

**Universidad Rey Juan Carlos**  
**Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología**



**INGENIERÍA QUÍMICA**  
**Curso académico 2010/2011**  
**Trabajo de Fin de Carrera**

**SÍNTESIS, MODIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE  
UN NUEVO MATERIAL MICROPOROSO TIPO MOF  
PARA LA ADSORCIÓN SELECTIVA DE HIDRÓGENO**

**Autor: Laura Reyero Vállega**  
**Directores: Guillermo Calleja Pardo**  
**Gisela Orcajo Rincón**





**El presente trabajo “Síntesis, modificación y caracterización de un nuevo material microporoso tipo MOF para la adsorción selectiva de hidrógeno” constituye la memoria que presenta Laura Reyero Vállega correspondiente al Trabajo Fin de Carrera y ha sido realizado en los laboratorios del Departamento de Tecnología Química y Energética de la Universidad Rey Juan Carlos, bajo la dirección de D. Guillermo Calleja Pardo y Dña. Gisela Orcajo Rincón.**

**Fdo. D. Guillermo Calleja Pardo**

**Fdo. Dña. Gisela Orcajo Rincón**



*A Gisela Orcajo, Juan Ángel Botas, José Villajos y David Briones, cuyos consejos, recomendaciones y ayuda han sido fundamentales para la realización de este trabajo.*

*Agradeceré siempre vuestro apoyo, confianza y dedicación.*

*Gracias.*

## ÍNDICE

---



## ÍNDICE

<b>1. RESUMEN</b> .....	1
<b>2. INTRODUCCIÓN</b> .....	3
<b>2.1 EL HIDRÓGENO</b> .....	5
2.1.1 Almacenamiento de hidrógeno.....	6
A. METODOS CONVENCIONALES.....	7
A.1 Compresión a alta presión.....	7
A.2 Licuación a temperaturas criogénicas.....	7
B. MÉTODOS ALTERNATIVOS.....	7
B.1 Adsorción química.....	8
<i>B.1.1 Hidruros</i> .....	8
B.2 Adsorción física.....	9
<i>B.2.1 Materiales carbonosos</i> .....	9
<i>B.2.2 Materiales zeolíticos</i> .....	10
<i>B.2.3 Polímeros porosos</i> .....	10
<i>B.2.4 Materiales metal-orgánicos (MOFs)</i> .....	10
<b>2.2 MATERIALES MOF</b> .....	11
2.2.1 Propiedades de los materiales MOF.....	12
2.2.2 Clasificación de los materiales MOF.....	14
A. Carboxilatos metálicos.....	14
B. Piridilo-carboxilatos metálicos.....	15
C. Análogos del azul de Prusia.....	15
D. Tetrazolatos metálicos.....	16
2.2.3 Aplicaciones de los materiales MOF.....	16
2.2.4 Características destacadas de los materiales MOF para la adsorción de H <sub>2</sub> .....	16
A. Superficie específica y volumen de poros.....	17
B. Tamaño y geometría de los poros.....	17
C. Accesibilidad a los centros metálicos.....	17
D. Interpenetración de la estructura.....	17
E. Dopaje químico y efecto “spillover”.....	17
F. Estructura del ligando orgánico.....	18
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	19



<b>4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....	21
<b>4.1 REACTIVOS</b> .....	21
<b>4.2 MÉTODO DE SÍNTESIS</b> .....	23
4.2.1 Obtención de las condiciones de cristalización del material ITMOF...	23
4.2.2 Modificación del material ITMOF-4.....	24
<b>4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b> .....	24
4.3.1 Difracción de Rayos X en Polvo.....	24
4.3.2 Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción...	25
4.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	26
4.3.4 Análisis termogravimétrico (TGA).....	27
4.3.5 Análisis elemental HCNS.....	28
4.3.6 Espectroscopía de infrarrojos.....	28
<b>4.4 EQUIPO DE ADSORCIÓN GRAVIMÉTRICA DE GASES</b> .....	29
4.4.1 Procedimiento experimental para la preparación del equipo.....	30
4.4.2 Análisis de adsorción.....	30
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	31
<b>5.1 OBTENCIÓN DE LAS CONDICIONES DE CRISTALIZACIÓN DEL MATERIAL ITMOF-1</b> .....	31
5.1.1 Modificación del material ITMOF-4.....	33
5.1.2 Modificación del material ITMOF-4 con cationes divalentes.....	34
A. Cobalto.....	34
B. Magnesio.....	35
C. Paladio.....	35
5.1.3 Modificación del material ITMOF-4 con cationes monovalentes.....	36
A. Potasio.....	36
B. Trietilamonio.....	37
<b>5.2 CARACTERIZACIÓN COMPLETA DE LOS MATERIALES SELECCIONADOS</b> .....	37
5.2.1 Difracción de Rayos X de polvo. ....	37
5.2.2 Lavado con Acetonitrilo.....	38
5.2.3 Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción ICP.....	39
5.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	40



---

5.2.5 Rendimiento de la síntesis.....	44
5.2.6 Análisis termogravimétrico (TGA).....	45
A. TGA en Aire.....	45
B. TGA en Nitrógeno.....	47
5.2.7 Análisis elemental HCNS.....	48
5.2.8 Espectroscopía de infrarrojos.....	48
5.2.9 Isotermas de adsorción.....	50
A. Isotermas de Adsorción de CO <sub>2</sub> .....	51
B. Isotermas de Adsorción de H <sub>2</sub> .....	52
<b>6. CONCLUSIONES.....</b>	<b>55</b>
<b>7. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>57</b>
NOMENCLATURA.....	63
ANEXO I. Ficha técnica del hidrógeno.....	65
ANEXO II. Ficha técnica del dióxido de carbono.....	67



## 1. RESUMEN

---



## ***1. RESUMEN***

El presente proyecto forma parte de una línea de investigación del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos centrada en el almacenamiento de hidrógeno en materiales adsorbentes de nueva generación, desarrollándose la síntesis de diferentes materiales MOF (“Metal Organic Framework”) ya que se consideran uno de los sistemas adsorbentes más innovadores y versátiles.

Para un material microporoso donde el fenómeno de fisisorción y las fuerzas débiles de van der Waals dominan el proceso de adsorción de hidrógeno, la densidad de almacenamiento está afectada en gran medida por el tamaño de los poros del material. De allí la elección para la presente investigación de un nuevo material tipo MOF basado en el metal indio, el ITMOF-1, el cual presenta tamaños de poro reducidos, además de un ligando orgánico 1H-imidazol-4,5-tetrazol, constituido por un alto contenido en átomos altamente polarizables y con gran potencial de enlace con los metales.

Concretamente, a partir de las condiciones de síntesis de dicho material ITMOF-1, se modificaron aquellas más influyentes, como el tiempo de cristalización y las relaciones molares entre los componentes que lo constituyen, hasta alcanzar las condiciones de cristalización.

Todas las síntesis se han realizado siguiendo el mismo procedimiento, tanto en el orden de incorporación de los componentes para la síntesis como en el tiempo y temperatura a la que se llevó a cabo la misma



Una vez se alcanzaron las condiciones de cristalización del material ITMOF-1, se procedió a su modificación con el objetivo de aumentar su estabilidad estructural. Para ello, se introdujeron diferentes cationes metálicos en el medio de cristalización, a fin de formar parte de la estructura. Los cationes que se probaron han sido de diferentes tipos, para poder establecer las diferencias que suponen en el material, en concreto se han utilizado cationes metálicos divalentes ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Pd}^{2+}$ ) y monovalentes, dentro de estos últimos se ha probado con dos de distinta naturaleza, orgánica ( $\text{TEA}^+$ ) e inorgánica ( $\text{K}^+$ ). De acuerdo con el bajo grado de incorporación de los metales en la estructura ITMOF-1, la modificación presumiblemente ha consistido en un intercambio iónico de la molécula  $\text{HMTA}^+$ , en lugar de una incorporación a la propia estructura ITMOF-1, lo que ha sido confirmado mediante las técnicas de caracterización.

Todas las muestras preparadas, tanto modificadas como no modificadas, se han caracterizado mediante difracción de rayos X en polvo con el fin de determinar la fase cristalina. Otras técnicas de caracterización usadas han sido la microscopía electrónica de barrido, análisis elemental, espectroscopía de infrarrojos, análisis termogravimétrico e isothermas de adsorción de dióxido de carbono a 273 K. Mediante esta última técnica se determinaron las superficies específicas de los materiales.

Se comprobó la degradación de la estructura ITMOF ante la presencia de acetonitrilo puro, independientemente de que la muestra posea cationes inorgánicos metálicos o cationes orgánicos. Dado que las muestras se almacenan en presencia de este disolvente, los resultados obtenidos sugieren que la dimetilformamida juega un papel importante en la estabilización de las cargas dentro de la estructura ITMOF, posiblemente al transformarse en iones  $\text{DMA}^+$  a la temperatura de cristalización de los materiales (85 °C).

Se ha evaluado la capacidad de almacenamiento de hidrógeno a 77 K tanto del material no intercambiado como de sus homólogos intercambiados catiónicamente mediante la adsorción gravimétrica de dicho gas. La capacidad total de adsorción de hidrógeno de estos materiales todavía no ha sido alcanzada a 77 K y 20 bar, probablemente debido a la difusión limitada del gas, producto de una evacuación insuficiente de los materiales. No obstante, a bajas presiones de operación, estos materiales adsorben grandes cantidades de hidrógeno, confirmando una elevada afinidad MOF- $\text{H}_2$ , tal como se esperaba al poseer poros de tamaño reducido.

Por último, la incorporación de los cationes metálicos en la estructura ITMOF, produce en general un aumento en la capacidad de almacenamiento de hidrógeno, respecto de su homólogo ITMOF-4.

---

## 2. INTRODUCCIÓN

---



## ***2. INTRODUCCIÓN***

El panorama energético mundial ha ido evolucionando con el paso de los años, en función de las necesidades energéticas de la humanidad, las cuales están íntimamente ligadas a avances tecnológicos, ya que lo que se espera de la energía no es la propia energía en si misma sino los servicios que proporciona. Actualmente el contexto energético mundial está caracterizado por el consumo intensivo de la energía y su crecimiento exponencial, consecuencia directa del aumento de la población y la masiva industrialización, así como por la desigual distribución mundial de la producción y del consumo de energía. Es importante destacar que en el modelo energético actual la participación de los combustibles fósiles supone más del 80 % del aprovisionamiento total de energía primaria, mientras que el resto de las energías (la nuclear y las renovables) apenas alcanzan el 20 % [1]. Este escenario conduce hacia una situación insostenible no sólo porque los combustibles fósiles son limitados sino porque su uso conlleva un fuerte impacto medioambiental, dentro del cual destaca el efecto invernadero y su relación con el cambio climático que comienza a tener severas repercusiones en todo el planeta.

En los últimos años se han publicado numerosos estudios [1] sobre los escenarios futuros de la estructura energética en el mundo hasta 2050, mostrándose en todos ellos un aumento en el consumo energético de casi el doble con respecto al consumo actual (Tabla 2.1). Este hecho, junto con la cada vez más acusada dependencia energética exterior de algunos países y la



tendencia al alza de los precios de la energía, convierte en un reto de suma importancia la creación de un escenario energético mundial sostenible, respetuoso con el medio ambiente, eficiente económicamente y con políticas que ofrezcan seguridad en el abastecimiento.

**Tabla 2.1:** Evolución de la estructura energética. [1].

<b>DEMANDA DE ENERGÍA</b>	<b>Año Actual</b>		<b>Año 2050</b>	
	<b>Mtep</b>	<b>%</b>	<b>Mtep</b>	<b>%</b>
<b>FUENTES ENERGÉTICAS</b>				
<b>Combustibles fósiles</b>	8.875	87	12.647	63
Petróleo	3.729	37	5.363	26
Carbón	2.750	27	3.139	16
Gas	2.396	23	4.145	21
<b>Nuclear</b>	618	6	749	4
<b>Hidroeléctrica</b>	628	6	913	5
<b>Biocarburantes</b>	0	0	1.218	6
<b>Otras Renovables</b>	102	1	4.473	22
<b>TOTAL ENERGÍA</b>	<b>10.224</b>	<b>100</b>	<b>20.001</b>	<b>100</b>

Para enfrentarnos a este reto planteado disponemos de numerosos instrumentos, por lo que no hay una única solución y será por tanto necesario definir una estrategia integrada a partir de distintas medidas. Las actuaciones más importantes en las décadas inmediatas, según la política energética europea, se producirán en cuatro direcciones [2]:

1. Incremento de la eficiencia energética y del uso racional de la energía en toda la cadena energética, desde su producción hasta su consumo.
2. Nuevas generaciones de energía nuclear de fisión, de carácter transitorio, durante el desarrollo de otras opciones tecnológicas.
3. Captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> que permitirá flexibilizar la utilización de los combustibles fósiles y en particular del abundante carbón.
4. Progreso de las energías renovables y de los combustibles alternativos, especialmente en el sector del transporte en el que el consumo de combustibles fósiles es hoy en día casi exclusivo. En este sentido, el vector energético hidrógeno, obtenido a partir de fuentes renovables o de bajo impacto ambiental y alimentado a pilas de combustible para la propulsión eléctrica en el transporte, podría ser considerado una forma de energía innovadora dentro de este sector, además de limpia y respetuosa con el medio ambiente.



Todo ello implica disponer de marcos regulatorios claros, y lo más estables posibles, con una definición clara de las responsabilidades de los gobiernos, órganos reguladores, autoridades de competencia, empresas y consumidores.

### 2.1 EL HIDRÓGENO

Dentro del proceso de descarbonización necesario para conseguir una situación energética sostenible en la que se consigan estabilizar para luego reducir los niveles de CO<sub>2</sub>, se requiere de un crecimiento económico y un desarrollo de infraestructuras energéticas libres de CO<sub>2</sub>, dentro de las cuales el vector energético hidrógeno puede ofrecer sustanciales aportaciones.

Es evidente que el hidrógeno no es la única solución, pero al ser un aprovisionamiento energético limpio, ilimitado, seguro y competitivo formaría parte importante del desarrollo económico sostenible, el cual tiene como objetivo central mitigar los efectos del cambio climático, reducir la contaminación atmosférica y disminuir la dependencia de los combustibles de origen fósil.

En este sentido aunque su aplicación más importante es su uso como combustible en el transporte, el hidrógeno puede ser utilizado en aplicaciones estacionarias para la obtención de calor y electricidad.

Actualmente, aunque es muy prometedor, el H<sub>2</sub> presenta una serie de dificultades técnicas: baja durabilidad y fiabilidad de las pilas de combustible, elevado coste de producción, necesidad de aumentar la eficiencia de su transporte y suministro para conseguir que sea tan competitivo como la gasolina y su almacenamiento, siendo este último uno de los principales “cuellos de botella” dentro de un sistema económico que se ha denominado “Economía del Hidrógeno” [3].

El almacenamiento seguro y eficaz del hidrógeno constituye un importante desafío en el campo de la ciencia de los materiales y se considera el proceso clave para propiciar el cambio de los motores de combustión interna, poco eficientes y muy contaminantes, a automóviles eléctricos de pilas de combustible de hidrógeno.

Solventar dichas dificultades haría del hidrógeno la pieza clave del sistema energético más democrático que jamás haya existido, tanto por su abundancia en la naturaleza (en forma de agua, hidrocarburos y compuestos orgánicos de la biomasa) como por su disponibilidad.



### 2.1.1 ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

El almacenamiento de hidrógeno es una práctica común en la industria, donde se consigue de manera segura. El hidrógeno puede ser almacenado a gran escala en tanques de alta presión. Además, a lo largo de los años se ha desarrollado una red de distribución de hidrógeno líquido mediante camiones cisterna y redes de tuberías específicas para dicha finalidad. Sin embargo, para las aplicaciones móviles es necesario un avance decisivo en la tecnología de almacenamiento del hidrógeno con vistas a conseguir un radio de acción comparable al de los vehículos actuales de gasóleo o gasolina. Para que esto sea posible, el almacenamiento de hidrógeno en los vehículos utilitarios debe realizarse en contenedores seguros, ligeros y económicos. Asimismo, los vehículos propulsados por hidrógeno deben poseer una autonomía suficiente, operar a temperaturas y presiones moderadas y poder repostar de forma rápida y segura.

El hidrógeno tiene elevada capacidad energética por unidad de masa pero no por unidad de volumen debido a que es muy ligero, justo lo opuesto que sucede con los combustibles fósiles. En concreto tiene tres veces la densidad energética por unidad de masa que la gasolina y además las pilas de combustible de hidrógeno poseen, como mínimo, el doble de eficiencia que los motores de combustión interna. Por tanto, un coche comercial moderno con motor de combustión interna necesitaría 24 kg de gasolina para recorrer 400 km, mientras que un coche eléctrico propulsado por una pila de combustible de hidrógeno sólo requeriría 4 kg de este gas para el mismo recorrido. Sin embargo, 4 kg de hidrógeno en condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica ocupan un volumen de 45 m<sup>3</sup>, estando lejos de las condiciones que constituirían una solución práctica. Por ello, existe la necesidad de desarrollar métodos para almacenar hidrógeno que permitan reducir significativamente ese volumen de hidrógeno. Es por ello que el Departamento de Energía de los EEUU (D.O.E), el cual apuesta fuertemente en el desarrollo de esta tecnología, ha fijado una serie de objetivos a corto plazo para el año 2015, dirigidos a aumentar la capacidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> de los sistemas móviles, siendo de 9 % en peso de hidrógeno bajo condiciones de temperatura y presión moderadas [4].

Dentro de los métodos de almacenamiento de hidrógeno se pueden dividir en dos grandes grupos, los convencionales, actualmente utilizados en la industria, y los alternativos que se encuentran en fase de investigación y prueba.





### A. MÉTODOS CONVENCIONALES

#### **A.1 Compresión a alta presión:**

La compresión del hidrógeno requiere presiones elevadas entorno a 800 bar, lo cual supone un elevado gasto energético asociado al trabajo de compresión.

Actualmente los sistemas convencionales de almacenamiento de H<sub>2</sub> trabajan a presiones de 200-250 bar, en tanques de acero que son insuficientes, lo cual requiere desarrollar nuevos tanques de materiales compuestos de fibras de carbono y polímeros o de aluminio reforzado con fibra de carbono que soporten presiones de operación mayores. Otra posibilidad es almacenarlo en microesferas de vidrio, las cuales se llenarían de hidrógeno a elevada presión (350-700 bar) y temperatura (300 °C) por permeación para, a continuación, enfriarlas e introducir las en depósitos de baja presión y posteriormente se calentarían para conseguir una salida controlada del hidrógeno. No obstante, este método de almacenamiento presenta baja densidad energética por unidad de volumen, pérdida lenta de hidrógeno en las microesferas a temperatura ambiente, posibles fracturas en las mismas durante el ciclo de operación y difícil control de respuesta debido a las elevadas temperaturas requeridas.

Como inconveniente principal se encuentra la baja densidad energética por unidad de volumen. Además, esta tecnología es cuestionada en cuanto a aspectos de seguridad.

#### **A.2 Licuación del hidrógeno a temperaturas criogénicas:**

Para licuar el hidrógeno es necesario alcanzar temperaturas de -253 °C mediante ciclos de expansión-compresión lo que supone pérdidas de hidrógeno por evaporación considerables, además de pérdidas de energía entorno al 30-40 % de la invertida en el proceso de criogenización, lo que supone el uso necesario de recipientes criogénicos super-aislados. Además la capacidad gravimétrica de almacenamiento que se consigue es de 3,4 a 4,7 % en peso y la capacidad volumétrica de 14 a 28 g/L [5].

Por tanto, esta tecnología se encuentra todavía lejos de ser óptima y económica, siendo necesario el desarrollo de procesos más eficientes de licuación de H<sub>2</sub>, mejorar los depósitos aislados y que sean de menor coste y desarrollar procesos de captura automática del H<sub>2</sub> evaporado y su re-licuación.

### B. MÉTODOS ALTERNATIVOS

Estos métodos están basados en el fenómeno de adsorción, utilizando materiales que tengan la capacidad de adsorber y desorber grandes cantidades de hidrógeno. La adsorción se divide en dos grandes grupos:

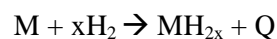


**B.1 Adsorción química** que consiste en la formación de enlaces covalentes entre las paredes del sólido y los átomos de hidrógeno, lo cual origina alteraciones grandes tanto en la estructura química del gas como del sólido [6]. Este tipo de adsorción se produce en los hidruros.

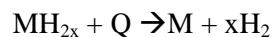
### **B.1.1 Hidruros**

Dependiendo de la naturaleza del soporte sólido, los hidruros pueden denominarse metálicos, complejos o químicos. Los hidruros tienen la característica de que al tratarse de longitudes de enlace cortas entre el sólido y el hidrógeno su afinidad para almacenar hidrógeno es relativamente alta; sin embargo el principal problema que presentan estos materiales son las fuertes interacciones entre el hidrógeno y el sólido, lo que supone problemas cinéticos y termodinámicos durante los procesos de adsorción y desorción del hidrógeno [7].

Los **hidruros metálicos** son combinaciones del hidrógeno con elementos metálicos o aleaciones metálicas que almacenan el hidrógeno en posiciones intersticiales de la red cristalina. El almacenamiento de hidrógeno puede tener lugar a presión atmosférica. La reacción entre el hidrógeno y la aleación metálica es un proceso exotérmico.



La liberación del hidrógeno se produce por calefacción del hidruro metálico.



Se han alcanzado capacidades de retención de H<sub>2</sub> del orden del 5-7 % en peso, aunque resulta necesario alcanzar altas temperaturas superiores a 523 K para conseguir su liberación posterior [7].

Los **hidruros metálicos complejos** se desarrollaron con el objetivo de obtener hidruros metálicos de elevada capacidad de retención y baja temperatura de liberación de hidrógeno. Son aquellos hidruros metálicos que están constituidos por un complejo de hidruro de aluminio (X(AlH<sub>4</sub>)<sub>n</sub>), donde X puede ser cualquier metal alcalino o alcalinotérreo con valencia “n” (Na, Li, Mg, etc.); son los denominados “alanatos”. La cinética a baja temperatura y la reversibilidad de estos compuestos puede mejorarse notablemente añadiendo un catalizador como por ejemplo el titanio. Así, los alanatos se presentan como alternativas interesantes, pero la reversibilidad de la adsorción de hidrógeno es una de las carencias que presenta, aproximadamente sólo un 4-5 % en peso del hidrógeno retenido es reversible, lo cual está siendo el principal objeto de estudio. [8].



Los **hidruros químicos** se obtienen por reducción de un compuesto oxigenado. La liberación del hidrógeno tiene lugar por hidrólisis o pirólisis. Tienen elevada capacidad de retención de hidrógeno, mayor que la de los alanatos, aunque presenta dificultades en la regeneración del hidruro. El sistema más utilizado es el de los hidruros de boro alcalinos ( $\text{NaBH}_4$ ). [9]

Básicamente, la limitación de estos materiales está en las dificultades relativas a su desorción, así como en los requerimientos térmicos de los procesos de adsorción y de desorción. En resumen, está todavía por demostrar la viabilidad física y económica de muchos de estos métodos químicos de almacenamiento de hidrógeno, a pesar de que existen actualmente hidruros comerciales como el LiH, entre otros. Analizando estos inconvenientes que presentan se plantea que la mejor forma de almacenar y posteriormente liberar el hidrógeno adsorbido debe basarse en mantener su identidad molecular, donde las fuerzas de interacción entre el hidrógeno y el sólido sean suficientes pero no excesivas en el intervalo de P y T adecuado.

**B.2 Adsorción física** en la que no hay alteración en la estructura química ni de las moléculas adsorbidas ni del sólido adsorbente, las fuerzas de interacción entre el sólido y el hidrógeno es suficiente pero no excesiva para retener el  $\text{H}_2$  en el intervalo de presión y temperatura deseado. En el almacenamiento por adsorción lo que se busca es que los átomos de hidrógeno queden retenidos en la superficie de matrices porosas de aleaciones especiales, materiales orgánicos o materiales aún en investigación. En cualquier caso el hidrógeno quedará en la superficie de estos materiales, de tal modo que cuanto mayor sea la superficie de que se disponga, mayor podrá ser la cantidad de hidrógeno retenido.

Los más destacados en esta área son: los materiales carbonosos, los materiales zeolíticos, los polímeros porosos y los materiales metal-orgánicos de estructura regular.

### **B.2.1 Materiales carbonosos**

Presentan buenas características para la adsorción de hidrógeno como son su baja densidad, sus altas superficies específicas, su buena estabilidad química y su uso en un amplio intervalo de condiciones de operación. Sin embargo, éste último aspecto ha dado pie a una gran controversia acerca de la máxima cantidad de hidrógeno que pueden adsorber ya que según diversos estudios los resultados de adsorción de estos materiales son muy variables y no siempre reproducibles [10].



### **B.2.2 Materiales zeolíticos**

Son materiales alumino-silicatos cristalinos de estructura regular tridimensional de tamaño de poro controlado y una superficie específica limitada. Poseen una elevada estabilidad térmica y química debido a la gran fortaleza que caracteriza el enlace Si-O. Weitkamp y col. estudiaron la adsorción de hidrógeno en zeolitas con diferentes tamaños y formas de poro y diferentes composiciones, en un intervalo de temperaturas entre 293-573 K y presiones entre 25 y 100 bar [11]. La conclusión más importante es que las zeolitas fisorben el hidrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido de manera proporcional a la superficie específica del material.

### **B.2.3 Polímeros porosos**

Un polímero poroso común es el que se consigue mediante la copolimerización del estireno y el divinilbenceno, formándose un polímero de poros muy pequeños como resultado de la unión del divinilbenceno con las cadenas lineales del estireno en varios puntos [12]. Su tamaño de poro está determinado por el grado de entrecruzamiento de las cadenas moleculares que a su vez depende del porcentaje de divinilbenceno presente en la mezcla. Estos polímeros presentan gran libertad conformacional y rotacional, permitiendo ordenar eficientemente su estructura y no poseer altas superficies específicas. Sin embargo, se han desarrollado estructuras rígidas que forman materiales porosos con altas superficies específicas. Una de las ventajas es la baja densidad intrínseca del material por constituirse de elementos ligeros además de poseer alta estabilidad química y térmica [13-16].

### **B.2.4 Materiales metal-orgánicos de estructura regular (MOFs)**

Las estructuras metal-orgánicas ordenadas conocidas como MOF (“*Metal-organic framework*”) representan una propuesta excepcional en el diseño y síntesis de materiales porosos avanzados para la ampliación y mejora de las capacidades adsorbentes de los sólidos porosos convencionales. Los Materiales MOF son compuestos metal-orgánicos de estructura cristalina. Consisten en unidades metálicas unidas entre sí mediante ligandos orgánicos. Poseen superficies específicas y porosidad muy elevada y son muy versátiles. Por todo ello los MOFs se consideran muy prometedores para el almacenamiento de gases como el H<sub>2</sub> y el metano y la captura de CO<sub>2</sub>.



## 2.2 MATERIALES MOF

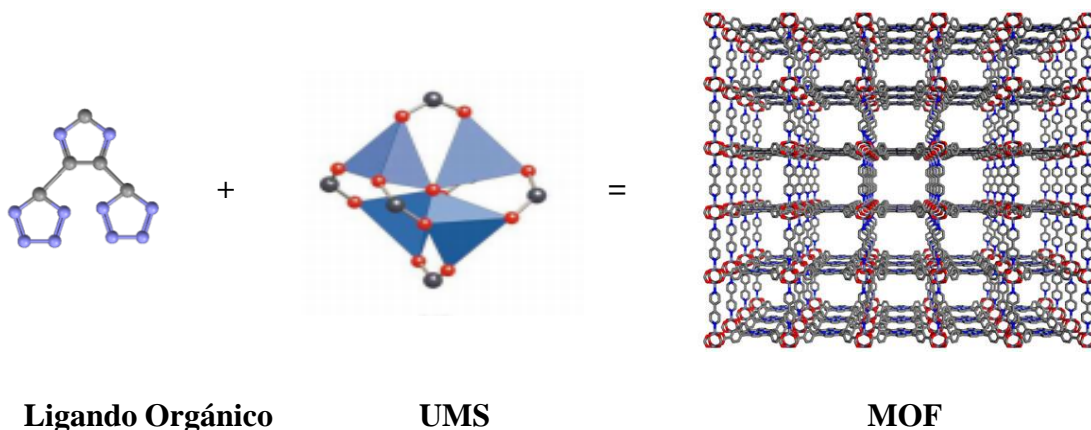
Hasta el momento se han preparado y caracterizado una gran variedad de MOFs, todos ellos formados por unidades metálicas que se unen entre sí mediante ligandos orgánicos. Estas unidades metálicas pueden formar clústeres mediante la unión de un metal con átomos de O, N ó S procedentes de los grupos orgánicos o de distinto origen.

**MOF= Unidades metálicas + Ligando orgánico**

Para entender a nivel estructural este tipo de materiales se emplea el término de unidades moleculares secundarias (UMS), adoptado a partir del análisis de estructuras zeolíticas [17]. Las UMS son figuras geométricas simples que representan los clústeres inorgánicos o las esferas de coordinación que se encuentran enlazadas a los ligandos orgánicos para formar la estructura final.

Por tanto, desde este punto de vista un MOF es:

**MOF= Unidades moleculares secundarias (UMS) + ligando orgánico.**



**Figura 2.1:** Esquema de la estructura de un material MOF.

El diseño de un MOF requiere seleccionar tanto el ligando orgánico como las unidades moleculares secundarias, en base a la posible manera de conexión de ambas partes, para así dar unas determinadas características al producto final. Las UMS pueden ser diseñadas manteniendo inalterables sus propios enlaces, en cuanto a rigidez y dirección de los mismos, durante el proceso de ensamblado molecular.

Dicho proceso junto con el diseño que requiere un MOF es denominado “Síntesis Reticular” [18], a través de la cual se determina cómo los bloques moleculares se unen para formar una red. De hecho, un gran número de compuestos MOF con diferentes topologías se encuentran



representados por un pequeño número de estructuras simples y con alta simetría [18]. Otro aspecto importante de estos materiales es la “estructura abierta”, este término se utiliza para describir materiales que contienen moléculas de disolvente altamente desordenadas, no enlazadas a la estructura, que se mueven libremente a través de las cavidades del MOF y que pueden ser evacuadas sin alterar la estructura cristalina [19].

Por tanto, la mayoría de estos materiales estables y porosos con extraordinarias propiedades texturales y gran versatilidad estructural, están considerados como una alternativa muy prometedora para la adsorción de gases con alto interés energético y medioambiental, entre otras de sus interesantes aplicaciones.

### 2.2.1 PROPIEDADES DE LOS MOF

Dentro de las propiedades más destacadas de estos materiales se encuentran:

- **Versatilidad estructural y de composición** por la gran variedad de metales y ligandos orgánicos que han sido y pueden ser utilizados para la formación de dichos materiales y por sus posibles y diversos modos de coordinación. Entre 1976 y 2006 existían más de 4000 estructuras MOF distintas publicadas [20].

- **Altas superficies específicas y volúmenes de poro:** Una de las características más importantes de los materiales porosos es su superficie específica. En los MOFs la superficie específica está muy relacionada con el volumen de poro del material. Por lo general, los MOFs presentan estructuras abiertas y llegan a alcanzar superficies específicas de hasta 10.000 m<sup>2</sup>/g (MOF-210) [21].

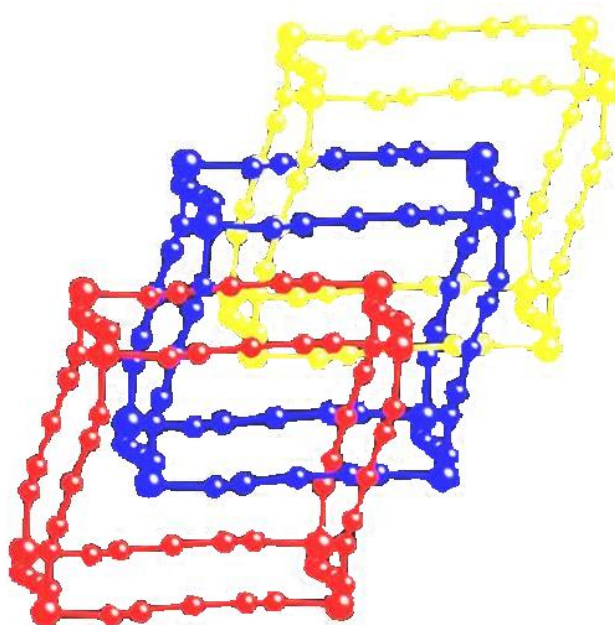
- **Centros metálicos expuestos:** Tal y como se sintetizan, algunos MOFs tienen moléculas coordinadas a los clústeres metálicos, que se pueden extraer sin que se destruya la estructura, a pesar de que eso conlleva un cambio en el número de coordinación de los metales, que quedan expuestos a una posible interacción con otras moléculas huésped. A estos cationes se les llama “centros metálicos insaturados de coordinación”, y también pueden encontrarse como grupos metálicos enlazados al ligando orgánico, que no pertenecen a los clústeres inorgánicos de la estructura. En cualquiera de los casos, estos centros suelen tener energías de interacción elevadas con las moléculas huésped [22].

- **Tamaños de poro:** Según la aplicación final de los MOFs la presencia de poros grandes para aumentar la capacidad de adsorción o poros pequeños para elevar la interacción por efecto de confinamiento pueden ser estrategias a tener en cuenta. Para cualquiera de las dos



opciones existe una gran variedad de estructuras MOFs capaces de satisfacer esos requerimientos.

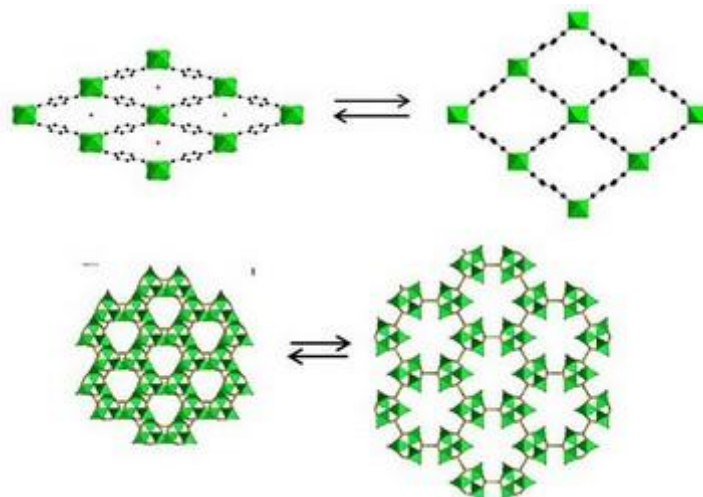
- **Interpenetración de la estructura:** Consiste en que dos o más estructuras se encuentran físicamente cruzadas debido a un intercrecimiento de las redes (Figura 2.2). En los MOFs este fenómeno actúa en la porosidad del material dividiendo los poros más grandes, unidos mediante un ligando orgánico completo, en varios más pequeños, unidos sólo por porciones del ligando orgánico [23].



**Figura 2.2:** Esquema de interpenetración de la estructura.

- **Flexibilidad de la estructura:** Algunos MOFs tienen estructura flexible. Este fenómeno se denomina “breathing” [24-25] ya que la característica de estos materiales es que pueden hincharse y deshincharse (Figura 2.3). Esto implica que la red puede sufrir cambios estructurales muy considerables pero reversibles, por la interacción con una molécula huésped.





**Figura 2.3:** Esquema de flexibilidad de un material MOF.

### 2.2.2 CLASIFICACIÓN DE LOS MATERIALES MOF

Existen varias clasificaciones de los materiales MOF en función de diferentes criterios referidos a la estructura, composición o incluso propiedades, en este caso el criterio empleado será la naturaleza de los grupos funcionales de los ligandos orgánicos presentes en la estructura del material.

#### A. Carboxilatos metálicos

Dentro de los materiales MOF cuyos ligandos orgánicos presentan grupos carboxilatos, los carboxilatos de zinc isoreticulados (IRMOF, del inglés “Isorecticular Metal-Organic Framework”) han sido la serie de compuestos MOF más estudiada en cuanto a sus propiedades de adsorción de hidrógeno. Dichos estudios, principalmente desarrollados por Yaghi y col. mostraron el primer ejemplo de almacenamiento de hidrógeno en este tipo de MOFs [26].

Todas las estructuras se basan en clústers inorgánicos de zinc [ $Zn_4O$ ] enlazados mediante diferentes ligandos carboxilatos dipróticos que reaccionan con nitrato de zinc, utilizando como disolvente dimetilformamida o dietilformamida, a temperaturas entre 80 °C y 120 °C, dando lugar a una serie de materiales IRMOF con una misma tipología cúbica donde los clústers ocupan los vértices del cubo y los ligandos orgánicos las aristas. Lo resaltante es que poseen el mismo clúster de Zn, pero variando la longitud de cadena y los grupos funcionales de los dicarboxílicos se obtienen una familia de materiales con el mismo tipo de celda unidad, pero con propiedades diferentes.

En los IRMOFs el tamaño de las cavidades internas viene determinado por la longitud, y en menor medida por la presencia y volumen de los sustituyentes del ligando orgánico que contienen grupos carboxilatos en sus extremos.





Sin embargo, lo ideal es llegar a un compromiso entre la atracción que ejercen los grupos funcionales sustituyentes por el hidrógeno y el volumen que ocupan, que resta capacidad de adsorción global al material (Tabla 2.2).

**Tabla 2.2:** Propiedades texturales y capacidades de adsorción de H<sub>2</sub> a 77 K de algunos materiales IRMOF [27].

Material	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	H <sub>2</sub> (%peso) (1bar)
IRMOF-1	1,23	1,32
IRMOF-2	0,88	1,21
IRMOF-3	1,07	1,42
IRMOF-6	1,14	1,48
IRMOF-8	1,27	1,5
IRMOF-9	0,9	1,17
IRMOF-11	0,71	1,62
IRMOF-13	0,73	1,73
IRMOF-18	0,74	0,89
IRMOF-20	1,53	1,35

### B. Piridilo-carboxilatos metálicos

La unión de los clústeres metálicos con los ligandos orgánicos puede llegar a ser más variada y complicada al utilizar ligandos orgánicos con grupos funcionales dadores de electrones, ya sea combinado con otro ligando orgánico, o sólo con el uso de estos ligandos “multimodales” [28-29]. Con dichos ligandos es posible obtener estructuras fuertemente conectadas mediante la combinación de grupos carboxilato y grupos piridilo en un único ligando orgánico. Estos ligandos piridilo-carboxilatos pueden aportar una flexibilidad adicional a los modos de conexión entre el metal y el ligando, uniendo el grupo piridilo a un metal, como ligando terminal y el grupo carboxilato a dos centros metálicos o formando un quelato con un mismo ion metálico. Con esta estrategia de combinar diferentes grupos dadores de electrones se consigue además aumentar la estabilidad de estos compuestos, aumentar también su porosidad, reducir la posibilidad de que las moléculas de disolvente se coordinen con los clústeres metálicos y limitar la interpenetración de la red cristalina consigo misma o con otras diferentes [30-33].

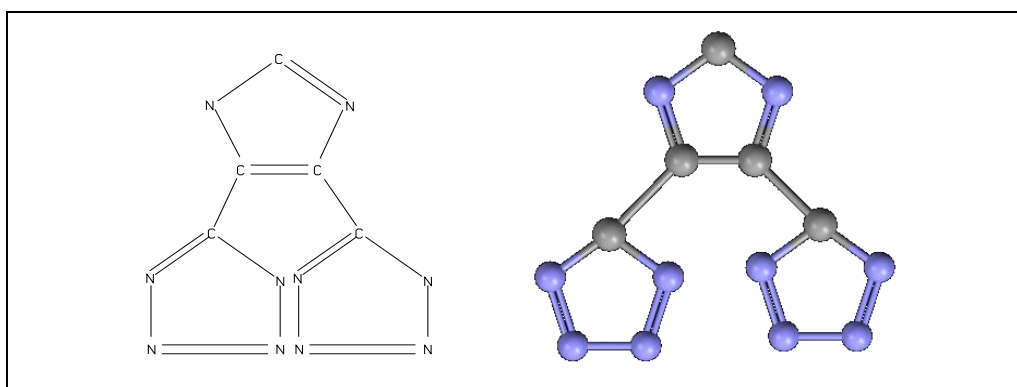
### C. Análogos del Azul de Prusia

Los análogos del Azul de Prusia son los polímeros de coordinación más simples investigados y conocidos desde hace más de 30 años, y su fórmula química es Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>·14H<sub>2</sub>O [34]. Son materiales porosos cuya preparación es relativamente simple, y su estructura cristalina es conocida. Sus cavidades tienen unos 0,85 nm de diámetro, con 6 centros metálicos con esfera de coordinación incompleta sobre la superficie. Idealmente, en ese diámetro de cavidad sería posible almacenar al menos 7 moléculas de H<sub>2</sub>, seis de ellas a través de una interacción directa H<sub>2</sub>-metal y una en el centro de la cavidad, estabilizada por interacciones electrostáticas y de tipo

H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>. Ello explica que estos materiales resultan modelos ideales para estudiar la interacción H<sub>2</sub>-metal en superficie y esto explica el relativamente elevado número de estudios sobre almacenamiento de H<sub>2</sub> que han sido llevados a cabo en los mismos [35-39].

#### D. Tetrazolatos metálicos

En los últimos años, los ligandos de tipo tetrazolato han suscitado gran interés debido a su variada química de coordinación, que genera una amplia variedad de compuestos con estructuras muy interesantes, con potenciales aplicaciones en energía, almacenamiento de hidrógeno, magnetismo y luminiscencia [40-41]. Es por ello que en el presente proyecto se ha seleccionado el ligando orgánico basado en grupos tetrazol: 1-Himidazol-4,5-Tetrazol (HIT) (Figura 2.4).



**Figura 2.4:** Ligando 1- Himidazol-4,5-Tetrazol (HIT).

#### 2.2.3 APLICACIONES DE LOS MATERIALES MOF

Las principales aplicaciones de los materiales tipo MOF son:

- Catálisis heterogénea
- Liberación de fármacos
- Aplicaciones relacionadas con propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas.
- Captura, separación y almacenamiento de dióxido de carbono y metano.
- Almacenamiento de hidrógeno.

Siendo esta última la que nos concierne en este trabajo.

#### 2.2.4 CARACTERÍSTICAS DESTACADAS DE LOS MATERIALES MOF PARA LA ADSORCIÓN DE H<sub>2</sub>

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:

**A. Superficie específica y volumen de poros:** Existe una relación proporcional entre la superficie específica de un material poroso y su capacidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> en condiciones de saturación [42-43]. Según estudios de simulación se comprobó que la adsorción de H<sub>2</sub> sobre MOFs ocurre mediante un mecanismo de formación de capas moleculares, confirmando la validez del modelo BET para la determinación de las superficies específicas de estos materiales [44].

**B. Tamaño y geometría de los poros:** Diversos estudios indican que usar materiales MOF con poros pequeños dentro de la estructura, confinando el H<sub>2</sub> de forma más efectiva (más energética) que aquellos con poros de mayor tamaño [45-46]. El tamaño de poro ideal parece estar comprendido en el intervalo 4,5-5 Å incluyendo los radios de Van der Waals [47], y similar al diámetro cinético de la molécula de H<sub>2</sub> permitiéndole interactuar con múltiples regiones de la estructura.

**C. Accesibilidad a los centros metálicos:** La presencia de centros metálicos expuestos en los materiales MOF aporta ventajas añadidas para lograr interacciones con el H<sub>2</sub>, más directas y más eficientes para su adsorción selectiva. Presumiblemente este efecto también se produce con otras moléculas gaseosas como el CO<sub>2</sub>.

**D. Interpenetración de la estructura:** Este factor puede ser determinante en la capacidad de adsorción de los MOFs, pero hay que tener presente que dicho fenómeno disminuye necesariamente el volumen del poro. Este hecho implica que tiene que existir un compromiso entre el aumento de las interacciones hidrógeno-superficie dentro de los poros y la disminución del volumen libre en los mismos [48].

**E. Dopaje químico y efecto “spillover”:** El dopaje químico consiste en introducir en la red cristalina de los materiales MOFs metales afines al H<sub>2</sub> para aumentar la energía de enlace entre el hidrógeno y el material. Este fenómeno aumenta la capacidad gravimétrica de adsorción de hidrógeno y aumenta las fuerzas de interacción entre el H<sub>2</sub> y el MOF, reflejadas en el calor isostérico de adsorción. Para aumentar dicha capacidad de adsorción de H<sub>2</sub> en los MOFs se han incorporado metales, por ejemplo mediante impregnación, susceptibles de provocar el denominado efecto “spillover” en la adsorción. Este efecto consiste en la disociación química de la molécula de hidrógeno en sus dos átomos sobre



la superficie de ciertos metales pesados como el Pt, seguido de la migración de dichos átomos hasta el soporte utilizado [49-50].

**F. Estructura del ligando orgánico:** Aunque los centros de adsorción preferenciales del  $H_2$  en los materiales MOF son los centros metálicos y las unidades moleculares secundarias, los ligandos orgánicos juegan también un papel importante en las propiedades de adsorción que presenta el material. Así, en la serie de materiales IRMOF [51-54], 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 [52].

Por otro lado, la sustitución de grupos halógenos en los anillos aromáticos va en detrimento de su capacidad de adsorción de hidrógeno, por el incremento de masa de material que conlleva la incorporación de dichos elementos. Chun y col., los cuales realizaron un estudio sistemático de la influencia que producen las mezclas de ligandos orgánicos lineales, en la adsorción de hidrógeno, obteniéndose una relación no lineal entre el número y longitud de los ligandos y su capacidad de adsorción y lo confirmaron experimentalmente. Indicaron también que tanto el tamaño como la forma de los canales podrían ser responsables de la tendencia observada en la adsorción de hidrógeno [55]. Rowsell y col. llegaron a la misma conclusión tras su estudio de adsorción de hidrógeno a bajas presiones sobre la serie de materiales IRMOF [53].

### 3. OBJETIVOS

---



### **3. OBJETIVOS**

El objetivo del presente proyecto consiste en la síntesis, modificación y caracterización de un nuevo material MOF, dirigido al almacenamiento de hidrógeno mediante adsorción selectiva. Para ello, el proyecto se llevó a cabo en dos fases de ejecución:

Primera Fase: Obtención de las condiciones de cristalización de un nuevo material MOF, a partir de la combinación del metal In y el ligando orgánico 1H-imidazol-4,5-tetrazol, previsiblemente adecuados para la preparación de un material metal-orgánico tipo MOF que permita la adsorción reversible de hidrógeno molecular con elevadas energías de interacción entre dicho gas y la estructura del material. El indio por su parte se ha empleado en la obtención de otros MOF debido a su capacidad de formar estructuras zeolíticas y dicho ligando basado en grupos tetrazol, (que posee alto contenido en átomos de N altamente polarizables). Los materiales constitutivos de la estructura y el ligando orgánico están basados en el material IT-MOF-1, cuyos primeros intentos de síntesis se han hecho en este grupo.

Segunda Fase: Una vez alcanzadas dichas condiciones de cristalización, se procede a intentar aumentar la estabilidad estructural de este material mediante dos estrategias distintas.

La primera estrategia consiste en la incorporación al medio de síntesis diferentes cationes metálicos divalentes ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Pd}^{2+}$ ) durante la cristalización del material. En la segunda



estrategia se adicionan al medio cationes monovalentes de tipo orgánico (TEA: trietilamonio) e inorgánico ( $K^+$ ) para realizar así un estudio comparativo de la influencia del contenido y naturaleza del catión añadido en la capacidad de adsorción de hidrógeno y  $CO_2$ . Para comprobar el efecto de dichas modificaciones, los materiales se someten a una completa caracterización para su aplicación en el almacenamiento de hidrógeno y dióxido de carbono.

## 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

---





## 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este apartado se presentan los reactivos empleados en el presente proyecto, los procedimientos experimentales realizados para la síntesis del material ITMOF, su posterior modificación, las técnicas de caracterización empleadas y los equipos de adsorción de gases.

### 4.1 REACTIVOS

A continuación se indican los reactivos empleados para la realización de la síntesis así como su pureza/riqueza, peso molecular, densidad y distribuidor comercial.

#### Gases

- *Nitrógeno*. Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bar y con una pureza superior al 99,99 % v/v (PRAXAIR).

#### Líquidos

- *Acetonitrilo* ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), disolución acuosa al 85 % v/v.  
Peso molecular: 41,05 g/mol. Densidad: 0,780 g/cm<sup>3</sup>.  
Distribuidor: ALDRICH.
- *Ácido Nítrico* ( $\text{HNO}_3$ ), disolución acuosa al 60 % v/v.  
Peso molecular: 63,01 g/mol. Densidad: 1,37 g/cm<sup>3</sup>.  
Distribuidor: SCHARLAU.
- *Dimetilformamida* ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ ), pureza de 99 % v/v.  
Peso molecular: 73,10 g/mol. Densidad: 0,94 g/cm<sup>3</sup>.  
Distribuidor: ALDRICH.



**Sólidos**

- *Hexametenotetramina* (HMTA), pureza 99 % peso.

Peso molecular: 140,19 g/mol.

Distribuidor: ALDRICH.

- *Nitrato de Indio* (In N<sub>3</sub>O<sub>9</sub> · xH<sub>2</sub>O).

Peso molecular: 300,86 g/mol.

Distribuidor: FLUKA.

- *1-H-imidazol-4,5-tetrazol* (HIT).

Peso molecular: 203 g/mol.

El HIT es el ligando orgánico necesario para la obtención del material IT-MOF, dicho compuesto fue sintetizado por la directora del Proyecto Gisela Orcajo, siguiendo la ruta de síntesis descrita por Z. Demko y col. [56]

- *Bromuro de Trietilamonio* (TEABr).

Peso molecular: 210,16 g/mol.

Distribuidor: ALDRICH.

- *Bromuro de Potasio* (KBr).

Peso molecular: 119,01 g/mol.

Distribuidor: SIGMA-ALDRICH.

- *Nitrato de Cobalto (II) hexahidratado*.

Peso molecular: 241,60 g/mol.

Distribuidor: FLUKA.

- *Nitrato de Magnesio hexahidratado*.

Peso molecular: 256,41 g/mol.

Distribuidor: FLUKA.

- *Nitrato de Paladio (II) hexahidratado*.

Peso molecular: 266,44 g/mol.

Distribuidor: ALDRICH.



A continuación se indican las 3 disoluciones madre empleadas para llevar a cabo la síntesis del material IT-MOF.

- Disolución A:  $\text{HNO}_3$  3,5 M en DMF.
- Disolución B: HMTA 0,08 M en Acetonitrilo.
- Disolución C: Nitrato de Indio 0,04 M en DMF.

## 4.2 MÉTODO DE SÍNTESIS

La síntesis de partida es la correspondiente al material ITMOF-1 (IT: Imidazol-Tetrazol), a partir de la cual, se realizaron las modificaciones necesarias, en primer lugar para obtener las condiciones de cristalización del mismo en los laboratorios de la Universidad Rey Juan Carlos, y posteriormente, en la segunda fase del presente proyecto, para mejorar la estabilidad estructural del material. En cada una de las síntesis realizadas se llevó a cabo el mismo procedimiento:

- Tiempo de síntesis: 42 horas.
- Temperatura de nucleación y cristalización: 85 °C. Con rampa de calentamiento de 1 °C/min.

Para alcanzar las condiciones de calentamiento se ha utilizado una mufla programable.

A continuación se detallan cada una de las fases de ejecución con mayor detalle.

### 4.2.1 OBTENCIÓN DE LAS CONDICIONES DE CRISTALIZACIÓN DEL MATERIAL ITMOF.

Partiendo de la composición original del IT-MOF, se varió la relación molar de sus componentes respecto al indio (In) y el tiempo de síntesis hasta la obtención de un material cristalino.

En la siguiente tabla 4.1 se muestran las variaciones realizadas:

**Tabla 4.1:** Variaciones en IT-MOF hasta obtener condiciones cristalinas.

TAG	In	HIT	DMF	CH <sub>3</sub> CN	HMTA	HNO <sub>3</sub>	Tiempo Síntesis (h)
ITMOF-1	1	2	500	574	4	18	24
ITMOF-2	1	2	500	<b>950</b>	4	18	24
ITMOF-3	1	<b>1,5</b>	500	<b>950</b>	4	18	<b>42</b>
ITMOF-4	1	2	<b>1013</b>	<b>950</b>	4	18	<b>42</b>
ITMOF-5	1	2	<b>1013</b>	<b>950</b>	<b>6</b>	18	<b>42</b>



Únicamente cristalizaron las dos últimas síntesis (ITMOF-4 e IT-MOF-5) la diferencia entre ambas reside en que es el ITMOF-4 el material que posee una estructura similar al ITMOF-1 de partida, esta conclusión es analizada en más detalle en el apartado 5.1, ya que parte de los resultados de difracción de rayos X a los que se sometieron los materiales. Por ello, se considera que es ITMOF-4 el material que alcanza las condiciones de cristalización más próximas a las del ITMOF-1 de partida.

Las principales diferencias entre ambos están en:

- Cantidades de DMF y Acetonitrilo: mayores para esta última condición de cristalización.
- Tiempo de síntesis: mayor para ITMOF-4.

#### **4.2.2 MODIFICACIÓN DEL MATERIAL ITMOF-4.**

De acuerdo con la experiencia previa de otros grupos de investigación, una de las estrategias para fortalecer la conectividad de algunas estructuras MOFs consiste en la adición de cationes metálicos al medio de cristalización [57]. Por ello, añaden diferentes cationes (X) al medio de síntesis durante la cristalización del material, en diferentes proporciones estequiométricas con el metal de la estructura (In) y manteniendo la composición molar de los precursores en la disolución inicial. Estos cationes X se adicionan de dos formas distintas:

- Añadiendo una disolución acuosa 0,2 M de los cationes metálicos a la mezcla de partida, ó
- Añadiendo directamente la sal a la mezcla de partida.

En cada caso se varía la relación molar respecto al indio de la forma  $\rightarrow$  In:X (1:0,1-0,5-1)

Los cationes adicionados fueron de tipo:

- Divalente:  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Pd}^{2+}$
- Monovalente: Dentro de esta clase se utilizaron dos naturalezas, orgánica e inorgánica: iones trietilamonio  $\text{TEA}^+$  y  $\text{K}^+$ .

### **4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

Los materiales sintetizados en el presente proyecto fueron sometidos a distintas técnicas de caracterización con el objetivo de determinar su composición y sus propiedades fisicoquímicas y texturales. En los siguientes apartados se describen cada una de las técnicas empleadas.

#### **4.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO.**

A través de la difracción de rayos X (DRX) de polvo se identifican las fases cristalinas de las muestras tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo, lo que puede llevarse a cabo



mediante comparación con modelos de difracción de fases cristalinas de estructura conocida [58].

El difractómetro de polvo de rayos X utiliza la radiación monocromática y una muestra en polvo, y registra la información de las reflexiones mediante una traza de tinta sobre una cinta de papel o mediante recuento electrónico que puede ser almacenado en un ordenador. La muestra finamente pulverizada se extiende sobre un porta de vidrio y se aglomera. El porta gira según la trayectoria del haz de rayos X al mismo tiempo que el detector gira a su alrededor para captar las señales de los haces difractados. Si la muestra ha sido preparada de forma adecuada, habrá miles de partículas pequeñísimas en el porta, dirigidas en todas las orientaciones de modo aleatorio. El detector no registra todas las reflexiones a la vez en una película sino que mantiene un orden para recibir por separado cada máximo de difracción.

El resultado de este análisis es un diagrama de picos registrados en un papel en el que se puede leer el ángulo  $2\theta$ , que es el ángulo entre el haz incidente y el haz reflejado [58]. Con esta técnica se pueden detectar la existencia de posibles impurezas de fases que contaminen las fases conocidas en las muestras analizadas.

El equipo utilizado en la caracterización de las muestras del presente proyecto fue un difractómetro de polvo Phillips modelo PW3040/00 X'Pert MPD/MRD.

#### ***4.3.2 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA DE PLASMA ACOPLADO POR INDUCCIÓN***

Con la técnica de espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES) se determinó el contenido metálico del material MOF sintetizado.

Es una técnica de espectrofotometría de emisión, basada en el hecho de que los electrones excitados emiten energía en una determinada longitud de onda cuando vuelven a su estado fundamental.

La característica fundamental de este proceso es que cada elemento emite energía en longitudes de onda específicas propias de su carácter químico. Aunque cada elemento emite energía en múltiples longitudes de onda la técnica ICP-AES es más común para seleccionar una sola longitud de onda para cada elemento. La intensidad de la energía emitida en la longitud de onda elegida es proporcional a la concentración de dicho elemento en la muestra analizada. Así, mediante la determinación de longitudes de onda que son emitidas por una muestra y la



determinación de su intensidad es posible cuantificar la el contenido metálico del material MOF en relación con un patrón de referencia.

El análisis ICP-AES requiere en primer lugar que la muestra sea sometida a un tratamiento de digestión en medio fuertemente ácido ( $\text{HNO}_3$ ) para disolver la matriz orgánica de los materiales donde se localizan los metales. A continuación la muestra se ha de atomizar. Para excitar los átomos se utiliza plasma de argón a 10.000 K, constituido por una mezcla gaseosa conductora de argón, electrones y cationes de la muestra a analizar. Cuando los electrones vuelven al estado fundamental en una determinada posición espacial en el plasma, emiten energía en las longitudes de onda específicas propias de los elementos analizados. Indicar que previamente a la medida, se realizó un calibrado con patrones certificados.

El equipo empleado para esta caracterización es un aparato VARIAN VISTA AX CCD Simultaneous.

#### **4.3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)**

El Microscopio electrónico de barrido (SEM, del inglés *Scanning Electron Microscope*), utiliza electrones para producir imágenes de mucha más alta resolución que la microscopía óptica. En este proyecto, esta técnica se ha usado para estudiar la morfología de los cristales MOFs.

Las muestras fueron dispersadas sobre un soporte de sílice con un adhesivo para mantener fijos los cristales sobre la superficie y a continuación recubiertas con una capa delgada de oro, ya que sólo se quiere ver la morfología del material.

Posteriormente se introduce en el microscopio, obteniéndose las imágenes correspondientes través de un detector de electrones secundarios del tipo Evehart-Hornley. La señal de electrones secundarios se forma en una delgada capa superficial, del orden de 50-100 Å. En esas condiciones, se emite una gran cantidad de electrones y se puede obtener un buen contraste. Por otra parte, al ser electrones de baja energía, menos de 50 eV, pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria emergente inicial, y se puede obtener información de zonas que no están a la vista del detector. Esta particularidad es fundamental para que esta señal pueda aportar información “en relieve”. La apariencia de la imagen es la que tendría una muestra que hubiese sido iluminada desde el detector y se estuviese observando desde el cañón de electrones.

Para la realización del análisis químico cuantitativo de las muestras, es preciso compactar una determinada cantidad de material formando una pastilla autoconsistente sobre un soporte silíceo. Los cristales se dispersan sobre el soporte silíceo. Se introduce la muestra en el microscopio y



se obtiene la señal utilizando el detector de electrones retrodispersados, cuya utilidad principal reside en que su emisión, que se debe a choques de tipo elástico y por tanto, con energía del mismo orden que la de los electrones incidentes, depende fundamentalmente del número atómico de la muestra. Así, dos partes de la muestra con distinta composición se revelan con distinta intensidad, aún sin existir ninguna diferencia topográfica entre ellas.

Los análisis mediante microscopía electrónica de barrido se realizaron en un microscopio ESEM Philips XL 30, con filamento de wolframio y un potencial de trabajo de 20 kV.

#### **4.3.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)**

El análisis termogravimétrico (TGA/DTA) es una técnica que mide la variación de masa en un compuesto en función de la temperatura mediante un tratamiento térmico controlado en una termobalanza. Las variaciones de temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra; existen sin embargo cambios térmicos que sí se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la sublimación, la reducción, la desorción, la adsorción y la vaporización.

Esta técnica consiste en someter una muestra cuyo peso es conocido, a una rampa de calefacción controlada en una atmósfera de aire o en una atmósfera inerte de  $N_2$ , registrando la evolución del peso con la temperatura y el tiempo.

Con esta técnica de caracterización se determina la estabilidad térmica de los materiales tipo MOF sintetizados que está relacionada con la pérdida de peso del ligando orgánico. Se establecen las condiciones en las que se libera el disolvente que se encuentra en el interior de los poros del material y se puede cerrar el balance de materia de acuerdo con la fórmula molecular de cada uno de los materiales, verificando la existencia de las fases esperadas.

Con el mismo equipo se puede realizar un análisis térmico diferencial (DTA) a través del cual se mide la variación de temperatura entre la muestra que está siendo sometida al proceso térmico controlado y un patrón de referencia estable que no sufre cambios a lo largo de dicho proceso térmico. Esta diferencia de temperaturas es registrada para obtener la correspondiente curva DTA, que puede presentar máximos que indican la existencia de un proceso exotérmico o mínimos que evidencian un proceso endotérmico. A partir de estos datos se pueden calcular los flujos energéticos durante todo el proceso.

El equipo en el que se llevó a cabo la caracterización de los materiales fue un DSC-TGA modelo SDT Simultaneous 2960 de TA Instruments.



#### **4.3.5 ANÁLISIS ELEMENTAL (HCNS)**

La técnica del análisis químico elemental permite determinar el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre (C, H, N y S) presente en los materiales MOFs sintetizados.

En la presente investigación se ha empleado esta técnica para determinar la proporción de carbono, hidrógeno y nitrógeno (% C, % H y % N) presente en cada uno de los materiales de forma que podamos determinar la variación de dichos compuestos en los materiales dopados con distintos cationes respecto al material base, para determinar si su estructura se ha visto realmente alterada.

El método analítico se basa en la oxidación completa e instantánea de la muestra que transforma todos los compuestos presentes en productos de combustión. Los gases resultantes de la combustión son transportados mediante un caudal de 250 cm<sup>3</sup>/min de gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas para luego ser desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la muestra.

Los análisis se realizaron en un analizador elemental CHNOS modelo Vario EL III de Elementar Analysensysteme GMHB.

#### **4.3.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO**

La espectroscopia de infrarrojo se fundamenta en la absorción de la radiación infrarroja por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces.

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (“huella dactilar”), debido a que todas las moléculas tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de





una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo.

De esta forma, analizando las longitudes de onda que absorbe el material en la zona del infrarrojo, podemos obtener información de la naturaleza de los enlaces presentes en la estructura del material MOF.

Los análisis se realizaron en un espectrofotómetro Varian Excalibur Series 3100 – Microscopio FT-IR Imaging Varian UMA 600.

#### **4.4 EQUIPO DE ADSORCIÓN GRAVIMÉTRICA DE GASES**

Con el objetivo de determinar la capacidad de adsorción de hidrógeno y de dióxido de carbono de los materiales sintetizados, se han llevado a cabo las isothermas de adsorción gravimétricas correspondientes a los diferentes sistemas adsorbato/adsorbente. Este estudio se ha realizado en un analizador termogravimétrico denominado IGA (Intelligent Gravimetric Analyser) de la casa HYDEN ANALITICAL, modelo IGA-003.

Este equipo utiliza la técnica termogravimétrica para estudiar la adsorción y desorción de gases o vapores en materiales micro- y mesoporosos. El sistema IGA permite controlar mediante un ordenador los cambios de las siguientes variables: peso, presión, temperatura, caudal y composición del gas. Puede trabajar de manera estática o dinámica (en flujo de gas), con gases o vapores puros, o mezclas combinadas de ambos. En este trabajo se ha usado de forma estática con gases puros como hidrógeno y dióxido de carbono. Las condiciones en las que se puede operar este equipo son las siguientes:

- Temperatura de: -196 a 600 °C.
- Presión de: 0 a 20 bar.

Los experimentos se realizan empleando la microbalanza termostalizada que se encuentra dentro de la cámara de presión del equipo, cuya estabilidad es de  $\pm 1 \mu\text{g}$  con una resolución en peso de  $0,2 \mu\text{g}$ . La presión se monitoriza empleando un transductor de presión en un intervalo estándar entre 0-10 bar. Este equipo dispone de un reactor de acero inoxidable al que se puede adaptar tanto un horno independiente que controla de forma precisa la temperatura hasta 500 °C, como un Dewar que permite trabajar a temperaturas criogénicas. Además posee un sistema de termostatación y aislamiento térmico en las conexiones externas para evitar condensaciones del gas o del vapor. Para hacer vacío, el equipo cuenta con un grupo de bombeo compuesto por dos bombas, una bomba seca de diafragma y una turbomolecular.



#### **4.4.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LA PREPARACIÓN DEL EQUIPO**

En el equipo IGA, la muestra se puede introducir de forma líquida o sólida. En este proyecto todos los materiales que se han sometido al análisis eran sólidos. Primero se ha de tarar la cestilla de acero inoxidable que va a contener el material y a continuación se carga la muestra cuidadosamente para evitar descolgar el hilo en el que se ha de poner la cestilla y posteriormente se sella el reactor utilizando una junta de cobre para alcanzar alto vacío y evitar posibles fugas del sistema. Antes de iniciar la isoterma de adsorción se ha de especificar en el software del equipo el adsorbato con el que se va a analizar, si las isotermas van a ser controladas sólo por la variable presión y si los experimentos se realizan de forma estática como ocurre en este caso. Por último, se indican las condiciones del análisis de adsorción, como son los valores de la presión que se seleccionan para los puntos de la isoterma, la temperatura a la cual se realizará el experimento, la velocidad de presurización del sistema y el error requerido respecto del ajuste seleccionado. Una vez que se han prefijado todos estos parámetros y asegurándose de que todas las válvulas del equipo están en la posición correcta se comienza el análisis.

#### **4.4.2 ANÁLISIS DE ADSORCIÓN**

Lo primero que se ha de hacer es someter al sólido adsorbente a una desgasificación para eliminar los compuestos que puedan estar retenidos en el interior de sus poros. Este paso se realiza a temperatura ambiente y durante 48 horas. Para ello, la muestra se somete a un tratamiento de alto vacío a temperatura constante. El vacío se alcanza de forma gradual mediante una rampa de despresurización de  $200 \text{ mbar} \cdot \text{min}^{-1}$  para evitar que las partículas de material que se encuentran dentro de la celdilla puedan ser expulsadas de la misma. Así, la isoterma se inicia a una temperatura de 77 K en el caso de la isoterma de  $\text{H}_2$  o a 273 K para la isoterma de  $\text{CO}_2$ , una vez alcanzada una presión de vacío de  $10^{-7}$  bar y un peso constante de la muestra, indicando que el material se encuentra totalmente desgasificado.

Una vez finalizada la isoterma de adsorción, se desgasifica la muestra para realizar un nuevo experimento de adsorción. Si se desea cambiar de adsorbato, se indica al programa el nuevo gas a utilizar, y para evitar contaminación por mezcla de gases en la conducciones se debe realizar una descontaminación del sistema, incrementando la presión hasta 500 bar, utilizando el nuevo adsorbato y disminuyendo la presión hasta vacío nuevamente. Este proceso tarda varias horas e incluso días dependiendo de la muestra, y una vez concluido se procede a realizar el siguiente análisis de adsorción.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---



## **5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

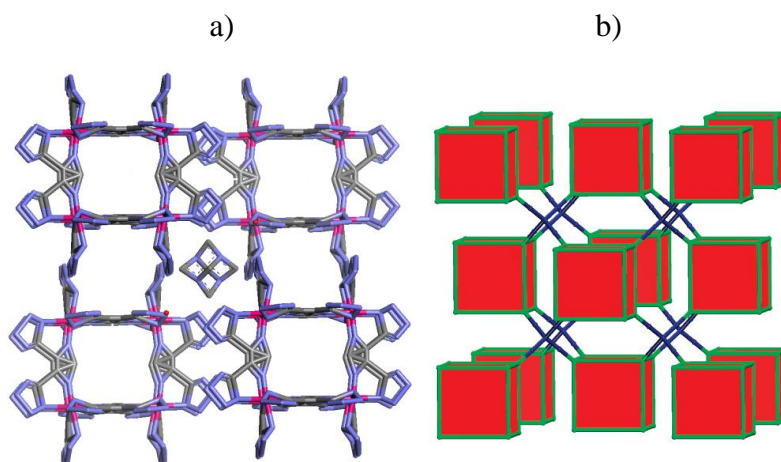
### **5.1 OBTENCIÓN DE LAS CONDICIONES DE CRISTALIZACIÓN DEL MATERIAL ITMOF-1**

Como se ha comentado en el apartado 2 de la Introducción, uno de los retos en el ámbito de la adsorción de hidrógeno en materiales MOF porosos es el aumento de las energías de enlace del  $H_2$  con la red MOF, creando adsorbentes capaces de retener cantidades significativas de  $H_2$  a temperaturas cercanas a la ambiente. Según Lochan y col. [59], las cargas parciales, tanto positivas como negativas, en la superficie de la estructura metal-orgánica pueden favorecer un fortalecimiento del enlace de hidrógeno mediante interacciones dipolo-dipolo inducido. Para un material microporoso donde el fenómeno de fisorción y las fuerzas débiles de van der Waals dominan el proceso de adsorción, la densidad de almacenamiento está afectada en gran medida por el tamaño de los poros del material.

De allí la elección del material ITMOF-1, el cual presenta tamaños de poro reducidos, además de un ligando orgánico 1H-imidazol-4,5 tetrazol (HIT) (Figura 2.4), constituido por un alto contenido en átomos de N (10), altamente polarizables y con gran potencial de enlace con los metales, permitiendo formar eventualmente diferentes estructuras con gran variedad topológica. La estructura cristalina del ITMOF-1 se muestra en la figura 5.1, donde se observa que los átomos de indio se encuentran octaédricamente coordinados a seis átomos de nitrógeno,  $InN_6$ , cada dos de ellos procedentes de tres ligandos HIT diferentes. El enlace del ligando bis-



bidentado, 4,4- (1Himidazol-4,5-diil) bis (1H-tetrazol-4-ium) con el metal permite la construcción de un cubo metal-orgánico (MOC) (figura 5.1). Adicionalmente, se encuentra una molécula de hexametilentetramina (HMTA), el agente director de la estructura equidistante y en el centro de cuatro de estos cubos, generando una estructura zeolítica conocida, AST. Sin embargo, no se tiene la certeza del tipo de enlace entre las unidades estructurales MOCs.



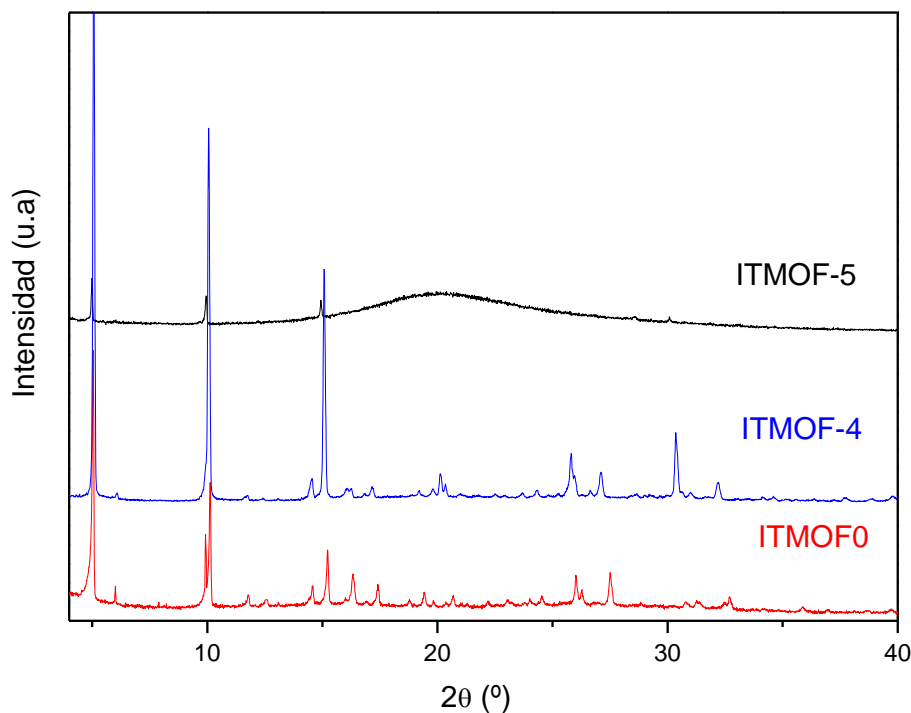
**Figura 5.1:** a) Estructura IT-MOF-1; b) Representación de la topología de la zeolita AST.

A partir de las condiciones de cristalización de dicho material de referencia ITMOF-1, se obtuvieron las nuevas condiciones de síntesis, en los laboratorios de la URJC. Para ello, fue necesario modificar las variables de síntesis más influyentes en la nucleación y cristalización de la fase pura ITMOF-1, las cuales se resumen a continuación.

**Tabla 5.1:** Variaciones en IT-MOF para obtener condiciones cristalinas.

TAG	In	HIT	DMF	CH <sub>3</sub> CN	HMTA	HNO <sub>3</sub>	Tiempo Síntesis (h)
ITMOF-1	1	2	500	574	4	18	24
ITMOF-2	1	2	500	<b>950</b>	4	18	24
ITMOF-3	1	<b>1,5</b>	500	<b>950</b>	4	18	<b>42</b>
ITMOF-4	1	2	<b>1013</b>	<b>950</b>	4	18	<b>42</b>
ITMOF-5	1	2	<b>1013</b>	<b>950</b>	<b>6</b>	18	<b>42</b>

De los intentos realizados, sólo en las síntesis ITMOF-4 e ITMOF-5 se obtuvieron productos cristalinos a simple vista que se analizaron posteriormente mediante difracción de rayos X de polvo, con objeto de comprobar su cristalinidad y pureza respecto de la fase deseada ITMOF-1. Los resultados de dicho estudio se muestran en la figura 5.2:



**Figura 5.2:** Patrones de DRX de polvo experimentales del ITMOF-4, ITMOF-5 y de la referencia ITMOF-1.

A través de este análisis se puede determinar que aunque el ITMOF-5 presenta una aparente cristalinidad, el resultado de difracción de rayos X determina que el ITMOF-4 es el material que presenta exclusivamente las reflexiones de la fase ITMOF-1. Por tanto, se concluye que el material obtenido posee elevada cristalinidad y que se han alcanzado las condiciones deseadas de cristalización para dicho material MOF.

### 5.1.1 MODIFICACIÓN DEL MATERIAL ITMOF-4

De acuerdo con la resolución estructural previa del material ITMOF-1, donde las distancias interatómicas entre sus sub-unidades cúbicas (MOCs) superan las correspondientes a enlaces covalentes, la conectividad entre dichas unidades parece ser débil. Es por ello, que se aplicaron diferentes técnicas de modificación de la estructura con objeto de fortalecer sus enlaces internos y mejorar por tanto la estabilidad estructural de dicho material.

Para ello el material ITMOF-4 fue dopado con diferentes cationes metálicos. Para cada uno de ellos se han realizado seis síntesis, a las tres primeras se le adiciona el metal en forma de disolución acuosa 0,2 M en diferentes relaciones molares respecto al indio (0,1- 0,5 y 1,0) y a las restantes en forma de sal también en la misma proporción. Indicar que en las gráficas o referencias a dichos materiales dopados con cationes se distingue el modo de incorporación del catión metálico siendo con una “d” si es en forma de disolución acuosa o sin ningún distintivo



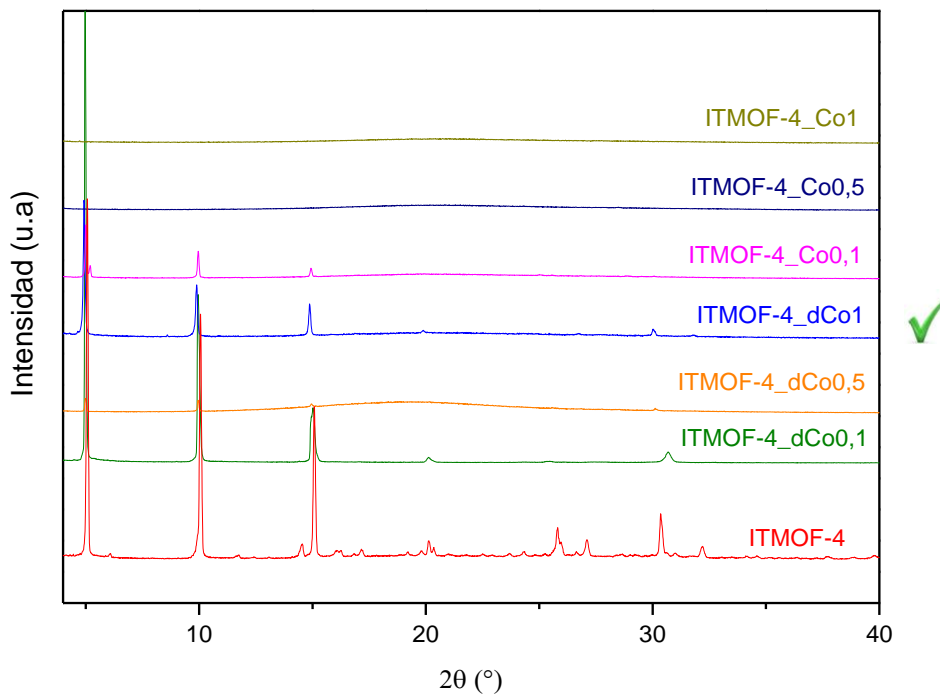
para la incorporación en forma de sal. También aparece en el nombre de forma explícita la proporción de incorporación.

Estos materiales fueron sometidos en primer lugar a un estudio de difracción de rayos X con el fin de detectar cuál es la muestra que presenta las reflexiones más importantes respecto del material ITMOF-4 y el grado de cristalinidad que posee. En el caso de que los resultados sean similares se selecciona aquella síntesis que tenga mayor porcentaje de metal o de catión inorgánico en el medio, ya que el objetivo de incorporar los cationes es dotar de mayor estabilidad al material MOF.

### 5.1.2 MODIFICACIÓN DEL MATERIAL ITMOF-4 CON CATIONES DIVALENTES

#### A. COBALTO

Los resultados relativos a los materiales dopados con cobalto se muestran en la siguiente figura:



**Figura 5.3:** Patrones de DRX de polvo experimentales de los materiales dopados con cobalto.

La síntesis seleccionada y más cristalina ya que presenta las mismas reflexiones que el material ITMOF-4 es la que ha incorporado el catión cobalto en disolución acuosa con la misma proporción molar de incorporación que el indio (1:1).



### B. MAGNESIO

Los materiales a los que se les ha incorporado magnesio presentan los siguientes resultados de cristalinidad (Figura 5.4):

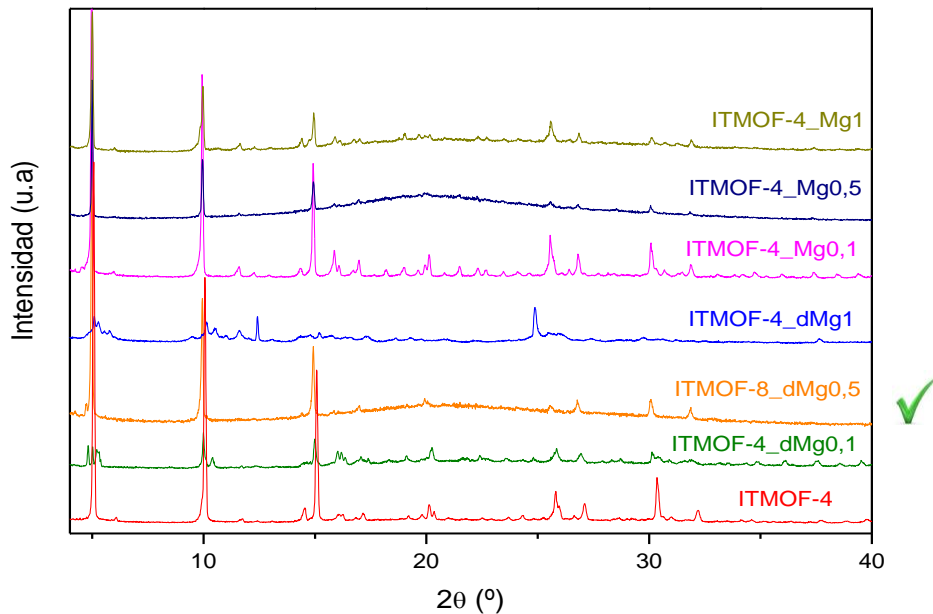


Figura 5.4: Patrones de DRX de polvo experimentales del ITMOF-4 dopado con magnesio.

La síntesis con mejores condiciones de cristalización es aquella en la que el catión magnesio ha sido introducido en forma de disolución acuosa con una relación molar respecto del indio de 1:0,5 ya que presenta las reflexiones características del material ITMOF-4.

### C. PALADIO

Los resultados obtenidos para las síntesis en las que se ha incorporado paladio se muestran los difractogramas siguientes (Figura 5.5):

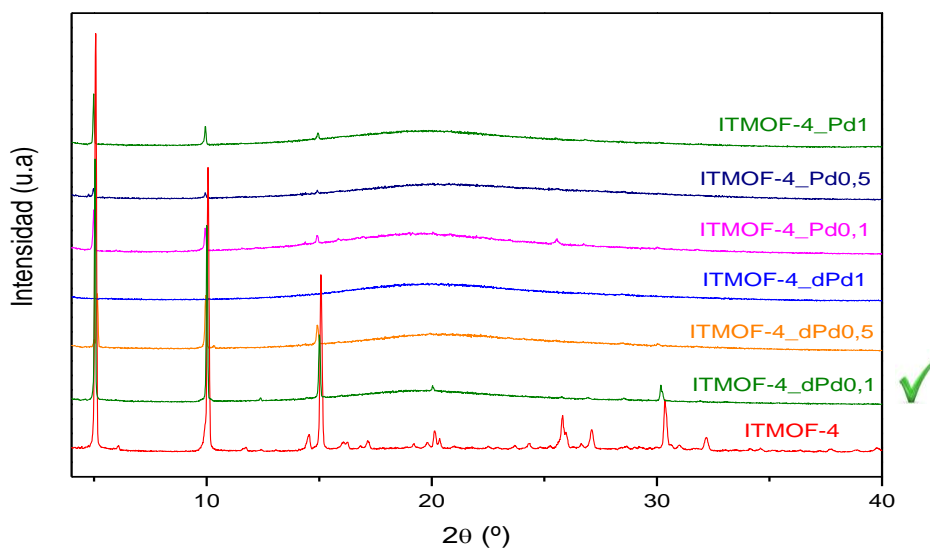


Figura 5.5: Patrones de DRX de polvo experimentales del ITMOF-4 dopado con paladio.





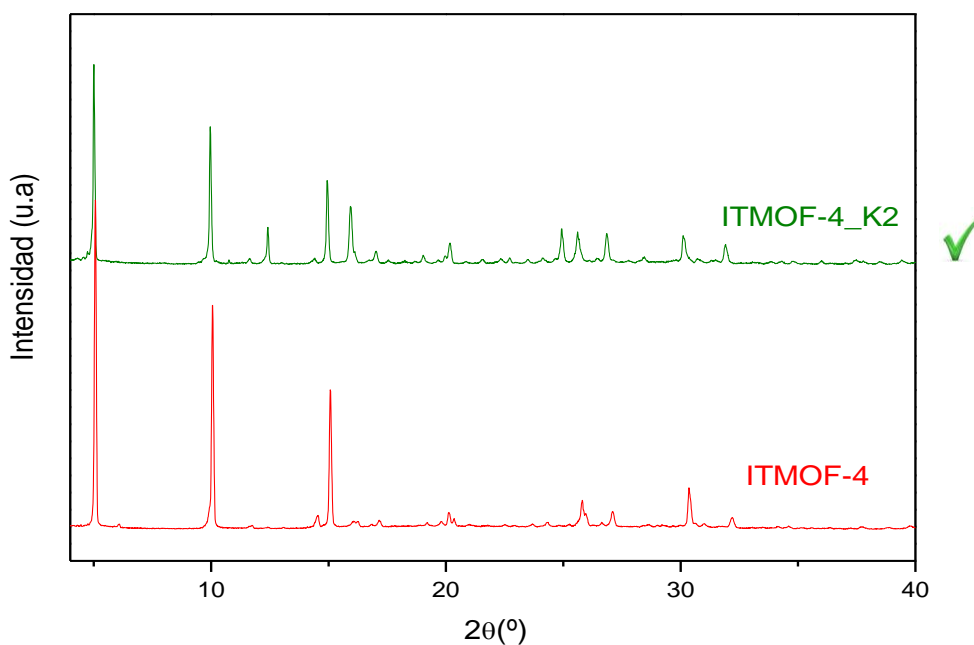
De los resultados obtenidos para cada una de las muestras de este tipo de material es aquella en la que el paladio es incorporado en forma de disolución acuosa y con una proporción molar respecto al indio de 1:0,1 la que presenta mejor cristalinidad, presentando la mayoría de las reflexiones que posee el ITMOF-4.

### 5.1.3 MODIFICACIÓN DEL MATERIAL ITMOF-4 CON CATIONES MONOVALENTES

Con objeto de igualar las cargas del catión monovalente respecto del divalente en el medio de cristalización, se añadió el doble de cantidad de estos iones, fijando por tanto la siguiente relación molar con el indio (In/X): 0,2, 1,0 y 2,0. A continuación se presentan los resultados para cada uno de los materiales.

#### A. POTASIO

En un primer experimento se incorporó el catión en disolución acuosa en la misma relación que se estableció con los divalentes, pero el material no cristalizó. Por ello, se decidió incorporar el potasio en forma de sal y en una proporción molar con respecto al indio de 1:2. En la Figura 5.6 se muestran los resultados de DRX:



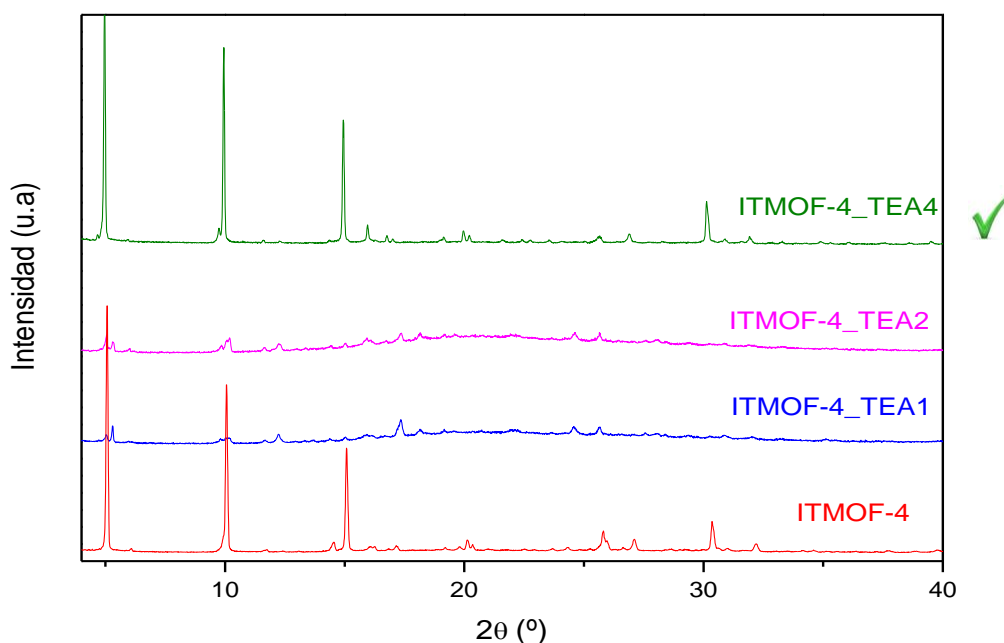
**Figura 5.6:** Patrones de DRX de polvo experimentales del ITMOF-4 dopado con potasio

El material presenta las reflexiones características del material ITMOF-4; sin embargo, en algunos casos con mayor intensidad, lo cual puede deberse a la orientación preferente de los cristales o a la presencia de disolvente ordenado dentro de los poros del material.



## B. TRIETILAMONIO

Con la relación molar In:TEA de 1:2 se obtuvo un material muy poco cristalino, según su patrón de DRX (Figura 5.7). Por ello, se probó con una relación molar In:TEA de 1:1, con objeto de evitar problemas difusionales con este catión de mayor volumen, favoreciendo su incorporación a la estructura. No obstante, tampoco se obtuvo un material con una cristalinidad muy alta. Por tanto, se aumentó dicha relación hasta 1:4, obteniendo un material cuyo patrón de difracción de rayos x se muestra en la Figura 5.7. En este caso los resultados obtenidos fueron satisfactorios presentando el material las reflexiones características del sistema ITMOF-4 y una elevada cristalinidad.

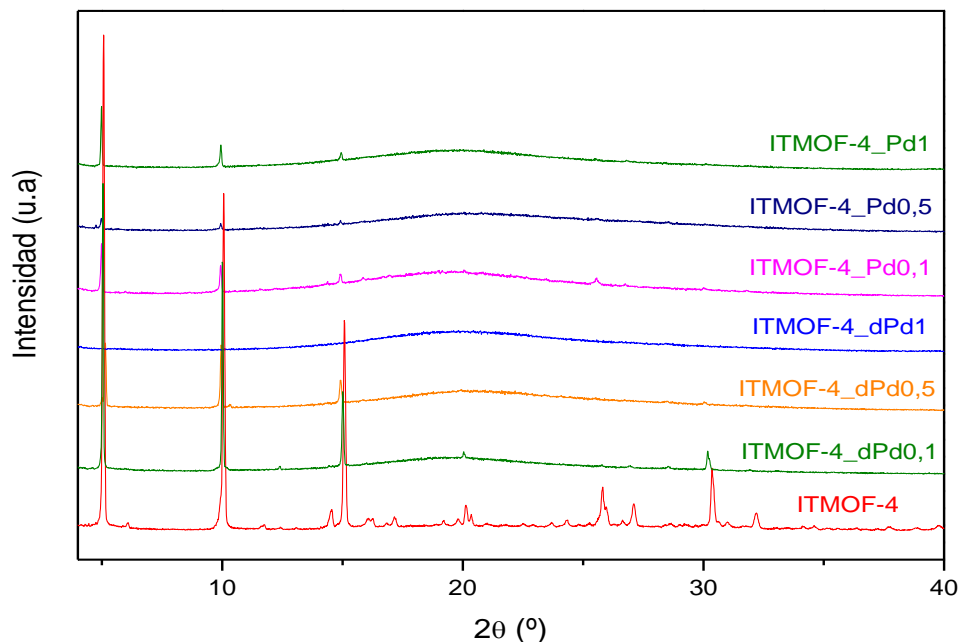


**Figura 5.7:** Patrones de DRX de polvo experimentales del ITMOF-4 dopado con trietilamonio.

## 5.2 CARACTERIZACIÓN COMPLETA DE LOS MATERIALES SELECCIONADOS

### 5.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVO

En la Figura 5.8 se encuentran los difractogramas de rayos X de polvo de cada una de las muestras seleccionadas con mejores propiedades cristalinas.

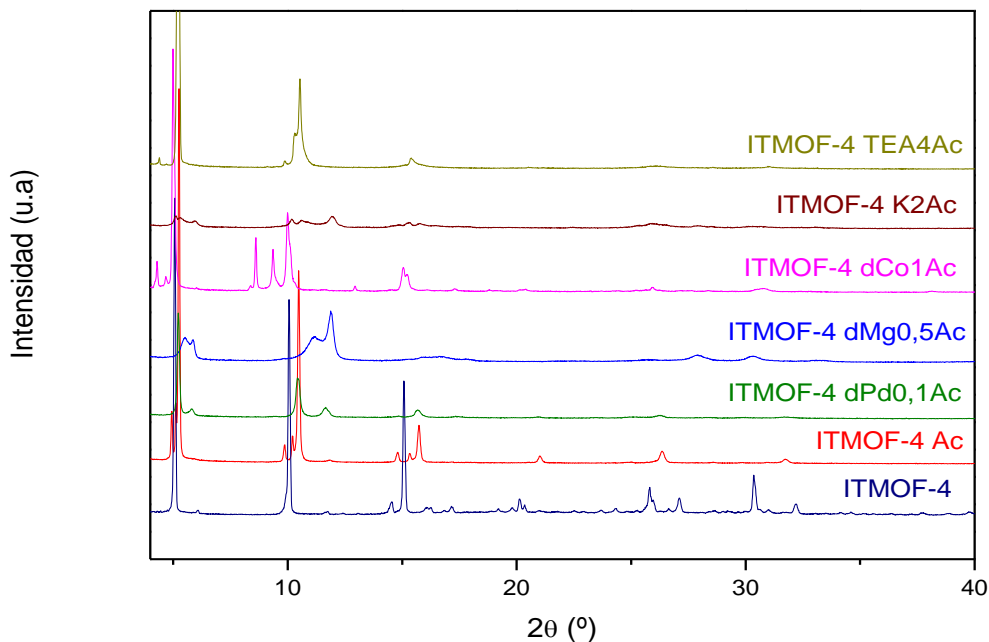


**Figura 5.8:** Patrones de DRX de polvo correspondientes a la caracterización completa del material ITMOF optimizado.

Como puede observarse todos los materiales sintetizados a partir de las condiciones de síntesis del ITMOF-4 presentan las reflexiones más importantes que posee dicho material, lo que indica que poseen la misma fase cristalina.

### 5.2.2 LAVADO CON ACETONITRILLO

Las muestras se almacenaron en viales de cristal en una mezcla equivolúmetrica de los mismos disolventes de síntesis: DMF y acetonitrilo. Sin embargo, con objeto de facilitar la evacuación del disolvente de los poros del material para las pruebas de adsorción de gases, todos los materiales fueron lavados con acetonitrilo puro, con objeto de intercambiar la DMF que es significativamente menos volátil. Así, se estudió la estabilidad estructural de los materiales mediante difracción de rayos X. En la siguiente figura se muestran los patrones DRX de polvo de cada uno de los materiales tras su lavado.



**Figura 5.9:** Patrones de DRX de polvo experimentales de los materiales lavados con acetonitrilo.

A partir de los resultados anteriores se observa una degradación de la estructura ITMOF ante la presencia de acetonitrilo puro, independientemente de que la muestra posea cationes inorgánicos metálicos o cationes orgánicos, siendo quizás la más similar la ITMOF-4 Ac. Dado que las muestras se almacenan en presencia de este disolvente, los resultados obtenidos sugieren que la dimetilformamida juega un papel importante en la estabilización de las cargas dentro de la estructura ITMOF, posiblemente al transformarse en iones  $\text{DMA}^+$  a la temperatura de cristalización de los materiales ( $85\text{ }^\circ\text{C}$ ).

### 5.2.3 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA DE PLASMA ACOPLADO POR INDUCCIÓN (ICP)

Mediante ICP se ha determinado el porcentaje de cationes metálicos presentes en la estructura. Este ensayo se ha realizado únicamente a aquellas muestras que contienen dichos cationes.

Los cálculos se han hecho a partir del valor resultante de ppm de metal y de indio, con este dato se ha obtenido la relación molar entre ambos. Teniendo en cuenta que la relación de partida entre ambos componentes es conocida, se calcula el porcentaje de catión presente en el material respecto al contenido en indio. En la tabla 5.2 se muestran los resultados de estos análisis.



Tabla 5.2: Resultados de análisis ICP.

Material	Relación In:Me teórica	Relación In:Me real	% Peso del catión respecto al contenido en In
ITMOF-4 dPd0,1	1:0,1	1:0,03	2,46
ITMOF-4 K2	1:2	1:1,19	40,52
ITMOF-4 dMg0,5	1:0,5	1:0,11	2,27
ITMOF-4 dCo1	1:1	1:0,10	4,94

Los resultados muestran que el material ITMOF-4K2 es el que presenta el mayor grado de incorporación de catión (40,52 %) en la estructura ITMOF. Este valor correspondiente al material con el catión monovalente, marca una diferencia grande con respecto al resto de materiales con catión divalente, que tienen valores entorno al 2 %- 5 %. En general, los bajos contenidos de catión metálico X sugieren que la incorporación de dicho catión en la muestra ocurre mediante un proceso de intercambio iónico, sustituyendo parte del agente director de la estructura HMTA, en lugar de formar parte de la propia estructura del MOF, conectado mediante enlaces covalentes. En general, este grado de incorporación aumenta a medida que disminuye la carga del catión. Este comportamiento puede estar relacionado con un intercambio iónico más eficiente cuando los cationes que “entran” (X) y “salen” (HMTA<sup>+</sup>) son similares en carga y tamaño, o a la elevada deslocalización de la carga dentro de las cavidades de la estructura ITMOF, lo cual requeriría de un catión de compensación de mayor tamaño.

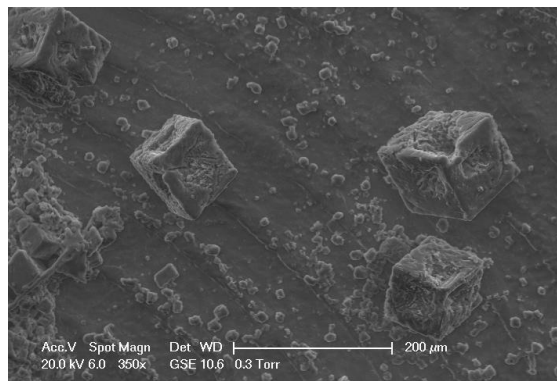
#### 5.2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con el fin de observar las diferencias en morfología entre las muestras. En las siguientes figuras se muestran las micrografías SEM de los materiales obtenidos, salvo del ITMOF-4\_dPd0,1, para el cual se tuvieron dificultades técnicas para realizar dicho estudio.

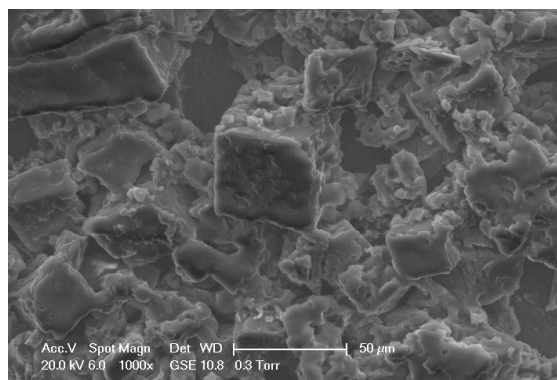
Se muestran para cada uno de los materiales una imagen con 350 aumentos y otra con mayor detalle. Además se indica el valor del tamaño medio del cristal, dato obtenido a través de las micrografías.



### 1) ITMOF-4



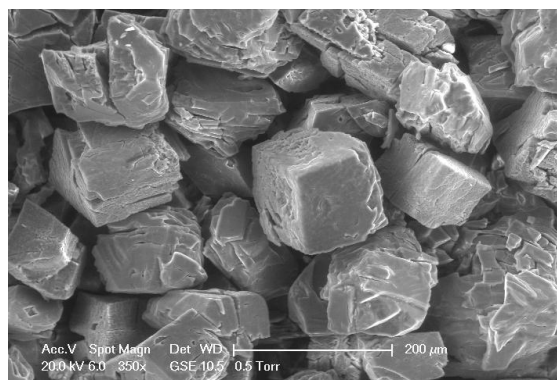
**Figura 5.10:** Imagen de la muestra ITMOF-4



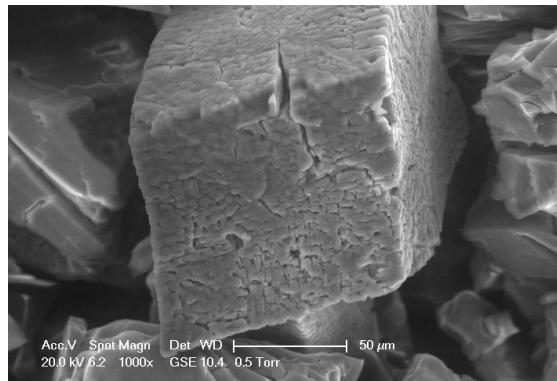
**Figura 5.11:** Imagen en detalle de la muestra ITMOF-4

Ambas micrografías muestran la morfología poliédrica esperada para estos cristales, a pesar de la baja definición de las aristas, consecuencia de la presencia de disolvente. Este material posee un tamaño medio de cristal de 70  $\mu\text{m}$ .

### 2) ITMOF-4\_dMg0,5



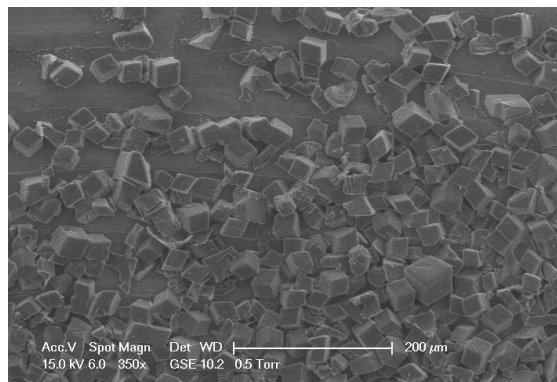
**Figura 5.12:** Imagen de la muestra ITMOF-4\_dMg0,5 con



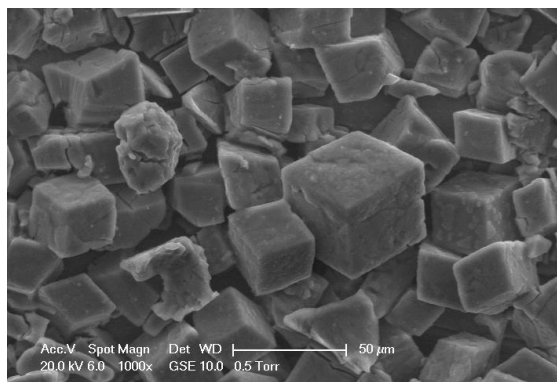
**Figura 5.13:** Imagen en detalle de la muestra ITMOF-4\_dMg0,5

Tal y como evidencian las imágenes este material está formado por cristales de forma cúbica, con tamaños comprendidos en el intervalo 80-140 µm, siendo el tamaño medio de 100 µm.

### 3) ITMOF-4\_dCo1



**Figura 5.14:** Imagen de la muestra ITMOF-4\_dCo1



**Figura 5.15:** Imagen en detalle de la muestra ITMOF-4\_dCo1

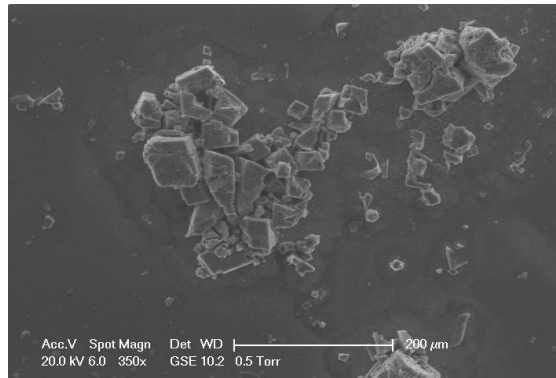
Tal como se observa en las micrográficas esta muestra presenta gran homogeneidad en el tamaño (27 µm) y forma cúbica de los cristales, además de ser la que presenta la menor cantidad de defectos cristalinos respecto del resto de homólogos ITMOF. Estos resultados sugieren que la naturaleza del catión utilizado influye de cierta manera en el crecimiento de los cristales,



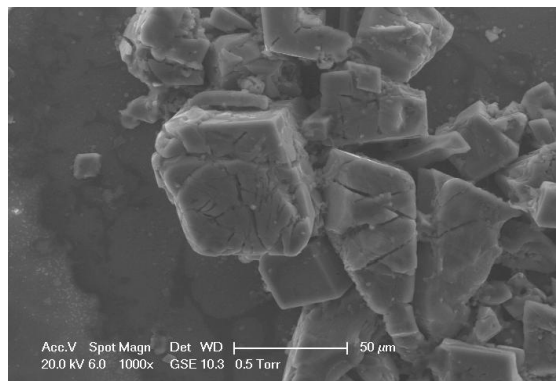


específicamente en el proceso de nucleación y crecimiento, y por tanto en tamaño medio y defectos cristalinos finales.

#### 4) ITMOF-4\_K2



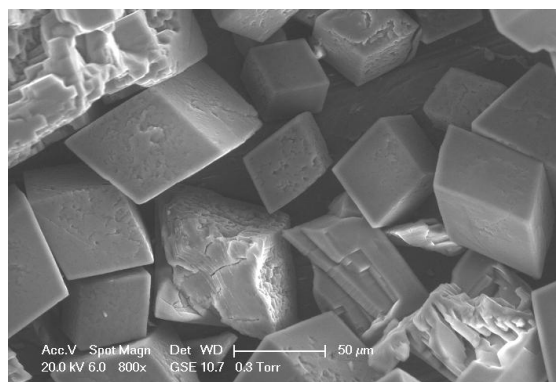
**Figura 5.16:** Imagen de la muestra ITMOF-4\_K2



**Figura 5.17:** Imagen en detalle de la muestra ITMOF-4\_K2

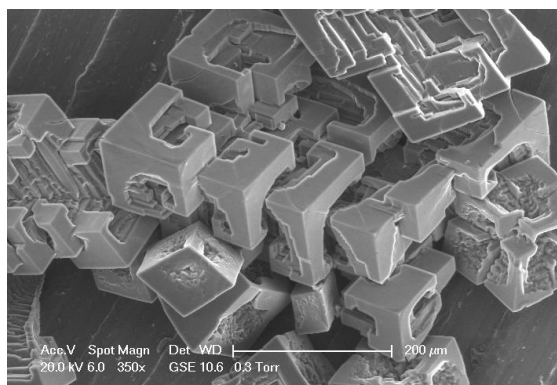
Los cristales del material al que se le adicionó el catión potasio tienen un aspecto quebradizo, y no tienen una estructura poliédrica perfecta como puede observarse en las figuras 5.16 y 5.17. El tamaño medio del cristal ITMOF-4\_K2 es de 50  $\mu\text{m}$ .

#### 5) ITMOF-4\_TEA4



**Figura 5.18:** Imagen de la muestra ITMOF-4\_TEA4





**Figura 5.19:** Imagen en detalle de la muestra ITMOF-4\_TEA4

El material ITMOF-4\_TEA4 tiene un tipo de cristal con igual morfología que el resto, aunque según puede observarse en la imagen de la figura 5.19, este material presenta cristales con defectos cristalinos. El tamaño medio de los cristales es de 60  $\mu\text{m}$ .

### 5.2.5 RENDIMIENTO DE LA SÍNTESIS

A partir de los moles de partida del indio, considerado el reactivo limitante y la relación de este componente con la celda unidad del cristal, se obtienen los moles de cristales teóricos. Para obtener el valor de peso teórico es necesario conocer el peso molecular del cristal, y del correspondiente catión adicionado. Por último, conociendo el peso experimental del sólido resultante de la síntesis, se obtiene el valor del rendimiento de la síntesis, los cuales se muestran en la tabla 5.3.

$$Rto\ Síntesis = \frac{Peso\ experimental\ cristales}{Peso\ teórico\ cristales} \times 100$$

**Tabla 5.3:** Rendimiento en peso de los materiales sintetizados.

MUESTRA	Peso Experimental (mg)	Peso Teórico (mg)	Rendimiento (%)
<b>ITMOF-4</b>	0,1125	0,1860	60,48
<b>ITMOF-4_TEA4</b>	0,1687	0,1920	87,86
<b>ITMOF-4_K2</b>	0,1620	0,2001	80,95
<b>ITMOF-4_dCo1</b>	0,1370	0,1870	73,26
<b>ITMOF-4_dMg0,5</b>	0,1081	0,1850	58,43
<b>ITMOF-4_dPd0,1</b>	0,1134	0,1863	60,86

Los resultados mostrados en la tabla 5.3 muestran un aumento en los rendimientos estimados para los materiales donde se adicionó el catión X, con respecto al material original ITMOF-4. Los mejores resultados se obtienen para los materiales con cationes monovalentes, independientemente de que fueran de naturaleza orgánica o inorgánica. En el caso de los materiales donde se han incorporado cationes inorgánicos divalentes, se mejora el rendimiento



en aquellos con cobalto y paladio, mientras que con el magnesio el rendimiento disminuye ligeramente (alrededor de un 2 %).

### **5.2.6 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)**

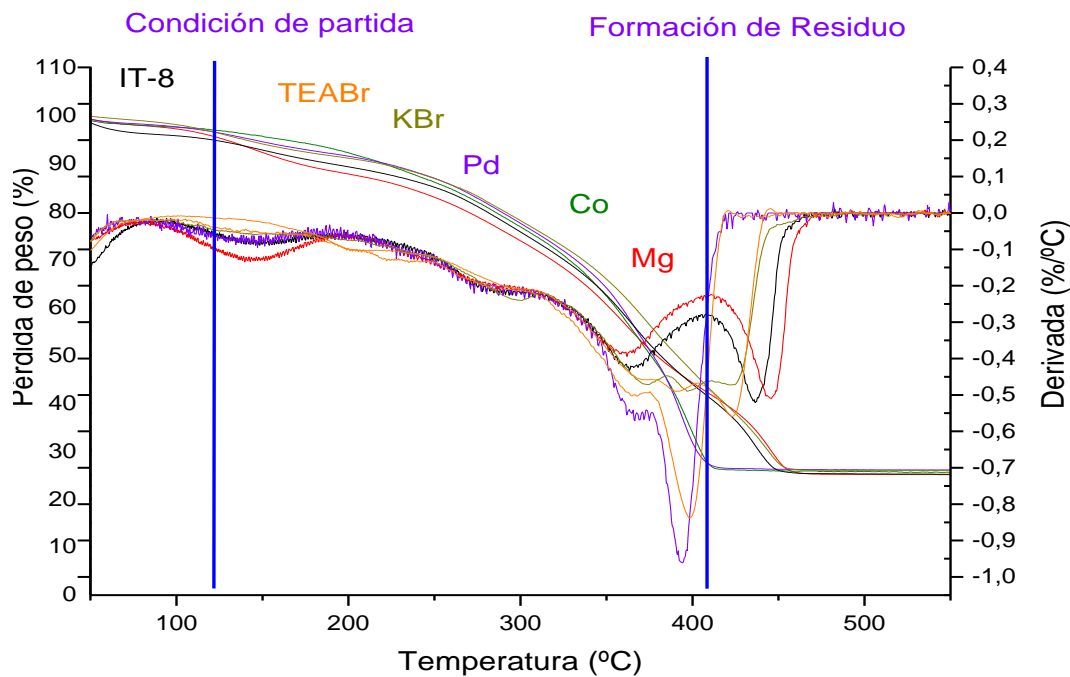
Con esta técnica de caracterización empleando dos atmósferas diferentes (aire y nitrógeno) se complementan los estudios de estabilidad de los materiales.

#### **A. TGA EN AIRE**

En la figura 5.20 se observan las curvas resultantes de los análisis termogravimétricos en atmósfera de aire para los materiales seleccionados. En ella aparecen las curvas de la derivada de la pérdida de peso en función de la temperatura, correspondiendo los principales picos de dicha curva a las pérdidas de peso más relevantes que sufre el material. Destacan tres zonas diferenciadas en el estudio de la pérdida de peso con respecto a la temperatura.

- 1) Entre 80 °C y 135 °C (aprox.). Este primer intervalo de la curva se ha asignado a la pérdida de los disolventes (DMF y CH<sub>3</sub>CN), que corresponde aproximadamente con la media entre sus puntos de ebullición, 82 °C y 153 °C, respectivamente.
- 2) 250 °C (aprox.). Esta pérdida de peso que sufre el material se ha atribuido a la descomposición del agente director de la estructura (HMTA) pues esa temperatura coincide con el punto de inflamación de este compuesto orgánico en presencia de aire, que fue la atmósfera utilizada durante el análisis. Esta pérdida de peso solapa parcialmente con la siguiente.
- 3) Entre 350 °C y 450 °C. La tercera pérdida ha sido asignada a la descomposición del ligando orgánico (HIT).

Dado que la pérdida de peso en los materiales es continuada durante prácticamente todo el tratamiento térmico, se puede concluir que la estabilidad térmica de los materiales es baja, y por consiguiente, el tratamiento de evacuación de las muestras ha de consistir en mantenerlas a alto vacío y temperatura ambiente durante un tiempo prolongado.



**Figura 5.20:** Pérdida de peso respecto de la temperatura de los diferentes materiales sintetizados en aire.

Indicar que el objetivo de este análisis es obtener el dato de la cantidad de residuo final, para lo cual se ha considerado que 80 °C es la condición de partida para el cálculo del residuo, ya que se considera que el material está ya libre de disolvente. Según los resultados gráficos el dato del porcentaje de residuo generado es:

**Tabla 5.4:** Porcentaje de residuo correspondiente a cada material sintetizado.

MATERIAL	% RESIDUO
ITMOF-4	24,27
ITMOF-4_TEA4	24,51
ITMOF-4_K2	25,72
ITMOF-4_dCo1	25,17
ITMOF-4_dMg0,5	24,61
ITMOF-4_Pd0,1	25,65

Según los resultados obtenidos puede comprobarse que el porcentaje de residuo que presentan todos los materiales sintetizados es similar y oscila entre el 24 % y 26 %.

El orden de porcentaje de residuo en los materiales ha sido:

$$K > Pd > Co > Mg > TEA > ITMOF4$$

Comparando estos valores con los obtenidos en el análisis de ICP, donde el orden de incorporación de los cationes metálicos es:

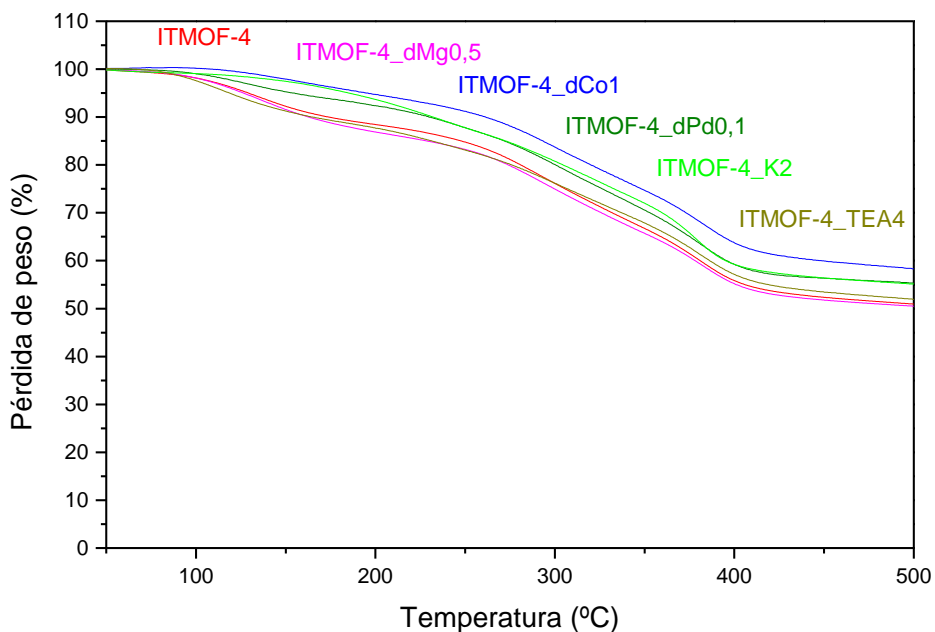
$$K > Co > Pd > Mg$$



Observamos que el orden es prácticamente el mismo (salvo una pequeña variación atribuible al error experimental) y sabiendo que el porcentaje de residuo total es la suma del porcentaje del residuo del indio y del porcentaje del catión, se puede determinar que el catión no sustituye al indio en la estructura.

**B. TGA EN NITRÓGENO**

Con los análisis TGA en atmósfera de N<sub>2</sub> se estudió la estabilidad térmica de la estructura de los materiales. En la figura 5.20 se muestran los termogramas obtenidos en atmósfera de nitrógeno para los materiales seleccionados. En este caso para llevar a cabo una comparación equivalente para cada una de las muestras se ha establecido un porcentaje de pérdida de peso de la muestra del 5 % para conocer el orden en el que se produce esa pérdida (tabla 5.5).



**Figura 5.21:** Pérdida de peso respecto de la temperatura de los diferentes materiales sintetizados en atmósfera de nitrógeno.

**Tabla 5.5:** Temperatura alcanzada con una pérdida de 5 % de material sintetizado.

<b>MATERIAL</b>	<b>TEMPERATURA (° C)</b>
ITMOF-4	129,2
ITMOF-4_TEA4	119,1
ITMOF-4_K2	189,3
ITMOF-4_dCo1	190,2
ITMOF-4_dMg0,5	126,5
ITMOF-4_Pd0,1	154,7



Según los resultados obtenidos el material que antes comienza a perder peso y por tanto a descomponerse su estructura como consecuencia de la temperatura es ITMOF-4\_TEA4 mientras que el ITMOF-4\_Co1 es el que más temperatura soporta hasta perder un 5 % de su estructura.

### 5.2.7 ANÁLISIS ELEMENTAL HCNS

Con este tipo de análisis se pretende conocer la cantidad de hidrógeno, carbono y nitrógeno que tienen cada una de las muestras comparando esos resultados con los valores del material ITMOF-4, que es la base a partir de la cual se han realizado las diferentes incorporaciones catiónica. El objetivo de este análisis elemental es determinar si disminuye proporcionalmente el contenido de la parte orgánica en aquellas síntesis en las que se ha incorporado el metal, confirmando la incorporación de los mismos a la red cristalina. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.6.

**Tabla 5.6:** Porcentaje de N, C e H presente en el material.

MATERIAL	% Carbono	% Nitrógeno	% Hidrógeno
ITMOF-4	30,67	48,28	4,47
ITMOF-4_K2	27,88	40,71	4,17
ITMOF-4_TEA4	31,48	50,35	5,23
ITMOF-4_dMg0,5	28,2	40,69	4,18
ITMOF-4_dCo1	25,11	36,85	3,92
ITMOF-4_dPd0,1	27,73	43,31	3,76

Los materiales sintetizados con cationes metálicos divalentes y con el monovalente inorgánico presentan una disminución del porcentaje de cada uno de los elementos respecto al ITMOF-4. Por el contrario, el material al que se ha incorporado el catión orgánico (TEA) es el que presenta un aumento en el porcentaje de estos componentes lo que indica que también se ha incorporado en la estructura del material. En cuanto al porcentaje de carbono ha aumentado un 0,87 %, respecto al nitrógeno un 2,07 % y de hidrógeno un 0,76 %.

Mediante un cálculo estimado se ha determinado que el porcentaje de incorporación del ión TEA<sup>+</sup> es del 9 %. Indicar que con este cálculo estaríamos subestimando el valor de incorporación de TEA, porque no se toma en cuenta que la HMTA está saliendo al tiempo que el TEA está entrando, de forma que es un cálculo estimado. Para hacer uno más preciso, habría que cuantificarlo mediante resonancia magnética nuclear (RMN) o técnicas más complejas.

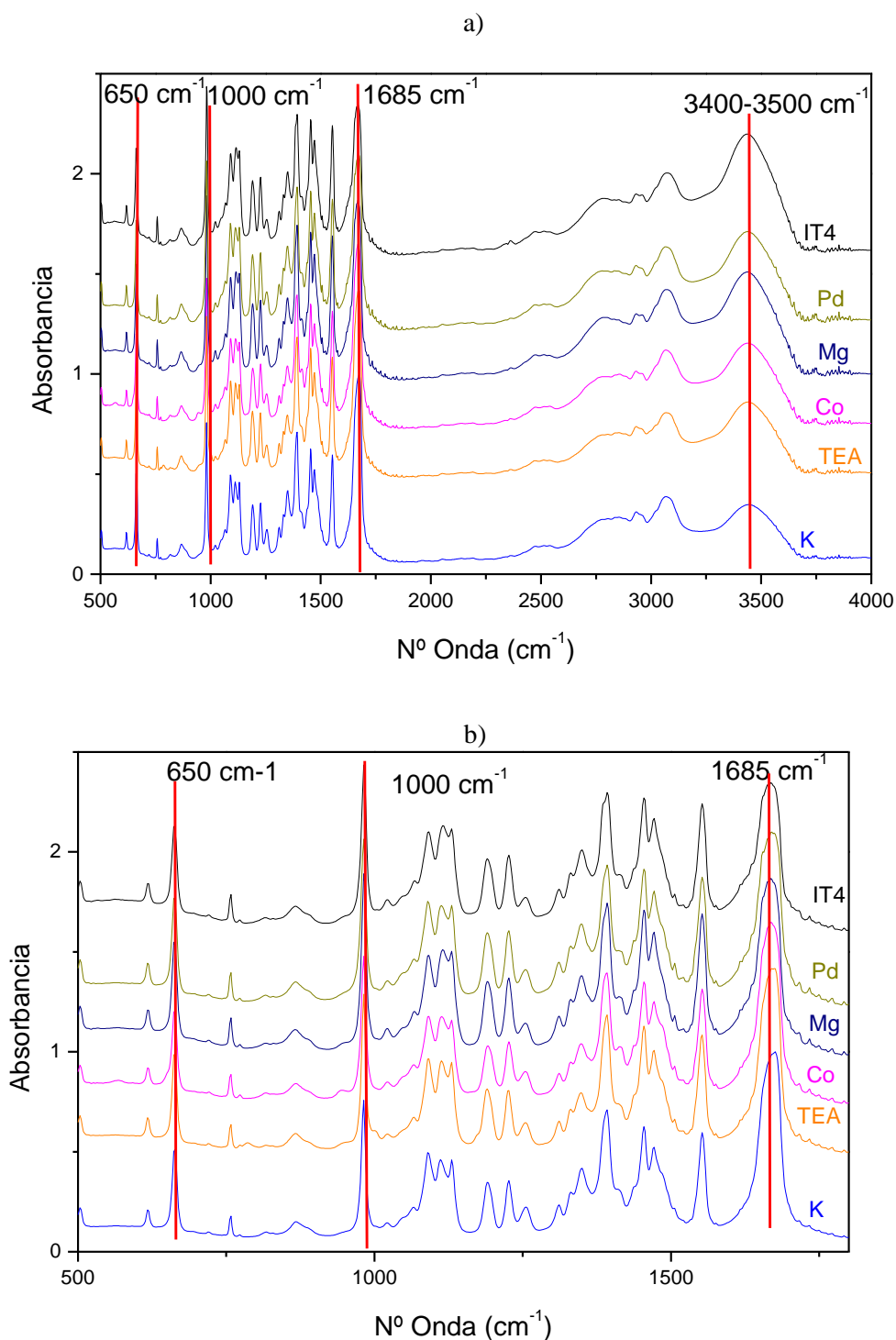
### 5.2.8 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS

Para llevar a cabo la caracterización completa de la muestra es necesario someterla a análisis de infrarrojo. El objetivo de someter a un análisis de infrarrojos a los materiales sintetizados es estudiar las posibles diferencias en los enlaces covalentes internos de las estructuras cristalinas.



En la figura 5.21 se muestran los espectros de las muestras, así como las principales bandas representativas de la estructura.

Como el número de bandas y materiales comparados hace difícil poder distinguir dichas bandas representativas en la figura se muestra en la misma de forma más detallada la parte del espectro de mayor interés (500-1750  $\text{cm}^{-1}$ ).



**Figura 5.22:** a) Espectro completo. b) Detalle del espectro (500 a 1750  $\text{cm}^{-1}$ )



En la parte de la figura 5.21 comprendida entre un número de onda de 500 y 1750  $\text{cm}^{-1}$  las bandas relevantes corresponden a las vibraciones de los enlaces siguientes:

- Banda de 650  $\text{cm}^{-1}$ : Corresponde con una vibración de deformación C-H (existente en el ligando).
- Banda de 1000  $\text{cm}^{-1}$ : Vibración de tensión del grupo C-N.
- Intervalo de número de onda: 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente al grupo de los Azoderivados (N=N) presentes en el ligando orgánico.
- Intervalo de número de onda: 1580-1690  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al grupo C=N, se localiza una banda relevante en todos los materiales a 1685  $\text{cm}^{-1}$ .

En general, todos los materiales presentan espectros infrarrojos muy similares entre sí, confirmando que poseen la misma estructura, y que la modificación realizada consiste en un proceso de intercambio iónico.

Además, todas las muestras presentan una banda a 3400-3500  $\text{cm}^{-1}$ , que se corresponde con una vibración de tensión de N-H.

### 5.2.9 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Las propiedades texturales no se han podido determinar mediante isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a 77 K, debido a que el volumen adsorbido de nitrógeno por el material es prácticamente despreciable a esa temperatura y a que previsiblemente no se corresponde con la porosidad esperada para el material ITMOF-1 a tenor de la estructura cristalina propuesta.

Estos resultados sugieren que las moléculas de nitrógeno no penetran en las pequeñas cavidades del material. Este mismo comportamiento se ha observado en otros materiales porosos con tamaños de poro reducidos [60], lo que se ha explicado en base a dos teorías. La primera considera una posible contracción de los poros de la estructura después del tratamiento de evacuación [60], mientras que la segunda teoría supone problemas difusionales, específicamente observados en carbones de microporosidad muy estrecha, que no se pueden caracterizar mediante adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a 77 K, salvo esperando tiempos muy prolongados de equilibrado [61]. Este comportamiento también ha sido descrito mediante cálculos teóricos [62].

Por analogía con otros sistemas adsorbentes microporosos, donde tanto el volumen de microporos como la superficie específica se suele medir por adsorción de  $\text{CO}_2$  a 273 K [61], aplicando el método de Dubinin-Radushkevich [63], se ha llevado a cabo la adsorción de  $\text{CO}_2$  a esa temperatura sobre las muestras ITMOF (Figura 5.22) con dos objetivos: determinar la



superficie específica del material (tabla 5.6) y determinar su comportamiento como adsorbente de este gas.

### A. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub>

El tipo de isotermas que proporciona el equipo empleado para medir la capacidad de adsorción de dicho gas se denomina “isoterma en exceso”. Para determinar las “isotermas absolutas” es necesario corregir las anteriores con el dato de densidad, en este caso al ser un material nuevo, es un dato que desconocemos y que se ha estimado en 0,7 g/cm<sup>3</sup> a partir de los ensayos de monocristal realizados al material de referencia ITMOF-1.

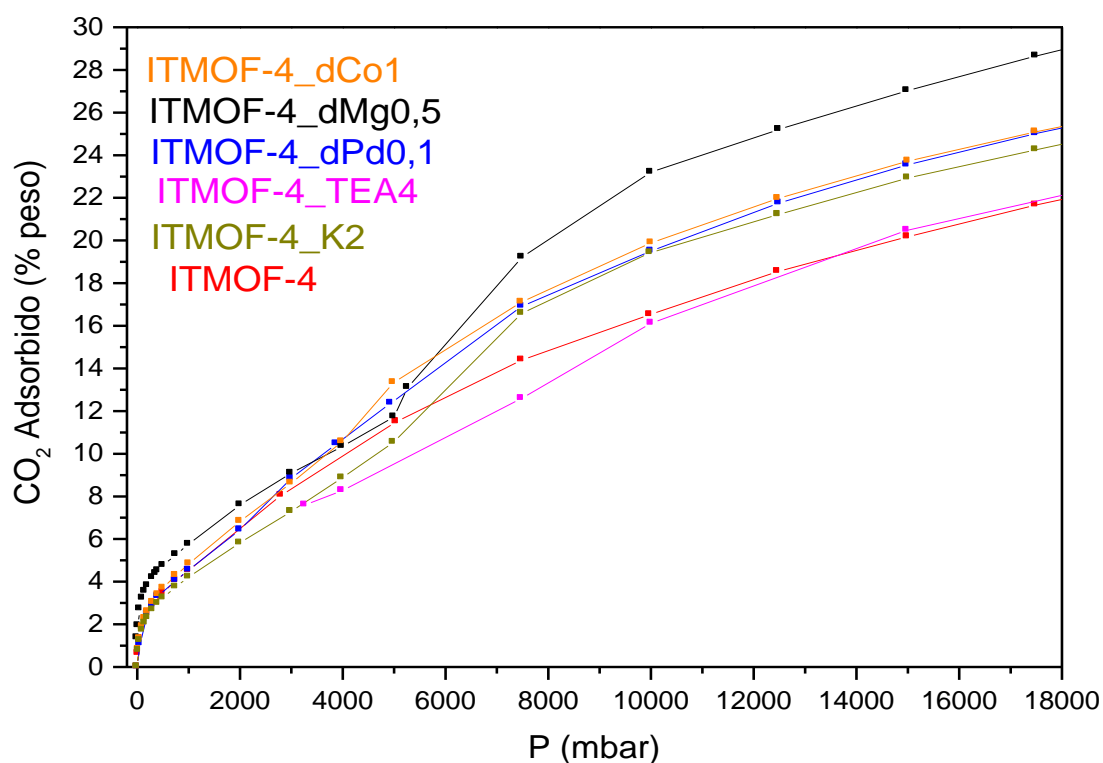


Figura 5.23: Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de cada material sintetizado.

El porcentaje de dióxido de carbono adsorbido para cada material a 18 bar se muestra en la tabla 5.7:

Tabla 5.7: Resultados de adsorción de CO<sub>2</sub> a 273 K.

MATERIAL	CO <sub>2</sub> adsorbido a 18 bar (% en peso)
ITMOF-4	21,95
ITMOF-4_TEA4	22,05
ITMOF-4_K2	24,50
ITMOF-4_dCo1	25,30
ITMOF-4_dMg0,5	28,85
ITMOF-4_Pd0,1	25,11





En todos los materiales se observa un mayor porcentaje de dióxido de carbono adsorbido frente al de hidrógeno como se verá en el apartado siguiente. El introducir los cationes al ITMOF-4 conlleva una mejora en su capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>.

Una vez obtenidas las isotermas de CO<sub>2</sub> se ha calculado a través del modelo de Dubinin Radushkevich [64] el valor de la superficie específica de cada material. En los sólidos microporosos el concepto de superficie específica ha sido muy cuestionado, principalmente por la escasa probabilidad de que en poros muy estrechos se forme una monocapa estadística (modelo de Langmuir) y la casi nula posibilidad de que exista una adsorción en multicapas (modelo BET). Desde un punto de vista muy simple, el modelo de Dubinin Radushkevich (DR), se fundamenta en la Teoría del Potencial de Polanyi y considera que el proceso de llenado de los microporos se produce de forma similar a como un líquido llena una botella, de manera que el concepto de superficie específica es reemplazado por el de volumen de microporos. Sin embargo como el concepto de superficie específica se encuentra tan ampliamente difundido, se acepta su utilización en los materiales microporosos de forma comparativa y siempre que se le denomine "superficie específica equivalente" o "superficie específica aparente" [64].

**Tabla 5.8:** Superficie específica de los materiales sintetizados.

MATERIAL	S <sub>esp.</sub> equivalente (m <sup>2</sup> /g)
ITMOF-4	<b>213</b>
ITMOF-4_TEA4	<b>494</b>
ITMOF-4_K2	<b>470</b>
ITMOF-4_dCo1	<b>247</b>
ITMOF-4_dMg0,5	<b>430</b>
ITMOF-4_Pd0,1	<b>480</b>

La superficie específica que presentan los materiales sintetizados se consigue aumentar respecto de la del material de partida con las incorporaciones realizadas. El material con mayor superficie específica es el ITMOF-4\_TEA4.

### ***B. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE H<sub>2</sub>***

La obtención de las isotermas de H<sub>2</sub> se ha realizado exactamente igual que las de CO<sub>2</sub>. Las isotermas de adsorción de H<sub>2</sub> se muestran en la figura 5.24, donde como puede observarse no se encuentra la isoterma del material ITMOF-4\_TEA4 debido a que por problemas técnicos no se ha podido realizar.

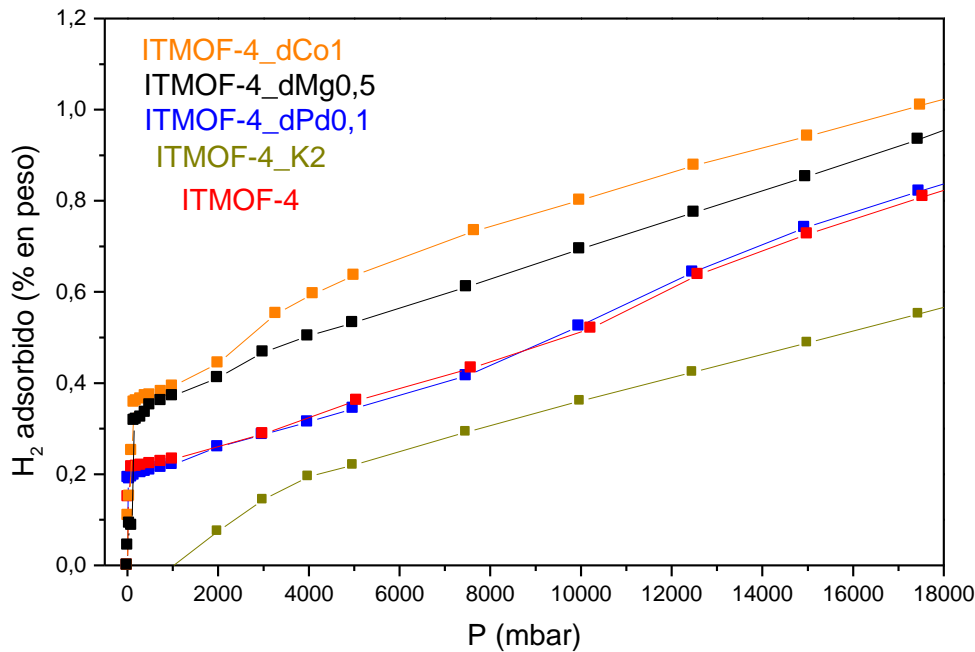


Figura 5.24: Isotermas de adsorción de hidrógeno de cada material sintetizado

El porcentaje de hidrógeno adsorbido por cada material se muestra en la tabla 5.9:

Tabla 5.9: Resultados de adsorción de H<sub>2</sub>.

MATERIAL	H <sub>2</sub> adsorbido a 18 bar (% peso)
ITMOF-4	0,81
ITMOF-4_K2	0,55
ITMOF-4_dCo1	1,03
ITMOF-4_dMg0,5	0,94
ITMOF-4_Pd0,1	0,85

La forma de las isotermas de los diferentes materiales ITMOF es similar pero inusual, cuando se compara con otros materiales microporosos convencionales bajo las mismas condiciones de adsorción. Primero, el “plateau” alcanzado en las isotermas tipo I, según la clasificación de la IUPAC, cuando los microporos se llenan, no se observa en ninguno de los casos. Esto implica que la capacidad de adsorción de hidrógeno de estos materiales todavía no ha sido alcanzada, probablemente debido a la difusión limitada del gas, producto de una evacuación insuficiente de los materiales. Segundo, a bajas presiones de operación, estos materiales adsorben grandes cantidades de hidrógeno, confirmando una elevada afinidad de estructura MOF-H<sub>2</sub>, tal como se esperaba al poseer poros de tamaño reducido.

En otras palabras, el comportamiento anómalo de estas isotermas, demuestran, por un lado, que los ITMOF son materiales adsorbentes de hidrógeno muy prometedores, y por otro lado, es necesaria una optimización adicional del proceso de evacuación de sus cavidades, así como mejorar su estabilidad térmica.



Según el efecto de incorporación de estos cationes metálicos en la estructura ITMOF, se produce tanto una mejora de sus propiedades texturales como un aumento en su capacidad de almacenamiento de hidrógeno, respecto de su homólogo ITMOF-4. No obstante, no existe una correlación lineal entre ambos parámetros, posiblemente debido a que el tratamiento de evacuación de las muestras no fue optimizado individualmente para cada material, aplicando el mismo método en todos los casos.

## 6. CONCLUSIONES

---



## 6. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en el presente proyecto de investigación, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Se han determinado las condiciones de cristalización de un nuevo material microporoso tipo MOF, denominado ITMOF, con una composición molar de partida: In: 2 HIT: 1013 DMF: 950 CH<sub>3</sub>CN: 4 HMTA: 18 HNO<sub>3</sub> mediante un calentamiento a 1 °C/min hasta 85 °C y con un tiempo de cristalización de 42 horas.
- Se han obtenido materiales con estructura ITMOF modificados con diferentes cationes mono- y divalentes (potasio, trietilamonio, cobalto, magnesio y paladio). Dicha modificación ha consistido en un intercambio iónico de la molécula HMTA<sup>+</sup>, en lugar de una incorporación a la propia estructura ITMOF, lo que ha sido confirmado mediante las técnicas de DRX, IR, TGA, análisis elemental e ICP.
- La evacuación de las moléculas de DMA<sup>+</sup>, provenientes del disolvente dimetilformamida, causan el colapso de la estructura cristalina de los materiales ITMOF; esto ha sido confirmado mediante difracción de rayos X a los materiales lavados con acetonitrilo.



- Los materiales ITMOF sintetizados se encuentran formados por cristales de morfología poliédrica con tamaños comprendidos entre 27 y 140  $\mu\text{m}$ .
- El rendimiento de la síntesis se ve favorecido con la incorporación al material de cationes tanto divalentes como monovalentes, independientemente de que sean de naturaleza orgánica o inorgánica, salvo para el material de magnesio que disminuye ligeramente respecto de la síntesis del material ITMOF-4.
- A pesar de la indudable porosidad de la estructura, sus propiedades texturales no se pudieron determinar a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K, aunque sí se pudieron calcular a partir de la adsorción de  $\text{CO}_2$  a 273 K.
- La capacidad de adsorción de hidrógeno total de estos materiales todavía no ha sido alcanzada a 77 K y 20 bar, probablemente debido a la difusión limitada del gas, producto de una evacuación insuficiente de los materiales. No obstante, a bajas presiones de operación, estos materiales adsorben grandes cantidades de hidrógeno, confirmando una elevada afinidad estructura MOF- $\text{H}_2$ , tal como se esperaba al poseer poros de tamaño reducido.
- La incorporación de los cationes metálicos en la estructura ITMOF, produce en general un aumento en la capacidad de almacenamiento de hidrógeno, respecto de su homólogo ITMOF-4.
- Para el  $\text{CO}_2$  los resultados muestran que el porcentaje de gas adsorbido es mayor en todos los materiales que se han sintetizado con respecto al hidrógeno. Siendo el material ITMOF-4\_dMg0,5 el que mejores resultados presenta en capacidad de adsorción de este gas a 273 K y 20 bar.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

---



- [1] World energy, technology and climate policy Outlook (WETO) de la commission Europea, world energy Outlook de la Agencia Internacional de la Energía (AIE), The outlook for Energy. A 2030 view de la empresa ExxonMobil y Energy Needs, Choises and Possibilities. Scenarios to 2050” de la compañía Shell. Año 2006.
- [2] Plan de Acción de Ahorro y Eficiencia Energética (2008-2012) y Libro Verde de La Energía (2006).
- [3] Basic Research Needs for the Hydrogen Economy. Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Hydrogen Production, Storage, and Use. May 13-15, 2003. <http://www.sc.doe.gov/bes/hydrogen.pdf> . Accesible el 23 de Junio de 2011
- [4] Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program (DOE)-EEUU, 2005.  
Página web: <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/>. Accesible el 25 de Junio de 2011.
- [5] A. Niedwiecki (Quantum Technologies): “Storage”, Proc, Hydrogen Vision Meeting, US DOE, Washington, 15-16 Nov. 2001.  
Página web: [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/hv\\_report\\_12-17.pdf](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/hv_report_12-17.pdf). Accesible el 25 de Junio de 2011.
- [6] I. N. Levine “Fisicoquímica” Cuarta Edición. Volumen 1. Mc Graw Hill. Año 1999.
- [7] W. Grochala y P. Edwards, Hydrides of the Chemical Elements for the Storage and Production of Hydrogen, *Chem. Rev.*, 2004, 104, 1283.
- [8]. C. Ghoch, K. Chattopadhyaya, y M. Mitra, Effect of Co doping on the static dielectric constant of ZnO nanopartiles, *J. Appl. Phys.*, 2007, 101, 124911.
- [9] J-Ph. Soulié, G. Renaudin, R. Cerny, K. Yvon,. Hydrogen storage in solid, *J. Alloys and Comp.* 2005, 200, 346.
- [10] H. Schimmel, G. Kearley, M. Nijkamp, C. Visser, K. Jong, F. Mulder, y M. Fokko, Hydrogen Adsorption in Carbon Nanostructures: Comparison of nanotubes, Fibers, and Coals, *Chem. Eur. J.*, 2003, 9, 4764.





- [11] J. Weitkamp, M. Fritz, y S. Ernst, Zeolites as media for hydrogen storage, *Int. J. Hydrogen Energy*, 1995, 20, 967.
- [12] M. Tsyurupa y V. Davankov, Porous structure of hypercrosslinked polystyrene: State-of-the-art mini-review, *Reactive & Functional Polymers*, 2006, 66, 768.
- [13] J. Germain, J. Hradil, J. Frechet, y F. Svec, High surface area nanoporous polymers for reversible hydrogen storage, *Chem. Mater.*, 2006, 18, 4430.
- [14] J. Lee, C. Wood, D. Bradshaw, M. Rosseinsky, y A. Cooper, Hydrogen adsorption in microporous hypercrosslinked polymers, *Chem. Commun.*, 2006, 25, 2670.
- [15] N. McKeown, B. Gahnem, K. Msayib, P. Budd, C. Tattershall, K. Mahmood, S. Tan, D. Book, H. Langmi, y A. Walton, Towards polymer-based hydrogen storage materials: engineering ultramicroporous cavities within polymers of intrinsic microporosity, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 1804.
- [16] N. McKeown y P. Budd, Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): organic materials for membrane separations, heterogeneous catalysis and hydrogen storage, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, 35, 675.
- [17] C. Baerlocher, W. Meier, y D. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*. Amsterdam: Elsevier, 2001.
- [18] M. O'Keeffe, M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, y O. Yaghi, Frameworks for Extended Solids: Geometrical Design Principles, *J. Solid State Chem.*, 2000, 152, 3.
- [19] J. Rowsell y O. Yaghi, Metal-Organic Frameworks: A New Class of Porous Materials, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2004, 73, 3.
- [20] J. Long y O. Yaghi, The pervasive chemistry of metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1213.
- [21] Hiroyasu Furukawa, Nakeun Ko, Yong Bok Go, Naoki Aratani, Sang Beom Choi, Eunwoo Choi, A. Özgür Yazaydin, Randall Q. Snurr, Michael O'Keeffe, Jaheon Kim, Omar M. Yaghi, Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks, *Science* 2010, 329, 424.



- [22] S. Han, J. Mendoza-Cortés, y W. Goddard III, Recent advances on simulation and theory of hydrogen storage in metal-organic frameworks and covalent organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1460.
- [23] S. Batten y R. Robson, Interpenetrating Nets: Ordered, Periodic Entanglement, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, 1460.
- [24] G. Férey, y C. Serre, Large breathing effects in three-dimensional porous hybrid matter: facts, analyses, rules and consequences, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1380.
- [25] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogues, G. Marsolier, D. Louër y G. Férey, Very High Breathing effect in the first nanoporous chromium(III)-based solids: MIL-53 or  $\text{CrIII}(\text{OH})\cdot\{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\}\cdot\{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}\}_x$ . *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 13519.
- [26] N. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. Vodak, J. Kim, y Y. M. O’Keeffe, Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks, *Science*, 2003, 300, 1127.
- [27] X. Lin, J. Jia, P. Hubberstey, M. Schröder, y N. Champness, Hydrogen storage in metal-organic frameworks, *Cryst. Eng. Comm.*, 2007, 9, 438.
- [28] N. Oxtoby, A. Blake, N. Champaness, y C. Wilson, Supramolecular Chemistry And Self-assembly Special Feature: Using multimodal ligands to influence network topology in silver (I) coordination polymers, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2002, 99, 4905.
- [29] N. Oxtoby, y W. C. Champaness, Cobalt and cadmium coordination polymers formed with the multimodal ligand 3,6-di-pyrazin-2-yl-(1,2,4,5)-tetrazine, *Cryst. Eng. Comm.*, 2005, 7, 284.
- [30] X. Lin, A. Blake, C. Wilson, X. Sun, N. Champness, M. George, P. Hubberstey, R. Mokaya, y M. Schröder, A Porous Framework Polymer Based on a Zinc (II) 4,4’-Bipyridine-2,6,2’,6’-tetracarboxylate: Synthesis, Structure, and “Zeolite-Like” Behaviors, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 10745.
- [31] J. Jia, X. Lin, A. Blake, N. Champness, P. Hubberstey, L. Shao, G. Walker, C. Wilson, y M. Schröder, Triggered Ligand Release Coupled to Framework Rearrangement: Generating Crystalline Porous Coordination Materials, *Inorg. Chem.*, 2006, 45, 8838.
-



- [32] Y. Liu, V. Kravtsov, R. Larsen y M. Eddaoudi, Molecular building blocks approach to the assembly of zeolite-like metal-organic frameworks (ZMOFs) with extra-large cavities, *Chem. Commun.*, 2006, 1488.
- [33] M. Eddaoudi, J. Eubank, Y. Liu, V. Kravtsov, R. Larsen, y J. Brant, Zeolites embrace metal-organic frameworks: building block approach to the design and synthesis of zeolites-like metal-organic frameworks (ZMOFs), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2007, 170B, 2021.
- [34] H. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, y A. Ludi, The crystal structure of Prussian Blue:  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , *Inorg. Chem.*, 1977, 16, 2704.
- [35] S. Kaye y J. Long, Hydrogen Storage in the Dehydrated Prussian Blue Analogues  $\text{M}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ), *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 6506.
- [36] K. W. Chapman, P. D. Southon, C. L. Weeks y C. J. Kepert, “Reversible hydrogen gas uptake in nanoporous Prussian Blue Analogues”, *Chem. Commun.*, 2005, 3322.
- [37] M. R. Hartman, V. K. Peterson, Y. Liu, S. S. Kaye, J. R. Long, Neutron Diffraction and Neutron Vibrational Spectroscopy Studies of Hydrogen Adsorption in the Prussian Blue Analogue  $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ , *Chem. Mater.*, 2006, 18, 3221.
- [38] J. T. Culp, C. Matranga, M. Smith, E. W. Bittner y B. Bockrath, Hydrogen Storage Properties of Metal Nitroprussides  $\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ , ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ), *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 8325.
- [39] S. Kaye, J. Long, The role of vacancies in the hydrogen storage properties of Prussian blue analogues, *Catal. Today* 2007, 120, 311.
- [40] M. Dinca y J.R. Long, High-Enthalpy Hydrogen Adsorption in Cation-Exchanged Variants of the Microporous Metal-Organic Framework  $\text{Mn}_3[(\text{Mn}_4\text{Cl})_3(\text{BTT})_8(\text{CH}_3\text{OH})_{10}]_2$ , *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 11172.
- [41] A. Rodríguez-Diéguez y E. Colacio,  $[\text{Zn}_n(\text{polyox})(\text{pmtz})_n]$ : the first polyoxalate-containing coordination polymer from an unforeseen chemical rearrangement of 5-pyrimidyl-tetrazole under hydrothermal conditions, *Chem. Commun.*, 2006, 4140.



- [42] G. Wong-Foy, A. Matzger, y O. Yaghi, Exceptional H<sub>2</sub> Saturation Uptake in Microporous Metal-Organic Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 3494.
- [43] J. Collins y H. Zhou, Hydrogen storage in metal-organic frameworks, *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 3154.
- [44] A. Züttel, P. Sudan, P. Mauron, y P. Wenger, Model for the hydrogen adsorption on carbon nanostructures, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 2004, 78, 941.
- [45] F. Sun, D. Collins, Y. Ke, J. Zou, y H. Zhou, Construction of Open Metal-Organic Frameworks Based on Predesigned Carboxylate Isomers: From Achiral to Chiral Nets, *Chem.-Eur. J.*, 2006, 12, 3768.
- [46] B. Panella, M. Hirscher, H. Pütter, y U. Müller, Hydrogen Adsorption in Metal-Organic Frameworks: Cu-MOFs and Zn-MOFs Compared, *Adv. Funct. Mater.*, 2006, 16, 520.
- [47] S. Han, H. Kim, J. Lee, H. Lee, J. Kang, S. Woo, A. Van Duin, y W. Goddard III, Nanopores of carbon nanotubes as practical hydrogen storage media, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87, 213113.
- [48] H. Frost y Q. Snurr, Design Requiriménys for Metal-Organic Frameworks as Hydrogen Storage Materials, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 18794.
- [49] J. Robell, E. Balloy, y M. Boudart, Surface Diffusion of Hydrogen on Carbon, *J. Phys. Chem.*, 1964, 68, 2748.
- [50] S. Srinivas y P. Rao, Direct Observation of Hydrogen Spillover on Carbon-Supported Platinum and its Influence on the Hydrogenation of Benzene. *J. Catal.*, 1994, 148, 470.
- [51] W. Conner y J. Falconer, Spillover in Heterogeneous Catalysis, *Chem. Rev.*, 1995, 95, 759.
- [52] F. Cotton, Z. Mester, y T. Webb, Dymolybdenum tetraacetate, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1974, 30, 2768.
- [53] J. Rowsell y O. Yaghi, Effects of Functionalization, Catenation and Variation of the Metal Oxide and Organic Linking Units on the Low-Pressure Hydrogen Adsorption Properties of Metal-Organic Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 1304.



- [54] F. Mulder, T. Dingemans, M. Wagemaker, y G. Keatley, Modelling of hydrogen adsorption in the metal organic framework MOF5, *Chem. Phys.*, 2005, 317, 113.
- [55] H. Chun, D. Dybtsev, H. Kim, y K. Kim, Synthesis, X-ray Crystal Structures, and Gas Sorption Properties of Pillared Square Grid Nets Based on Paddle-Wheel Motifs: Implications for Hydrogen Storage in Porous Materials, *Chem.-Eur. J.*, 2005, 11, 3521.
- [56] Z. Demko y K. Sharpless, Preparation of 5-Substituted 1H-Tetrazoles from Nitriles in Water, *J. Org. Chem.*, 2001, 66, 7945.
- [57] Mohamed H. Alkordi, Jacilynn A. Brant, Lukasz Wojtas, Victor Ch. Kravtsov, Amy J. Cairns, y Mohamed Eddaoud, Zeolite-like Metal-Organic Frameworks (ZMOFs) Based on the Directed Assembly of Finite Metal-Organic Cubes (MOCs). *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 17753.
- [58] Página web: <http://www.geosci.ipfw.edu/XRD/techniqueinformation.html> Accesible el 25 de Junio de 2011.
- [59] R. Lochan, R. Khaliullin, y M. Head-Gordon, Interaction of molecular hydrogen with open transition metal centers for enhanced binding in metal-organic frameworks; a computational study, *Inorg. Chem.*, 2008, 47, 4032.
- [60] Y. Bae, K. Mulfort, H. Frost, P. Ryan, S. Punnathanam, L. Broadbelt, J. Hupp, y R. Snurr, Separation of CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub> Using Mixed-Ligand Metal-Organic Frameworks, *Langmuir*, 2008, 24, 8592.
- [61] D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, y A. Linares-Solano, Usefulness of CO<sub>2</sub> adsorption at 273 K for the characterization of porous carbons, *Carbon*, 2004, 42, 1233.
- [62] T. Nguyen y S. Bhatia, Determination of Pore Accessibility in Disordered Nanoporous Materials, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 2212.
- [63] M. Dubinin, *Chemistry and Physics of Carbon*. New York: P.L. Walker, 1966, 2.
- [64] A. Gil y P. Grange, Application of the Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov equations in the characterization of microporous solids. Unité de Catalyse et Chimie des Matériaux Divisés, Université Catholique de Louvain, Place Croix du Sud, 2/17, 1348, Louvain-la-Neuve, Belgium 16 January 1996.

## NOMENCLATURA

---



## NOMENCLATURA GENERAL

BET	Brunauer, Emmett y Teller
DMF	Dimetilformamida $C_3H_7NO$
DOE	“Department of Energy (EEUU)”
DR	Modelo Dubinin Radushkevich
DRX	Difracción de Rayos X
EIA	“Energy Information Administration (EEUU)”
HCNS	Análisis elemental de Hidrógeno-Carbono-Nitrógeno-Azufre
HIT	Ligando orgánico: 1-Himidazol-4,5-Tetrazol
HMTA	Hexametenotetramina
ICP-AES	Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción
IGA	Analizador gravimétrico de adsorción (“Intelligent Gravimetric Analyser”)
IRMOF	MOF con estructura iso-reticular de zinc
IT	Imidazol-Tetrazol
ITMOF	MOF con HIT como ligando orgánico
ITMOF-1	ITMOF de referencia para la obtención de las nuevas condiciones de cristalización
ITMOF-n°_dXc	Nomenclatura para cada material: n°: número de ensayo; d: adición del catión en forma de disolución; X: catión adicionado; c: concentración molar del catión respecto al indio (reactivo limitante).
ITMOF-n°_dXcAc	Material lavado con acetonitrilo.
ITMOF-4	Nuevo material sintetizado puro y cristalino. El 4 indica el orden de las síntesis realizadas.
ITMOF-4_dCo1	Nuevo material al que se adiciona el catión metálico cobalto en forma de disolución. La concentración del cobalto respecto al indio es In:Co $\langle \rangle$ 1:1
ITMOF-4_dMg0,5	Nuevo material al que se adiciona el catión metálico magnesio en forma de disolución. La concentración del magnesio respecto al indio es In:Mg $\langle \rangle$ 1:0,5

**NOMENCLATURA GENERAL**

ITMOF-4_dPd0,1	Nuevo material al que se adiciona el catión metálico paladio en forma de disolución. La concentración del paladio respecto al indio es In:Pd $\langle \rangle$ 1:0,1
ITMOF-4_K2	Nuevo material al que se adiciona el catión orgánico potasio. La concentración del potasio respecto al indio es In:Mg $\langle \rangle$ 1:2
ITMOF-4_TEA4	Nuevo material al que se adiciona el catión orgánico TEA. La concentración del TEA respecto al indio es In:TEA $\langle \rangle$ 1:4
In	Indio
Me	Metal
MOC	Estructura cúbica metal-orgánica
MOF	Estructura híbrida metal-orgánica ordenada (“Metal Organic Framework”)
SEM	Microscopía electrónica de barrido (“Scanning Electron Microscopy”)
TEA	Trietiletilamonio
TGA/DTA	Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial
UMS	Unidades moleculares secundarias



## ANEXO I

---



## ANEXO I. FICHA TÉCNICA DEL HIDRÓGENO.

---

### HIDRÓGENO 067 A-1 (Empresa Air Liquide)

---

#### IDENTIFICACIÓN DE LA SUSTANCIA O PREPARADO Y DE LA SOCIEDAD O EMPRESA

---

Nombre comercial: HIDRÓGENO

---

Fórmula química: H<sub>2</sub>

---

#### IDENTIFICACIÓN DE LOS PELIGROS

---

Identificación de riesgos: Gas comprimido  
Extremadamente inflamable

---

#### MEDIDAS DE LUCHA CONTRA INCENDIOS

---

Tipo de inflamabilidad: Extremadamente inflamable

Riesgos específicos: Los ingredientes potencialmente combustibles pueden incendiarse, provocando la propagación del fuego e incrementando el riesgo de quemaduras/lesiones. El fuego puede iniciarse a cierta distancia de la fuga. La exposición al fuego puede causar la rotura o explosión de los recipientes.

---

#### MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO

---

Almacenamiento: Manténgase en un lugar seco, fresco y bien ventilado.  
Mantener el contenedor por debajo de 50 °C, en un lugar bien ventilado.  
Separar gases oxidantes o de otros materiales oxidantes durante el almacenamiento.

Manipulación: Asegúrese que el equipo está adecuadamente conectado a tierra.

Debe prevenirse la filtración de agua al interior del recipiente.

Purgar el aire del sistema antes de introducir el gas.

No permitir el retroceso hacia el interior del recipiente.

Utilizar solo equipo específicamente apropiado para este producto y para su presión y temperatura de suministro, en caso de duda contacte con su suministrador.

Mantener lejos de fuentes de ignición, incluyendo descarga estática.

Solicitar del suministrador las instrucciones de manipulación de los contenedores.

---

#### CONTROLES DE LA EXPOSICIÓN / PROTECCIÓN PERSONAL

---

Protección personal: Asegurar una ventilación adecuada

No fumar cuando se manipule el producto.

-Protección de las vías respiratorias: En caso de ventilación insuficiente, úsese equipo respiratorio adecuado.

- Protección de las manos: Usen guantes.

-Protección para la piel: No se precisa una protección especial cuando se mantiene la ventilación adecuada.

- Protección para los ojos: Gafas químicas o pantalla de mano con gafas de seguridad



---

**HIDRÓGENO 067 A-1 (Empresa Air Liquide)**

---

**PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS**

---

Estado físico a 20 °C:	Gas comprimido.
Color:	Inoloro.
Olor:	Ninguno.
Masa molecular:	2
Punto de fusión [°C]:	-259
Punto de ebullición [°C]:	-253
Temperatura crítica [°C]:	-240
Presión de vapor, 20 °C:	Inaplicable
Densidad relativa del gas (aire=1):	0,07
Densidad relativa del líquido (agua=1):	0,07 (Cond. Normales T <sup>a</sup> :15 °C; 1 atm)
Solubilidad en agua [mg/l]:	1,6
Rango de inflamabilidad [% de volumen]:	4 a 75 en aire
T <sup>a</sup> de auto-inflamación [°C]:	560
Otros datos:	Se quema con una llama invisible e incolora.

---

**ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD**

---

Estabilidad y reactividad:	Puede formar mezclas explosivas con el aire. Puede reaccionar violentamente con materias oxidantes.
Productos de descomposición peligrosos:	No conocido.
Materiales a evitar:	Manténgalo lejos de las fuentes de ignición. Agentes oxidantes.
Condiciones a evitar:	Chispas. Fuego no controlado. Fuentes de calor. Protéjase de fuentes de ignición. No fumar. Tome precauciones especiales para evitar las cargas de electricidad estática.

---

## ANEXO II

---



## ANEXO II. FICHA TÉCNICA DEL DIÓXIDO DE CARBONO.

---

### DIÓXIDO DE CARBONO (Empresa Air Liquide)

---

#### IDENTIFICACIÓN DE LA SUSTANCIA O PREPARADO Y DE LA SOCIEDAD O EMPRESA

---

Nombre comercial: DIÓXIDO DE CARBONO / ANHÍDRIDO CARBÓNICO

---

Fórmula química: CO<sub>2</sub>

---

#### IDENTIFICACIÓN DE LOS PELIGROS

---

Identificación de riesgos: Gas licuado  
Gas Asfixiante

---

#### MEDIDAS DE LUCHA CONTRA INCENDIOS

Tipo de inflamabilidad: No inflamable

Riesgos específicos: La exposición al fuego de los recipientes, puede causar la rotura o explosión de los mismos.

---

#### MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO

---

Almacenamiento: Manténgase en un lugar seco, fresco y bien ventilado.

Mantener el contenedor por debajo de 50 °C, en un lugar bien ventilado.

Los envases deben permanecer de pie y sujetos.

Manipulación: Para la utilización abrir la válvula lentamente.

Para el traslado de los recipientes deben utilizarse carros manuales apropiados.

Referirse a las instrucciones del proveedor para manipulación de los envases

---

#### CONTROLES DE LA EXPOSICIÓN / PROTECCIÓN PERSONAL

---

Protección personal: Llevar equipo de protección adecuado para las manos, cuerpo y cabeza. Al manipular cilindros emplear calzado de seguridad

-Protección de las vías respiratorias: En espacios confinados o sitios de ventilación deficiente, utilizar equipo de respiración autónoma.

Protección de las manos: Guantes para la manipulación de envases.

-Protección para la piel: En caso de trabajar con el gas licuado emplear guantes aptos para bajas temperaturas.

- Protección para los ojos: Se recomienda la utilización de lentes de seguridad.

---



---

**DIÓXIDO DE CARBONO (Empresa Air Liquide)**

---

**PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS**

---

Estado físico a 20 °C:	Gas.
Color:	Inoloro.
Olor:	Inodoro.
Masa molecular:	44,01
Punto de fusión [°C]:	-56,6
Punto de ebullición [°C]:	-78,5
Temperatura crítica [°C]:	30
Presión de vapor, 20 °C:	57,3
Densidad relativa del gas (aire=1):	1,52
Densidad relativa del líquido (agua=1):	0,82
Solubilidad en agua [mg/l]:	2000
Rango de inflamabilidad [% de volumen]:	No Inflamable.
Otros datos:	Por ser una sustancia más densa que el aire tenderá a acumularse en espacios confinados, particularmente a niveles bajos (suelo).

---

**ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD**

---

Estabilidad y reactividad:	Estable en condiciones normales.
Productos de descomposición peligrosos:	El dióxido de carbono podrá descomponerse en monóxido de carbono y oxígeno si se lo eleva por encima de los 1648 °C.
Materiales a evitar:	El dióxido de carbono se tornará explosivo si se lo mezcla con aluminio pulverizado, berilio, aleaciones de cérió, cromo, aleaciones de aluminio – magnesio, manganeso, titanio y circonio. En presencia de humedad, el dióxido de carbono se inflamará con oxido de cesio. El dióxido de carbono podrá reaccionar con materiales alcalinos para formar carbonatos y bicarbonatos.
Condiciones a evitar:	Evitar exponer los recipientes que contengan dióxido de carbono a altas temperaturas

---