



Efecto del método de síntesis y activación de la MOF HKUST-1 en el almacenamiento de hidrógeno

Castañeda Ramírez Aldo Arturo*, Rojas García Elizabeth , Maubert Franco Ana Marisela

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química de Materiales. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: ing.carauam@gmail.com

Recibido:

26/Mayo/2016

Aceptado:

12/Julio/2016

Palabras clave

HKUST-1, MOF, hidrógeno

Keywords

HKUST-1, MOF, hydrogen

RESUMEN

En este trabajo se realizó la optimización del método de síntesis y activación del MOF HKUST-1 usando cuatro métodos de síntesis y cuatro métodos de activación y su efecto en el almacenamiento de hidrógeno. Se caracterizaron los materiales por diferentes técnicas como DRX, fisisorción de nitrógeno a -196.15°C , y espectroscopias FTIR y Raman. Se observó que los materiales sintetizados por el método "T85" y "Carb" activados con etanol-agua y acetona respectivamente, son los que mostraron las mayores capacidades de adsorción, siendo la muestra Carb-Acet superior a las reportadas en la literatura.

ABSTRACT

In this work is performed the optimization of HKUST-1 using four synthesis and four activation methods and its effect in the hydrogen storage at -196.15°C . All materials were characterized using XRD, nitrogen physisorption at -196.15°C , FTIR and Raman spectroscopy. The materials synthesized by T85 and Carb methods and activated with ethanol-water and acetone showed the higher hydrogen adsorption capacities. Hydrogen storage capacity for Carb-acet is higher than reported in the literature.



Introducción

Actualmente, estamos viviendo problemas muy graves de contaminación ambiental como lo son: cambios climáticos por el calentamiento global, problemas en la salud pública, acidificación de los océanos, presencia de lluvia ácida, pérdida de la biodiversidad, etc. En todos estos problemas está como principal causa el empleo de combustibles fósiles, los cuales generan grandes emisiones de gases contaminantes de efecto invernadero (CO_x, NO_x, SO_x, etc.) (Future, 2009).

El hidrógeno como suministro de energía, resulta una alternativa muy tentadora, ya que es un combustible limpio que al quemarlo no emite gases de tipo invernadero, y además es sostenible porque es posible su obtención por vías renovables y limpias (Kothari et al. 2010)

El uso de este gas como fuente de energía presenta enormes ventajas si lo comparamos con otros combustibles como la gasolina. La energía por unidad de masa aportada por el hidrógeno es muy superior a la de los otros combustibles (30% comparado con la gasolina); además, y lo más importante es que presenta cero emisiones de carbono ya que su combustión solo produce vapor de agua como sub producto. De tal modo que el hidrógeno puede ser utilizado directamente en motores de combustión interna o indirectamente para suministrar electricidad.

Las MOF's (del inglés, Metal-Organic Frameworks) son materiales de estructura híbrida inorgánica-orgánica constituidas por dos unidades básicas de construcción: un ion metálico o un grupo de iones y una molécula orgánica (llamada enlazador o ligando) que está coordinada con el clúster metálico. Los ligandos orgánicos actúan como "amortiguadores" o puentes para los centros metálicos considerados como unidades secundarias de construcción (SBU's por sus siglas en inglés), que a su vez actúan como "articulaciones" en la arquitectura de la MOF resultante (Batten et al. 2013; Khan y Jhung, 2015)

Las MOF's son materiales con una gama muy extensa de aplicaciones, esto debido a que presentan propiedades muy interesantes, tales como: gran estabilidad térmica, que sin problemas superan los 250°C; la fuerte unión metal-oxígeno les confiere solidez excepcional a la estructura y capacidad de inter-crecimiento; las MOF's son capaces de crecer dentro de otras estructuras porosas o albergarlas en sus cavidades porosas, lo que le proporciona versatilidad estructural y de síntesis, ésta es en gran medida debida a la enorme variedad de metales y ligandos con los que se pueden crear estas

estructuras con posibilidad de diseño del tamaño de poro, superficies específicas extraordinarias que van más allá de los 7000 m²/g y flexibilidad de la estructura. Algunos de estos materiales tienen la capacidad de expandir y retraer sus poros de modo reversible por la interacción con una molécula huésped y conservar una porosidad permanente, llegando a tener así más del 90% de su volumen como poros, resultando en estructuras cristalinas de baja densidad (Vállega, 2012).

Entre las muchas aplicaciones que se le pueden encomendar a las MOF's están: el uso como catalizadores por sus sitios metálicos expuestos; la separación selectiva de gases (captura de CO₂ en el aire o flujos de metano) por sus tamaños de poro sintonizables; aplicación en electrolitos de baterías combustibles por sus propiedades electroquímicas; suministro y transporte de fármacos (posible debido a la capacidad de almacenamiento de sustancias en los mesoporos manipulables y biocompatibilidad con la parte metal-orgánica) (Langmi et al., 2014). Dentro de estas importantes aplicaciones tiene lugar la de almacenamiento de energía (CH₄, H₂).

Las MOF's microporosas resultan candidatas importantes para almacenar hidrógeno, pues la interacción de los poros menores a 2 nm y mayores al diámetro cinético de la molécula de hidrógeno (0.28 nm) logran obtener adsorciones superiores al 19% en peso a -196.15°C y alta presión, con áreas específicas mayores a 5900 m²/g (Langmuir) (Saha et al. 2008). La ventaja que tienen estos materiales contra los hidruros metálicos para esta aplicación es que las MOF's son capaces de fisisorber hidrógeno, por tanto, presentan una rápida adsorción y completa desorción, a diferencia de los materiales que quimisorben hidrógeno (hidruros), los cuales, aunque presentan una mayor capacidad de adsorción, su desorción no es completamente reversible como en el caso de la fisisorción.

Una MOF muy importante por estas características es el HKUST-1, el cual ha sido llamado con varios nombres diferentes, tales como; MOF-199, Cu-BTC y Basolite C300 (comercial). Este material de cristales cúbicos de tonalidad azul fue reportado por primera vez en 1999 por Williams y su equipo de colaboración (Chui et al. 1999) (Figura 1). Como es posible observar, esta MOF tiene esquinas compuestas de un clúster metálico, las cuales forman unidades de construcción secundaria (SBU) de tipo rueda de paleta cuadrada plana (Bhunia et al. 2013) la cual a su vez se conecta con ligandos de bencentricarboxilato que actúan como bloques de construcción trigonal planos. La estructura cristalina

tridimensional de la celda unitaria se compone de grandes cavidades centrales de diámetros de alrededor de 0.9 nm, rodeadas de pequeños poros de 0.5 nm de diámetro, estos canales secundarios están conectados con la estructura central a través de una ventana triangular de 0.35 nm de diámetro (Yang et al. 2013), la cual cristaliza en el grupo espacial cúbico $Fm\bar{3}m$ (Hendon y Walsh, 2015), formando una estructura cúbica tipo sodalita con parámetro de red $a = 26.303 \text{ \AA}$. (Yakovenko et al. 2013).

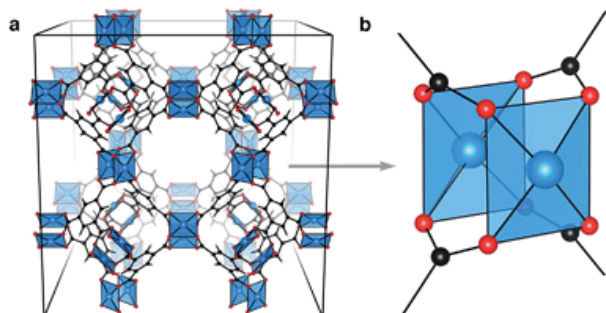


Figura 1. (a) celda unitaria y (b) SBU de la HKUS-1 (Cu-azul; C-negro; O-rojo; H-omitido para simplicidad) (Hendon y Walsh, 2015).

La manera más habitual de sintetizar estos materiales es por la vía solvotermal, mezclando como precursores una sal metálica ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) y el ligando orgánico (H_3BTC) en una mezcla de disolventes con relación 1:1:1 de N-N Dimetilformamida, etanol y agua, ya sea a temperaturas de alrededor de 85°C y presión ambiente (Rojas et al. 2014), a 250°C y presiones autógenas (Basile y Iulianelli, 2014) y temperatura y presión ambiente (Yunyang et al. 2009). También se pueden sintetizar por otras vías como: sonoquímica, mecanoquímica, electroquímica, asistida por microondas, etc. (Khan, 2015; Mcwhorter et al. 2011)

Posterior a la síntesis, los cristales deben ser activados en un disolvente de bajo punto de ebullición, el cual sea capaz de intercambiarse con el disolvente de síntesis; posteriormente, el disolvente es evacuado, ya sea por vacío o incrementando la temperatura para generar un material poroso. Antes de la evacuación, las moléculas de disolvente, generalmente agua, llenan las posiciones de coordinación axial de las unidades de rueda de paleta donde está el Cu^{2+} . Debido a que existen moléculas de agua en la esfera de coordinación del ion de cobre, se tiene la posibilidad de eliminarlas del material y así obtener una vacante (Lin et al. 2012) donde puedan interactuar con otras moléculas o grupos funcionales de interés (por ejemplo, grupos carboxilato). Una vez evacuadas las moléculas que formaban parte de la esfera coordinada del clúster metálico, éste se vuelve

sensible hacia la re-coordinación, de tal forma que la descomposición irreversible puede ocurrir por exposición al aire/humedad (Figura 2) (Prestipino et al. 2006). Por lo anterior las propiedades texturales finales de la MOF dependerán en mayor medida del método de activación.

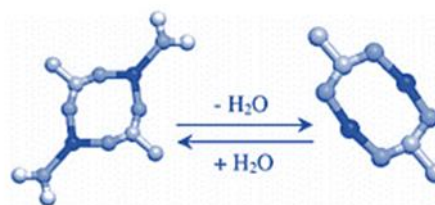


Figura 2. Cambio de forma del clúster metálico con la coordinación-descoordinación de la molécula de agua (Bordiga, 2007).

En la tabla 1 se reportan algunos de los trabajos de investigación experimental para el HKUST-1, los valores de sus propiedades texturales, así como la adsorción de hidrógeno. En esa tabla es posible observar el esfuerzo que se ha hecho para obtener una MOF con elevadas capacidades de adsorción de hidrógeno que se acerque a cumplir los requerimientos del departamento de energía de los Estados Unidos (DOE por sus siglas en inglés), para materiales sólidos, la cual debe de ser superior al 5.5 % en peso (meta fijada para el 2017) (Administración de Información de Energía de los Estados Unidos, 2016).

Tabla 1. Valores reportados para la HKUST-1 a 77 K y 1 bar.

Área BET (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Adsorción de H_2 (% en peso)	Calor isostérico (kJ/mol)	Ref.
1239	0.62	2.18	6.1	(Krawiec et al, 2016)
1444	1.28	2.02	-	(Du et al, 2011)
1507	0.75	2.48	6.8	(Rosell et al, 2006)
1732	-	2.44	-	(Loera et al, 2013)
1296	0.69	2.28	-	(Krawiec et a, 2006)

Metodología

La MOF HKUST-1 se sintetizó utilizando cuatro métodos de síntesis y cuatro métodos de activación.

Síntesis solvotermal a 85°C (T85)

Se pesaron cantidades exactas de la sal metálica precursora (7.1022 g de nitrato de cobre tri-hidratado) y 3.52 g de ácido trimésico), los cuales fueron adicionados en 60 mL de dimetilformamida (DMF) hasta disolverlos completamente mediante agitación. Posteriormente, a la mezcla le fueron incorporados 60 mL de etanol, para a continuación ser sometida a sonicación por 5 min. Después fueron agregados 60 mL de agua, y nuevamente sometidos a sonicación por 30 minutos más. La disolución obtenida fue colocada en baño de arena a 85°C por 24 h. Finalmente el material fue activado (Rojas et al. 2014).

Síntesis solvotermal a temperatura ambiente (TA)

Este método de síntesis está basado en los trabajos de Tranchemontagne y su equipo de trabajo con algunas modificaciones. Se emplearon las mismas cantidades, la misma secuencia de incorporación de los reactivos y las mismas fases de agitación que en el método T85, excepto que no se empleó baño de calentamiento. La disolución obtenida fue colocada en baño de arena durante 24 h a temperatura y presión ambiente, para posteriormente activar el material (Tranchemontagne et al. 2008).

Síntesis a temperatura ambiente con ácido trimésico activado utilizando carbonato de sodio (Carb)

En este método de síntesis se empleó la técnica de activación del ácido trimésico propuesta por Loera y sus colaboradores con algunas modificaciones. Se mezclaron las cantidades ya descritas de nitrato de cobre, ácido trimésico, DMF y etanol respetando la sucesión de pasos del método T85. Antes de agregar el agua se preparó una solución de ácido trimésico triplemente activado, que consistió en 0.5 g de ácido trimésico y 0.757 g de bicarbonato de sodio y 60 mL de agua destilada. Esta solución fue adicionada gota a gota a la mezcla anterior (Loera et al., 2013), se empleó el método de ultrasonido descrito en el método T85 y esta solución se dejó en agitación por 24 horas, para posteriormente activar el material (Rojas et al., 2014).

Síntesis solvotermal a 85°C sustituyendo el nitrato de cobre por acetato de cobre (Acet)

En este método de síntesis está basado en el reportado anteriormente por Du y sus colaboradores (Du et al. 2011) con algunas modificaciones. Se utilizaron 8.2893 g de acetato cúprico y 3.5362 g de ácido trimésico, disueltos en DMF. A la disolución obtenida se le adicionaron 60 mL de etanol y fue sonicada por 5 min. Después fueron adicionados 60 mL de agua, y nuevamente sometidos a sonicación por 30 min. La disolución obtenida fue colocada en baño de arena a 85°C por 24 h. Finalmente el material fue activado (Rojas et al., 2014).

Activación de los materiales

Cada uno de los materiales obtenidos de los cuatro métodos de síntesis fueron divididos en cuatro partes iguales. Cada parte fue colocada en un matraz de 125 mL con 20 mL de un solvente diferente para cada uno (diclorometano (Cl_2CH_2), acetona (acet), metanol (met) y etanol-agua al 36% (EtOH)). Cada matraz fue sellado con parafilm y dejado en reposo a temperatura y presión ambiente durante 24, 12 y 6 horas después de cada filtrado y remplazado con disolvente fresco. Después de haber realizado los tres lavados del material, éste fue sometido a secado en una estufa a 100°C por 24 h. Finalmente, el material seco fue almacenado en un recipiente pequeño de plástico con tapa y guardado en un desecador para su posterior caracterización y evaluación (Rojas et al. 2014).

Identificación de los materiales

Los materiales se etiquetaron con las abreviaturas de su método de síntesis seguida del método de activación, en la Tabla 2 se muestra la matriz experimental.

Tabla 2. Nomenclatura de las muestras de la experimentación.

T85- Cl_2CH_2	TA- Cl_2CH_2	Carb- Cl_2CH_2	Acet- Cl_2CH_2
T85-Acet	TA-Acet	Carb-Acet	Acet-Acet
T85-met	TA-Met	Carb-Met	Acet-Met
T85-EtOH	TA-EtOH	Carb-EtOH	Acet-EtOH

Caracterización y evaluación

Las técnicas de caracterización que se utilizaron en este trabajo fueron; Difracción de Rayos-X (DRX), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), adsorción de nitrógeno a -273.15°C y espectroscopia Raman.

Los análisis de difracción de rayos-X fueron realizados en un equipo Philips X'Pert con fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) en el rango de 5 a 50° de 2θ . La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier fue realizada en un Thermo Nicolet Magna-IR 750, por el método de pastilla utilizando cantidades controladas de KBr. La espectroscopia Raman fue realizada en un equipo Renishaw InVia utilizando como línea de excitación un láser verde ($\lambda = 532 \text{ nm}$). Las propiedades texturales de los materiales fueron determinadas en un equipo BELSORP-Max (BEL JAPAN Inc.) mediante la fisisorción de N_2 a -273.15°C . Las áreas específicas se determinaron usando el método BET y la distribución del tamaño de los poros a partir de la rama de desorción por el método DBJH. La adsorción de H_2 se realizó en el equipo BELSORP-MAX a 77 K y presión baja. Previamente los materiales fueron pre-tratados a 150°C por 24 horas.

Resultados y discusión

Difracción de Rayos-X

En la Figura 3 se observan los patrones de difracción de rayos-X para todos los materiales sintetizados. El pico característico principal de este material se encuentra alrededor de $2\theta=12^\circ$, el cual corresponde al plano (222), los dos siguientes en intensidad se localizan alrededor de $2\theta= 3$ y 9° , los cuales corresponden a los planos (200) y (220) respectivamente. Otros picos menos importantes se observan alrededor de $2\theta=13, 15, 18$ y 19° que corresponden a los planos (400), (331), (333) y (440), respectivamente (Kuen et al., 2012).

En los difractogramas se puede observar como todos los materiales sintetizados por el método T85 (Ver Fig. 3 a) presenta los picos característicos de la MOF HKUST-1 reportados en la literatura, por lo tanto, se confirma que se ha obtenido la HKUST-1 (tamaño promedio de cristal 36 nm obtenido con la ecuación de Scherrer). Por otra parte, en el método de síntesis TA también se observan los picos característicos de la HKUST-1; sin embargo, los materiales presentan en promedio un tamaño de cristal más pequeño (24 nm), tras el análisis de la anchura a la altura media del pico característico que corresponde al plano (222). Los patrones de difracción (Figura 3c) que corresponden a los materiales Carb-Acet y Carb-Met son muy similares a los reportados en la literatura (tamaño promedio de cristal 28 nm).

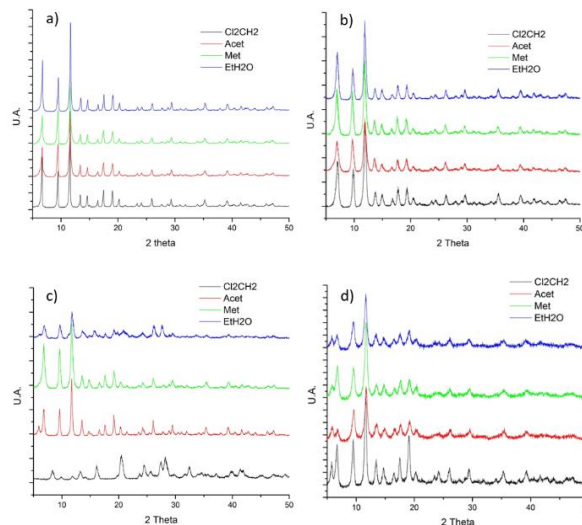


Figura 3. Patrones de difracción de rayos-X de la MOF HKUST 1; a) síntesis T85, b) síntesis TA, c) Síntesis Carb y d) síntesis Acet.

Sin embargo, en los Carb- Cl_2CH_2 y Carb-EtHO se muestra un colapso de la estructura debido a la ausencia de picos característicos del HKUST-1. Esto nos lleva concluir que el método de activación modifica la estructura del material, lo cual se puede deber a la descoordinación del ligando orgánico por interacción con la humedad del ambiente.

Las diferencias en el tamaño de cristal de los materiales están directamente relacionadas con el método de síntesis y la entalpía de formación, por ello el material con calentamiento a 85°C (T85) presenta picos más definidos e intensos y por ende un tamaño de cristal más grande que el material sintetizado a temperatura ambiente (TA), en el caso de los Carb la previa activación del ácido trimésico con carbonato de sodio reduce la barrera energética favoreciendo el proceso. Esto se ve reflejado de cierta manera con los rendimientos obtenidos para estos métodos de síntesis; 85% , 12% y 33% para los métodos T85, TA y Carb respectivamente.

Espectroscopia infrarroja

En el HKUST-1 las bandas presentes entre $1508-1623 \text{ cm}^{-1}$ se asocian a vibraciones asimétricas de estiramiento de los grupos carboxilato del BTC y las presentes entre 1384 y 1405 cm^{-1} son del tipo estiramiento simétrico de los mismos grupos. Mientras que la interacción del cobre con los grupos carboxilato se encuentran en 938 cm^{-1} (Figura 4) (Ling et al. 2013).

Los espectros FTIR para los métodos de síntesis de T85 y TA (Ver Figuras 4 a y b) presentan todas las bandas características de vibración de los grupos funcionales que corresponden a la HKUST-1 según lo reportado en la literatura (Ling et al. 2013).

Los otros dos métodos de síntesis también presentan las bandas características, aunque un poco distorsionadas. Por otra parte, el Carb-Cl₂CH₂ y el Carb-EtOH (Figura 4c) presentan espectros distintos a los característicos de la HKUST-1, estando muy de acuerdo con los resultados obtenidos de los análisis de difracción de rayos-X, donde estos dos mismos materiales parecen haber sido modificados estructuralmente por los ciclos de lavado con el disolvente.

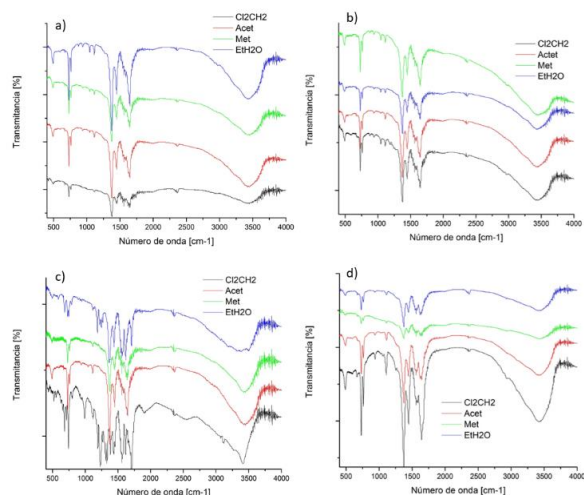


Figura 4. Espectros de infrarrojo por transformada de Fourier para las HKUST-1 a) síntesis T85, b) síntesis TA, c) síntesis Carb y d) síntesis Acet.

Spectroscopia Raman

Los espectros Raman de los materiales muestran en todos los casos, bandas que concuerdan coherentemente a lo que se ha reportado en la literatura para el HKUST-1 (Prestipino et al., 2006). El espectro Raman presenta dos zonas importantes, la zona asociada a vibraciones del ligando orgánico de la MOF y comprendida entre 1800- 730 cm⁻¹ y la segunda con desplazamiento Raman menores a 600 cm⁻¹ donde se tienen vibraciones que corresponden a la presencia de Cu(II). Más específicamente, entre 1612 y 1003 cm⁻¹ se encuentran las vibraciones correspondientes a la presencia de grupos ν(C=C) de los anillos del benceno, las bandas en 826 y 742 cm⁻¹ son características de vibraciones tipo “stretching” y flexión de los enlaces C-H, respectivamente. Las bandas situadas en 1461 y 1546

cm⁻¹ están relacionadas con la presencia de vibraciones simétricas y asimétricas de los grupos C-O₂, respectivamente.

En general la simetría en las señales de los espectros es mayor en los materiales sintetizados por el método T85, esto nos indica que este método de síntesis es apropiado para tener materiales más ordenados y con menor cantidad de defectos.

De manera análoga al patrón de difracción de rayos-X y a las espectroscopias de infrarrojo, los espectros Raman nos entregan evidencia de que los materiales Carb-Cl₂CH₂ y el Carb-EtOH (Figura 5c) no poseen las bandas características de la HKUST-1 y por ello se puede concluir una vez más que las estructuras colapsaron con la activación por intercambio de solvente.

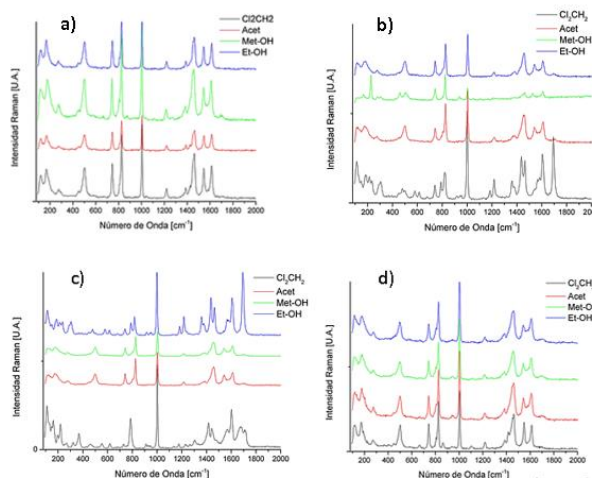


Figura 5. Espectroscopias Raman de la HKUST-1 a) síntesis T85, b) síntesis TA, c) síntesis Carb y d) síntesis Acet.

Adsorción-desorción de nitrógeno

Las isotermas de fisisorción de nitrógeno son de Tipo I de acuerdo a la IUPAC, revelando la naturaleza microporosa de los materiales, en la mayoría de los casos el diámetro de poro está por debajo de 0.7 nm, por lo tanto, estos materiales se pueden sub-clasificar como materiales super-microporosos (Thommes et al., 2015). En general estos materiales poseen un lazo de histéresis del tipo H4, con poros semicilíndricos con poca condensación capilar. Para el Carb-Cl₂CH₂ y el Carb-EtOH (Figura 6c) se confirma la hipótesis de que existe un colapso en la estructura debido a la casi nula adsorción que presentan éstos y por lo tanto menor área específica. Por otro lado, las isotermas de las muestras sintetizadas por el método “Acetat” (Figura 6d) presentan histéresis muy pronunciadas, lo cual sugiere

la presencia de poros pequeños de amplio volumen con gran cantidad de condensación capilar. Los materiales que presentaron las áreas específicas mayores son T85-EtOH, TA-EtOH y el Carb-Acet los cuales por lo tanto podrían ser buenos candidatos para la adsorción de H₂.

Tabla 3. Propiedades texturales y capacidad de adsorción de hidrógeno de los mejores materiales de HKUST-1.

Material	Adsorción H ₂ (% peso)	Área Lang. (m ² /g)	Área BET (m ² /g)	Diám. poro (nm)	Vol. Poro (cm ³ /g)
Carb-Acet	3.10	2128	1481	0.67	0.177
T85-EtOH	2.68	1960	1410	0.64	0.070
TA-et-HO	2.44	1778	1280	0.61	0.077
TA-CH ₂ Cl ₂	2.42	1684	1210	0.67	0.061
Carb-Met	2.26	1515	1102	0.59	0.064

Adsorción-desorción de hidrógeno

En la evaluación de adsorción/desorción de hidrógeno se observa que las muestras T85-EtOH y Carb-Acet presentan los mejores resultados de adsorción para este gas, siendo la Carb-Acet mejor que lo reportado en la literatura. La tabla 3, muestra las propiedades de las muestras con los mejores resultados de las HKUST-1. Se observa que su capacidad de adsorción es dependiente del área específica. A mayor área BET mayor capacidad de adsorción. La rama de desorción de hidrógeno en todas las muestras sigue el mismo camino que su rama de adsorción lo que indicaría que el proceso está gobernado por la fisisorción.

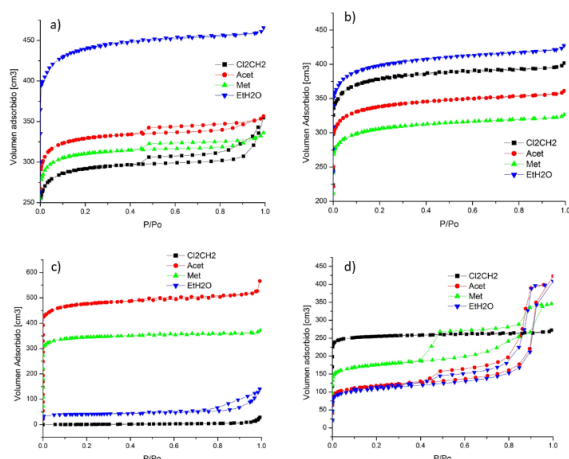


Figura 6. Isothermas de Adsorción de nitrógeno para las HKUST-1 a) síntesis T85, b) síntesis TA, c) síntesis Carb y d) síntesis Acet.

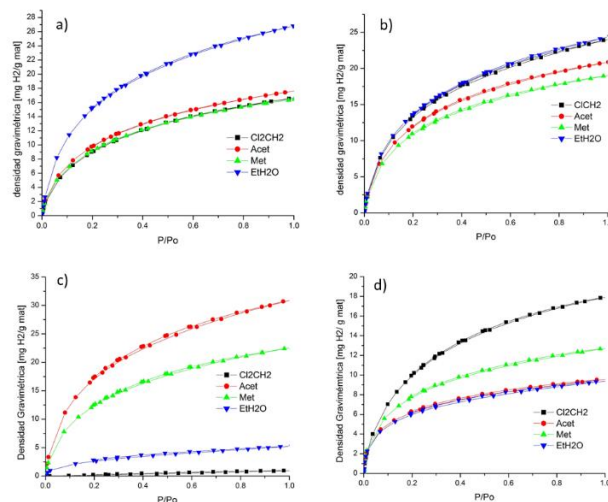


Figura 7. Isothermas de adsorción de hidrógeno para las HKUST-1 a) síntesis T85, b) síntesis TA, c) síntesis Carb y d) síntesis Acet.

Conclusiones

Los métodos de síntesis “TA” y “T85” mostraron ser los más estables después de la activación, dado que éstos no colapsaron cuando se intercambiaba el solvente de síntesis (DMF). Por otro lado, a pesar de que dos de las muestras sintetizadas por el método “Carb” colapsaron con dos de los solventes de intercambio (EtHO y Cl₂CH₂) durante su activación, mostraron muy buenos resultados en la adsorción de hidrógeno, ya que conservaron su estructura cristalina y mostraron elevadas áreas específicas.

Debido a que se obtuvieron materiales cristalinos HKUST-1 con todos los métodos de síntesis, se puede concluir que el colapso de las estructuras se debe únicamente al método de activación. De acuerdo a la literatura una vez evacuadas las moléculas de agua, éstas se pudieron haber re-coordinado causando un colapso en la estructura por la sustitución de los grupos carboxilato pertenecientes al ligando orgánico, por lo tanto, es de suma importancia evitar la humedad después de la activación del material.

Esto nos lleva a concluir que el método de síntesis “Carb” es óptimo para desplazar las moléculas de agua ocluidas en los centros metálicos de la MOF mediante el intercambio de solvente y esto se puede ver reflejado en el volumen de poro que éste posee superior al resto de los materiales obtenidos (0.177 cm³/g para el Carb-Acet), pero las condiciones de activación deben de ser controladas para evitar un colapso en la estructura.



Se llega a la conclusión que el mejor método de síntesis y activación es el Carb-Acet, puesto que presenta el mejor resultado de adsorción (3.1% en peso), además la síntesis de este material se lleva a condiciones normales de presión y temperatura, por lo tanto, es más rentable energéticamente.

Además del material Carb-acet en este trabajo se logró obtener otro material (T85-EtOH) con una capacidad de adsorción de H₂ superior a lo reportado hasta el momento para el HKUST-1. El T85 -EtOH presentó ventajas importantes como un grado más elevado de ordenamiento y muy buen rendimiento en la síntesis (85%).

Agradecimientos

A las asesoras Elizabeth Rojas García y Ana Marisela Maubert Franco por su dedicación, apoyo y atención. Y al CONACYT por la Beca otorgada para la investigación.

Referencias

Administración de Información de Energía de los Estados Unidos. (19 de mayo de 2016). Obtenido de Energy Information Administration: <http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/index.html>

Basile A. y Iulianelli A. (2014). *Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution*. Cambridge, EE UU: *Woodehead Publishing*.

Batten S.R., Champness N.R., Chen X.M., Garcia J., Kitagawa S., Öhrström L., O'Keeffe M., Paik Suh M. y Reedijk J. (2013). Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers. *Pure Appl. Chem*, 85: 1715-1724.

Bhunia M.K., Hughes J.T., Fettingner J.C. y Navrotsky A., (2013). Thermochemistry of Paddle Wheel MOFs: Cu-HKUST-1 and Zn-HKUST-1, *Langmuir*, 29, 8140-8145

Bordiga S., Regli L., Bonino F., Groppo E., Lamberti C., Xiao B., Wheatley P.S., Morris R.E. y Zecchin A., Bordiga S., Regli L., Bonino F., Groppo E., Lamberti C., Xiao B., Wheatley P.S., Morris R.E. y Zecchin A. (2007). Adsorption properties of HKUST-1 toward hydrogen and other small molecules monitored by IR, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9: 2676-2685.

Chui S. S., Lo S. M., Charmant J. P., Orpen G. y Williams I. D. (1999). A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n, *Science*, 283:1148-1150.

Du H., Bai Junfeng., Zou C., Xin Z. y Hu J. (2011). A Hierarchical Supra-nanostructure of HKUST-1 Featuring Enhanced H₂ Adsorption Enthalpy and Higher Mesoporosity, *Cryst. Eng. Comm.*, 13: 3314-3316.

Energy, F.C. (2009). Conserve energy future. Obtenido de What is Energy? <http://www.conserve-energy-future.com/>

Haiqiang Du., Junfeng Bai, Congyu Zuo, Zhifeng Xin, Jinbo Hu (2011). A hierarchical supra-nanostructure of HKUST-1 featuring enhanced H₂ adsorption enthalpy and higher mesoporosity, *Chem. Sci.*, 13: 269-279.

Hendon C. H. y Walsh A., (2015) Chemical principles underpinning the performance of the metal-organic framework HKUST-1, *Chem. Sci.*, 6: 3674-3683.

Khan N.A. y Jhung S.H. (2015). Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction. *Coordination Chemistry Reviews*, 285: 11-23.

Kothari R., Pathak A. y Tyagi V.T., (2010). Waste-to-energy: A way from renewable energy sources to sustainable development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14: 3164.

Krawiec P., Kramer M., Sabo M., Kunschke R., Fröde H. y Kaskel S., (2006). Improved hydrogen storage in the metal-organic framework Cu₃(BTC)₂. *Advanced Engineering Materials*, 8: 293.

Langmi H.W., Ren J., Northa B., Mathe M. y Bessarabov D., (2014). Hydrogen storage in metal-organic frameworks: A Review. *Advances in Electrochemical Materials Science and Manufacturing*, 121: 368.

Li Y. y Yang R.T. (2008). Hydrogen storage in metal-organic and covalent-organic frameworks by spillover. *Materials, Interfaces, and Electrochemical Phenomena*, 54: 269-279.

Lin K. S., Adhikari A. K., Ku C.N., Chiang C.L. y Kuo H., (2012). Synthesis and characterization of porous HKUST-1 metal organic frameworks for hydrogen storage. *International journal of hydrogen energy*, 13865-13871.

Ling Li, Xiao Lan Liu, Hong Yun Geng, Bin Hu, Gong Wu Song y Zu Shun Xuc (2013). A MOF/graphite oxide hybrid (MOF: HKUST-1) material for the adsorption of methylene blue from aqueous solution. *J. Mater. Chem. A.*, 1: 10292.



Loera-Serna S., Lopez Nuñez L, Flores J., López Simeon R. y Beltrán H.I., (2013). An alkaline one-pot metathesis reaction to give a [Cu₃(BTC)₂] MOF at r.t., with free Cu coordination sites. *RSC Advances*, 3: 10962–10972.

Mcwhorter S., Read C., Ordaz G. y Stetson N., (2011). Materials-based hydrogen storage: Attributes for near-term, early market PEM fuel cells. *Current Opinion in Solid and Materials Science*, 15: 29.

Prestipino C., Regli L., Vitillo J. G., Bonino F., Damin A., Lamberti C., Zecchina A., Solari P.L., Kongshaug K.O., y Bordiga S. (2006). Local structure of framework Cu(II) in HKUST-1 metallorganic framework: Spectroscopic Characterization upon Activat. *Chem. Mater.*, 18:1337-1346.

Rojas García E., López Medina R., May Lozano M., Hernández Pérez I., Valero M.J. y Maubert Franco A.M (2014). Adsorption of azo-dye orange II from aqueous solutions using a metal-organic framework material: iron- benzenetricarboxylate. *Materials*, 7: 8037-8057.

Rowsell L. C. y Yaghi O. M. (2006). 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.*, 128: 1304-1315.

Saha D., Wei Z. y Deng S. (2008). Equilibrium, kinetics and enthalpy of hydrogen adsorption in MOF-177. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33: 7479.

Thommes M., Kaneko K, Neimark A. V., Olivier J.P., Rodríguez Reinoso F., Rouquerol J. y Sing S.W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.*, 87: 1051-1069.

Tranchemontagne J.D., Hunt J. R. y Yaghi M.O., (2008) Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0, *Tetrahedron*, 64: 8553–8557.

Vállega L. R. (2012). Síntesis, modificación y caracterización de un nuevo material microporoso tipo MOF para la adsorción selectiva de hidrógeno, tesis doctoral, España: *Universidad Rey Juan Carlos*.

Yakovenko A. A., Reibenspies J.H., Bhuvanesh N., Zhou H.C., (2013), HYPERLINK "<http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?FS5026>" Generation and applications of structure envelopes for porous metal-organic frameworks, *J. Appl. Crystallogr.* 46: 346-353.

Ying Yang, Shukla P., Wang S., Rudolph V., Chen X. M. y Zhu Z., (2013). Significant improvement of surface area and CO₂ adsorption of Cu-BTC via solvent exchange activation. *RSC Advances*, 3: 17065.

Yunyang Zhenfu N., Khan E.A., Jeong H. K., Ching C. y Zhiping Lai, (2009). Synthesis of continuous MOF-5 membranes on porous α -alumina substrates. *Microporous and Mesoporous Materials*, 118: 296.