillo-Blas, V. A. de la Peña-O'Shea, I. Puente-Orench, J. Romerode Paz, R. Sáez-Puche, E. Gutiérrez-Puebla, F. Gándara, Á. Monge, *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1700773, <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700773>.
- [3] A. K. Cheetham, T. D. Bennett, F.-X. Coudert, A. L. Goodwin, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 4113–4126, <https://doi.org/10.1039/C5DT04392A>.
- [4] T. D. Bennett, S. Horike, *Nat. Rev. Mater.* **2018**, *3*, 431–440, <https://doi.org/10.1038/s41578-018-0054-3>.
- [5] T. D. Bennett, A. K. Cheetham, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1555–1562, <https://doi.org/10.1021/ar5000314>.
- [6] C. Orellana-Tavra, E. F. Baxter, T. Tian, T. D. Bennett, N. K. H. Slater, A. K. Cheetham, D. Fairen-Jimenez, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13878–13881, <https://doi.org/10.1039/C5CC05237H>.
- [7] E. V. Shaw, A. M. Chester, G. P. Robertson, C. Castillo-Blas, T. D. Bennett, *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 10689–10712, <https://doi.org/10.1039/D4SC01433B>.
- [8] Y. Wang, H. Jin, Q. Ma, K. Mo, H. Mao, A. Feldhoff, X. Cao, Y. Li, F. Pan, Z. Jiang, *Angew. Chemie* **2020**, *132*, 4395–4399, <https://doi.org/10.1002/ange.201915807>.
- [9] J. Hou, P. Chen, A. Shukla, A. Krajnc, T. Wang, X. Li, R. Doasa, L. H. G. Tizei, B. Chan, D. N. Johnstone, R. Lin, T. U. Schüll, I. Martens, D. Appadoo, M. S. Ari, Z. Wang, T. Wei, S.-C. Lo, M. Lu, S. Li, E. B. Namdas, G. Mali, A. K. Cheetham, S. M. Collins, V. Chen, L. Wang, T. D. Bennett, *Science* (80-). **2021**, *374*, 621–625, <https://doi.org/10.1126/science.abf4460>.
- [10] C. W. Ashling, D. N. Johnstone, R. N. Widmer, J. Hou, S. M. Collins, A. F. Sapnik, A. M. Bumstead, P. A. Midgley, P. A. Chater, D. A. Keen, T. D. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15641–15648, <https://doi.org/10.1021/jacs.9b07557>.
- [11] V. Gascón, M. B. Jiménez, R. M. Blanco, M. Sanchez-Sanchez, *Catal. Today* **2018**, *304*, 119–126, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.022>.
- [12] R. Lin, X. Li, A. Krajnc, Z. Li, M. Li, W. Wang, L. Zhuang, S. Smart, Z. Zhu, D. Appadoo, J. R. Harmer, Z. Wang, A. G. Buzanich, S. Beyer, L. Wang, G. Mali, T. D. Bennett, V. Chen, J. Hou, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2022**, *61*, e202112880, <https://doi.org/10.1002/anie.202112880>.
- [13] C. A. Angell, *Science* (80-). **1995**, *267*, 1924–1935, <https://doi.org/10.1126/science.267.5206.1924>.
- [14] T. D. Bennett, Y. Yue, P. Li, A. Qiao, H. Tao, N. G. Greaves, T. Richards, G. I. Lampronti, S. A. T. Redfern, F. Blanc, O. K. Farha, J. T. Hupp, A. K. Cheetham, D. A. Keen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3484–3492, <https://doi.org/10.1021/jacs.5b13220>.
- [15] S. Malwina, J. Kacper, Z. Chao, Q. Ang, S. M. M., Y. Yuanzheng, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2020**, *117*, 10149–10154, <https://doi.org/10.1073/pnas.2000916117>.
- [16] N. Ma, S. Horike, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 4163–4203, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00826>.
- [17] E. V. Shaw, C. Castillo-Blas, T. Lambden, B. de Santos, B. Turner, G. I. Lampronti, J. E. M. Laulainen, G. P. Robertson, A. M. Chester, C. Ye, S. Guan, J. K. G. Karlsson, V. Martinez, I. Brekalo, B. Karadeniz, S. Cabrera, L. N. McHugh, K. Užarevič, J. Alemán, A. Fraile, R. C. Evans, P. A. Midgley, D. A. Keen, X. Moya, T. D. Bennett, *Chem. Commun.* **2025**, *61*, 5019–5022, <https://doi.org/10.1039/D4CC06320A>.
- [18] C. Castillo-Blas, A. M. Chester, D. A. Keen, T. D. Bennett, *Chem. Soc. Rev.* **2024**, *53*, 3606–3629, <https://doi.org/10.1039/D3CS01105D>.
- [19] L. Frentzel-Beyme, M. Kloß, P. Kolodzeiski, R. Pallach, S. Henke, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 12362–12371, <https://doi.org/10.1021/jacs.9b05558>.
- [20] A. M. Bumstead, C. Castillo-Blas, I. Pakamoré, M. F. Thorne, A. F. Sapnik, A. M. Chester, G. Robertson, D. J. M. Irving, P. A. Chater, D. A. Keen, R. S. Forgan, T. D. Bennett, *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 732–735, <https://doi.org/10.1039/d2cc05314d>.
- [21] J. Hou, M. L. Ríos Gómez, A. Krajnc, A. McCaul, S. Li, A. M. Bumstead, A. F. Sapnik, Z. Deng, R. Lin, P. A. Chater, D. S. Keeble, D. A. Keen, D. Appadoo, B. Chan, V. Chen, G. Mali, T. D. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 3880–3890, <https://doi.org/10.1021/jacs.9b11639>.
- [22] A. M. Bumstead, M. L. Ríos Gómez, M. F. Thorne, A. F. Sapnik, L. Longley, J. M. Tuffnell, D. S. Keeble, D. A. Keen, T. D. Bennett, *CrystEngComm* **2020**, *22*, 3627–3637, <https://doi.org/10.1039/d0ce00408a>.
- [23] A. M. Bumstead, I. Pakamoré, K. D. Richards, M. F. Thorne, S. S. Boyadjieva, C. Castillo-Blas, L. N. McHugh, A. F. Sapnik, D. S. Keeble, D. A. Keen, R. C. Evans, R. S. Forgan, T. D. Bennett, *Chem. Mater.* **2022**, *34*, 2187–2196, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c03820>.
- [24] J. Song, L. Frentzel-Beyme, R. Pallach, P. Kolodzeiski, A. Koutsianos, W.-L. Xue, R. Schmid, S. Henke, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 9273–9284, <https://doi.org/10.1021/jacs.3c01933>.
- [25] L. Frentzel-Beyme, M. Kloß, R. Pallach, S. Salamon, H. Moldenhauer, J. Landers, H. Wende, J. Debus, S. Henke, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 985–990, <https://doi.org/10.1039/c8ta08016j>.
- [26] L. León-Alcaide, R. S. Christensen, D. A. Keen, J. L. Jordá, I. Brotons-Alcázar, A. Forment-Aliaga, G. Mínguez Espallargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 11258–11264, <https://doi.org/10.1021/jacs.3c01455>.

- [27] L. León-Alcaide, A. Fernández-Alarcón, J. Calbo, D. A. Keen, G. Mínguez Espallargas, *Chem. Commun.* **2025**, 61, 11641–11644, <https://doi.org/10.1039/d5cc02342d>.
- [28] W.-L. Xue, A. Klein, M. El Kafri, J.-B. Weiß, F. Egger, H. Ding, S. K. Vasa, C. Liebscher, M. Zobel, R. Linser, J.-C. Tan, S. Henke, *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, 147, 15625–15635, <https://doi.org/10.1021/jacs.5c02767>.
- [29] L. León-Alcaide, C. Castillo-Blas, V. Martin-Diaconescu, I. da Silva, D. A. Keen, T. D. Bennett, G. Mínguez Espallargas, *Chem. Sci.* **2025**, 16, 7946–7955, <https://doi.org/10.1039/d5sc00767d>.
- [30] M. F. Thorne, A. F. Sapnik, L. N. McHugh, A. M. Bumstead, C. Castillo-Blas, D. S. Keeble, M. Diaz Lopez, P. A. Chater, D. A. Keen, T. D. Bennett, *Chem. Commun.* **2021**, 57, 9272–9275, <https://doi.org/10.1039/d1cc03469c>.
- [31] M. F. Thorne, M. L. Rios Gomez, A. M. Bumstead, S. Li, T. D. Bennett, *Green Chem.* **2020**, 22, 2505–2512, <https://doi.org/10.1039/d0gc00546k>.
- [32] C. Ye, G. I. Lampronti, L. N. McHugh, C. Castillo-Blas, A. Kono, C. Chen, G. P. Robertson, L. A. V Nagle-Cocco, W. Xu, S. D. Stranks, V. Martinez, I. Brekalo, B. Karadeniz, K. Užarević, W. Xue, P. Kolodzeiski, C. Das, P. Chater, D. A. Keen, S. E. Dutton, T. D. Bennett, *Chem. Sci.* **2024**, 15, 7198–7205, <https://doi.org/10.1039/d4sc00905c>.
- [33] W.-L. Xue, C. Das, J.-B. Weiß, S. Henke, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2024**, 63, e202405307, <https://doi.org/10.1002/anie.202405307>.
- [34] R. Gaillac, P. Pullumbi, K. A. Beyer, K. W. Chapman, D. A. Keen, T. D. Bennett, F.-X. Coudert, *Nat. Mater.* **2017**, 16, 1149–1154, <https://doi.org/10.1038/nmat4998>.
- [35] T. Ogawa, K. Takahashi, S. S. Nagarkar, K. Ohara, Y. Hong, Y. Nishiyama, S. Horike, *Chem. Sci.* **2020**, 11, 5175–5181, <https://doi.org/10.1039/d0sc01737j>.
- [36] R. Ciriminna, A. Fidalgo, V. Pandarus, F. Béland, L. M. Ilharco, M. Pagliaro, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 6592–6620, <https://doi.org/10.1021/cr300399c>.
- [37] Z. Yin, Y. Zhao, S. Wan, J. Yang, Z. Shi, S.-X. Peng, M.-Z. Chen, T.-Y. Xie, T.-W. Zeng, O. Yamamuro, M. Nirei, H. Akiba, Y.-B. Zhang, H.-B. Yu, M.-H. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 13021–13025, <https://doi.org/10.1021/jacs.2c04532>.
- [38] Y.-S. Wei, Z. Fan, C. Luo, S. Horike, *Nat. Synth.* **2024**, 3, 214–223, <https://doi.org/10.1038/s44160-023-00412-5>.
- [39] M.-Z. Chen, J. Li, S. Liao, Y.-H. Guo, T. Liu, R.-F. Ma, T.-Y. Xie, W.-D. Liu, S.-X. Peng, X. Kuang, Z. Yin, Y. Zhao, M.-H. Zeng, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2023**, 62, e202305942, <https://doi.org/10.1002/anie.202305942>.
- [40] S. Li, R. Limbach, L. Longley, A. A. Shirzadi, J. C. Walmsley, D. N. Johnstone, P. A. Midgley, L. Wondraczek, T. D. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 1027–1034, <https://doi.org/10.1021/jacs.8b11357>.
- [41] A. Qiao, H. Tao, M. P. Carson, S. W. Aldrich, L. M. Thirion, T. D. Bennett, J. C. Mauro, Y. Yue, *Opt. Lett.* **2019**, 44, 1623–1625, <https://doi.org/10.1364/ol.44.001623>.
- [42] O. Smirnova, R. Sajzew, S. J. Finkelmeyer, T. Asadov, S. Chatopadhyay, T. Wieduwilt, A. Reupert, M. Presselt, A. Knebel, L. Wondraczek, *Nat. Commun.* **2024**, 15, 5079, <https://doi.org/10.1038/s41467-024-49428-1>.
- [43] O. Smirnova, S. Hwang, R. Sajzew, L. Ge, A. Reupert, V. Nozari, S. Savani, C. Chmelik, M. R. Reithofer, L. Wondraczek, J. Kärger, A. Knebel, *Nat. Mater.* **2024**, 23, 262–270, <https://doi.org/10.1038/s41563-023-01738-3>.
- [44] Z. Yang, Y. Belmabkhout, L. N. McHugh, D. Ao, Y. Sun, S. Li, Z. Qiao, T. D. Bennett, M. D. Guiver, C. Zhong, *Nat. Mater.* **2023**, 22, 888–894, <https://doi.org/10.1038/s41563-023-01545-w>.
- [45] R. Lin, M. Chai, Y. Zhou, V. Chen, T. D. Bennett, J. Hou, *Chem. Soc. Rev.* **2023**, 52, 4149–4172, <https://doi.org/10.1039/d2cs00315e>.
- [46] C. Castillo-Blas, A. M. Chester, R. P. Cosquer, A. F. Sapnik, L. Corti, R. Sajzew, B. Poletto-Rodrigues, G. P. Robertson, D. J. M. Irving, L. N. McHugh, L. Wondraczek, F. Blanc, D. A. Keen, T. D. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 22913–22924, <https://doi.org/10.1021/jacs.3c04248>.
- [47] A. M. Chester, C. Castillo-Blas, L. Wondraczek, D. A. Keen, T. D. Bennett, *Chem. – A Eur. J.* **2022**, 28, e202200345, <https://doi.org/10.1002/chem.202200345>.
- [48] A. M. Chester, C. Castillo-Blas, R. Sajzew, B. P. Rodrigues, R. Mas-Balleste, A. Moya, J. E. Snelson, S. M. Collins, A. F. Sapnik, G. P. Robertson, D. J. M. Irving, L. Wondraczek, D. A. Keen, T. D. Bennett, *Chem. Sci.* **2023**, 14, 11737–11748, <https://doi.org/10.1039/d3sc02305b>.
- [49] R. Lin, J. Hou, M. Li, Z. Wang, L. Ge, S. Li, S. Smart, Z. Zhu, T. D. Bennett, V. Chen, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 3609–3612, <https://doi.org/10.1039/d0cc00664e>.
- [50] G. Jiang, C. Qu, F. Xu, E. Zhang, Q. Lu, X. Cai, S. Hausdorf, H. Wang, S. Kaskel, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 31, 2104300, <https://doi.org/10.1002/adfm.202104300>.
- [51] S. Xie, X. Tan, Z. Xue, P. Geysens, H. Pan, W. Guo, Z. Zhou, X. Zhang, I. F. J. Vankelecom, J. Fransaer, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2024**, 63, e202401817, <https://doi.org/10.1002/anie.202401817>.
- [52] J. Zheng, J. Zhang, R. Ma, X. Li, Q. Zheng, Y. Zhang, *Mater. Lett.* **2026**, 407, 140091, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2026.140091>.
- [53] H. J. Höhne, G. W. H.; Hemminger, W. F.; Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, Springer, **2003**, https://doi.org/10.1007/978-3-662-06710-9_6.
- [54] C. Castillo-Blas, J. M. Moreno, I. Romero-Muñiz, A. E. Plate-ro-Prats, *Nanoscale* **2020**, 12, 15577–15587, <https://doi.org/10.1039/d0nr01673j>.
- [55] C. Castillo-Blas, M. J. García, A. M. Chester, M. Mazaj, S. Guan, G. P. Robertson, A. Kono, J. M. A. Steele, L. León-Alcaide, B. Poletto-Rodrigues, P. A. Chater, S. Cabrera, A. Krajnc, L. Wondraczek, D. A. Keen, J. Alemán, T. D. Bennett, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2025**, 17, 15793–15803, <https://doi.org/10.1021/acami.4c18444>.
- [56] A. M. Chester, C. Castillo-Blas, R. Sajzew, B. P. Rodrigues, G. I. Lampronti, A. F. Sapnik, G. P. Robertson, M. Mazaj, D. J. M. Irving, L. Wondraczek, D. A. Keen, T. D. Bennett, *Dalt. Trans.* **2024**, 53, 10655–10665, <https://doi.org/10.1039/d4dt00894d>.



Celia Castillo Blas

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC), Madrid, España

E: castillo@icmm.csic.es
ORCID: 0009-0000-0048-5077

Celia Castillo-Blas es investigadora “Atracción de Talento – César Nombela” en el ICMM-CSIC y una IP emergente con un perfil destacado en materiales porosos cristalinos y amorfos híbridos para aplicaciones energéticas y medioambientales. Doctora en Química por el ICMM-CSIC, recibió el Premio Xavier Solans (2018) y un accésit de tesis de la RSEQ (2020). Ha realizado estancias posdoctorales en la UAM y la Universidad de Cambridge. Su investigación combina la síntesis de materiales con técnicas avanzadas como radiación sincrotrón o neutrones. Cuenta con 34 publicaciones (índice $h = 16$) y fue galardonada con el premio de la RSEQ de Jóvenes Investigadores Modalidad Posdoctoral en 2024.