

Adsorción de dióxido de carbono en redes metal orgánicas de terbio

Cadena Ramírez Ángel, Loera Serna Sandra*

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo Xalpa Col. Reynosa Tamaulipas #180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: sls@azc.uam.mx

Recibido:

02/agosto/2021

Aceptado:

27/septiembre/2021

Palabras clave:

MOF,
CO₂
terbio

Keywords:

MOF,
CO₂
terbium

RESUMEN

Los materiales tipo MOF (metal organic frameworks) tienen características fisicoquímicas modulables y son capaces de adsorber el CO₂, actúan como una especie de esponjas a escala molecular, cuyo tamaño de poros se define de acuerdo con las necesidades, permitiéndole tener una excelente capacidad de adsorber compuestos líquidos y gases, retenerlos en su interior, y poder realizar modificaciones una vez sintetizados. En este trabajo, se presentan los resultados de la adsorción de CO₂ en MOF de terbio sintetizadas con los ligandos orgánicos: 1,4-bencenodicarboxilato (BDC), benceno-tricarboxilato (BTC) y 1,3-tiofeno-dicarboxilato (TDC). Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante DRX, FT-IR, TGA, MEB, EDX y adsorción de N₂. Con el análisis estructural se determinó el tamaño nanométrico de los materiales cristalinos. La capacidad de adsorción de CO₂ se modificó con el tratamiento térmico de las muestras bajando de 17.6 a 7.5 cm³/g para Tb₂(BDC)₃, de 112 a 12.6 cm³/g para Tb(BTC) y en el caso de Tb₂(TDC)₃ con una menor decaída de 15.9 a 14.6 cm³/g.

ABSTRACT

MOF (metal organic frameworks) type materials have modulable physicochemical characteristics and are capable of adsorbing CO₂, they act as a kind of sponges on a molecular scale, whose pore size is defined according to needs, allowing it to have an excellent adsorption capacity. liquid compounds and gases, retain them inside, and be able to make modifications once synthesized. In this work, the results of CO₂ adsorption in terbium MOFs synthesized with the organic ligands: 1,4-benzenedicarboxylate (BDC), benzene-tricarboxylate (BTC) and 1,3-thiophenedicarboxylate (TDC) are presented. The materials obtained were characterized by XRD, FT-IR, TGA, SEM, EDX and N₂ adsorption. With the structural analysis, the nanometric size of the crystalline materials was determined. The CO₂ adsorption capacity was modified with the heat treatment of the samples, decreasing from 17.6 to 7.5 cm³/g for Tb₂(BDC)₃, from 112 to 12.6 cm³/g for Tb(BTC) and in the case of Tb₂(TDC)₃ with a smaller decay of 15.9 to 14.6 cm³/g.

Introducción

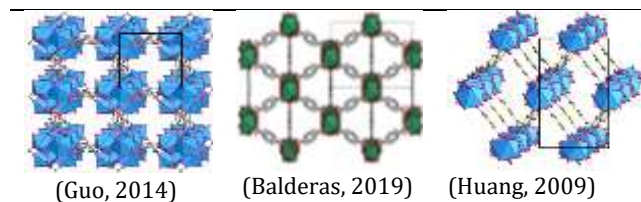
El dióxido de carbono (CO₂) es uno de los gases de efecto invernadero responsable del calentamiento global. Con el objetivo de disminuir la concentración de CO₂ en la atmósfera o bien desde su producción, se han estudiado diferentes materiales porosos para retener este contaminante. En este sentido, emplear materiales porosos representan una buena alternativa, debido a su capacidad de regeneración. La adsorción se considera una de las opciones más atractivas para la captura de CO₂; sin embargo, la captura eficiente basada en la adsorción requiere adsorbentes sólidos que presenten no sólo una elevada capacidad de adsorción sino también una elevada selectividad para retener preferentemente CO₂ frente a otros gases. Un ejemplo de materiales porosos con características fisicoquímicas modulables se ve reflejado con el nacimiento de los materiales cristalinos tipo MOF (Metal-Organic Framework), los cuales han sido nombrados así por el investigador Omar Yahgi (López S., 2018), mismo que separó los términos de polímeros de coordinación de las estructuras metal orgánicas, ya que estas últimas deben presentar enlaces que proporcionen estabilidad, unidades de enlace que estén disponibles para su síntesis y una geometría bien definida (Rowsell, 2004).

Las redes metal orgánicas forman parte de un grupo de materiales que ha tomado relevancia desde la década de los 90, las cuales tienen generalmente un ion metálico anclado a un grupo de moléculas periféricas mediante enlaces de coordinación. El centro metálico suele estar constituido más comúnmente por metales del bloque d, ya que tienen la capacidad de aceptar mayor o menor número de electrones, sin embargo, no existen limitaciones para que otro metal pueda usarse como centro metálico.

Algunas ventajas que presentan las MOF es su área superficial específica, es decir, el espacio libre entre los poros, superando a otros materiales porosos como las zeolitas, las silicas, las arcillas y la alúmina. Las aplicaciones de los polímeros de coordinación son muy amplias, fundamentalmente debido a su gran diversidad estructural y a la versatilidad en su composición, destacando: la catálisis, la adsorción, la biomedicina, el magnetismo, los procesos de separación, los sensores, la luminiscencia, la absorción de gases en su captura y separación, entre otras. En este trabajo se estudiaron redes metal orgánicas de terbio y los ligandos que se seleccionaron fueron el BDC, BTC y TDC (Tabla 1), teniendo en común el grupo carboxilo, mismo que puede coordinarse fácilmente con los iones lantánidos. La correlación entre las propiedades fisicoquímicas de las MOF y la capacidad de adsorción de CO₂, permite un diseño más eficiente de estas estructuras para trabajos

previos y se vislumbran con un gran potencial en esta aplicación.

Tabla 1. Estructura de las MOF de terbio sintetizadas con los ligandos: BTC (izquierda), BDC (centro) y TDC (derecha.)



Metodología

El precursor metálico fue cloruro de terbio hexahidratado (TbCl₃·6H₂O) de la marca Sigma-Aldrich con 99% de pureza, como solvente se empleó la N, N-dimetilformamida (HCON(CH₃)₂) y los ligandos orgánicos comerciales adquiridos de Sigma-Aldrich fueron: BDC, BTC y TDC. Las muestras sintetizadas se caracterizaron por DRX, FT-IR, TGA, MEB, EDX y adsorción de N₂. Para determinar la difracción de rayos X se utilizó un difractómetro de la marca Bruker modelo Advance 8, a paso de 0.02 °(2θ) cada 0.4 segundos. El tamaño de cristal se determinó usando la Ecuación de Debye Scherrer (Cullity, 1956),

$$D = k \lambda / (B \cos \Theta_B)$$

Donde:

D: Tamaño de cristal

k: Constante de Scherrer (valor de 0.9).

λ: Longitud de onda perteneciente al Cu (1.5406 nm).

B: Ancho del pico a media altura (radianes).

Θ: Angulo del pico máximo (radianes).

La caracterización de las muestras por FTIR se obtuvo usando un espectrofotómetro Spectrum one de la marca Perkin-Elmer, a una resolución de 1cm⁻¹ y con reflectancia total atenuada (ATR). Las muestras no fueron pre-tratadas para esta caracterización. La morfología y la composición atómica de los polvos se analizaron usando un microscopio electrónico de barrido de la marca Jeol modelo JSM-6390LV y la composición atómica por medio de un sistema de microanálisis Voyager de la marca Noran Instruments incluido dentro de este microscopio. El análisis TGA se obtuvo mediante calorimetría diferencial de barrido con un equipo modelo SDT Q600; siendo las condiciones de trabajo: atmósfera de nitrógeno, velocidad de calentamiento de 5°C por minuto y con temperatura máxima de 800°C. La caracterización de adsorción de N₂ a 77 K se realizó en un equipo volumétrico automático de adsorción física de gases Autosorb-6 y un desgasificador Autosorb Ddegasser, ambos de la marca Quantachrome

INSTRUMENTS. En primer lugar, se colocó aproximadamente 50 mg de muestra en lana de cuarzo dentro de un reactor de cuarzo. La muestra se trató previamente en vacío a 150°C durante 2 h. Posteriormente, se procedió a la adsorción de N₂.

Las isothermas de adsorción de CO₂ se realizaron en un equipo volumétrico automático de adsorción física continua de gases Autosorb-6 y un desgasificador Autosorb Ddegasser, ambos de la marca Quantachrome INSTRUMENTS. En la primera etapa, se trató de eliminar cualquier molécula que pudiera ocluir los poros del material, por lo que se colocaron aproximadamente 50 mg de muestra en lana de cuarzo dentro de un reactor de cuarzo, la muestra se trató en vacío a 150°C durante 12 h. Posteriormente, se procedió a la adsorción de CO₂. La temperatura de adsorción fue de 273.15 K y una presión inicial P₀=26,142 torr, con una temperatura de pre-tratamiento de 250°C en un sistema en dosificación por puntos.

Resultados y discusión

Análisis estructural (DRX)

En la figura 1 se comparan los DRX de Tb₂(BDC)₃ el difractograma en color negro corresponde al patrón teórico reportado, el azul corresponde al material obtenido mediante la síntesis en un horno de microondas y el rojo se trata del DRX de la misma muestra obtenida pero posterior al tratamiento térmico a 400°C en atmosfera inerte (Tb₂(BDC)₃ TT). Se observó que los DRX experimentales presentan señales de difracción en las mismas posiciones del patrón teórico, lo que quiere decir que se trata de la misma estructura. Además, se observan señales adicionales en las posiciones 9.83, 11.11, 14.95, 20.63, 29.0, 32.85, 38.39°(2θ) correspondientes al ligante que queda sin reaccionar. Los DRX de las muestras sintetizadas además presentan una baja cristalinidad, que se observa con la baja intensidad relativa de las señales difractadas, este resultado es atribuido a la síntesis utilizada, ya que la radiación de microondas puede tener este efecto en la estructura, es decir la alta energía aportada al sistema produce la formación de cristales, pero no promueve su crecimiento. Otra observación importante es que cuando se comparan los DRX de la muestra antes y después del tratamiento térmico se observa un ligero desplazamiento de los picos hacia ángulos menores, lo que indica que el TT aumenta el parámetro de red de la estructura. Así mismo, existe una disminución de las intensidades relativas que nuevamente se atribuye a la disminución de la cristalinidad de la red. El patrón de difracción de Tb₂(BDC)₃ TT se desplaza ligeramente a la derecha con referencia al patrón de Tb₂(BDC)₃, además de disminuir

la intensidad en sus picos, lo que significa una cristalinidad menor.

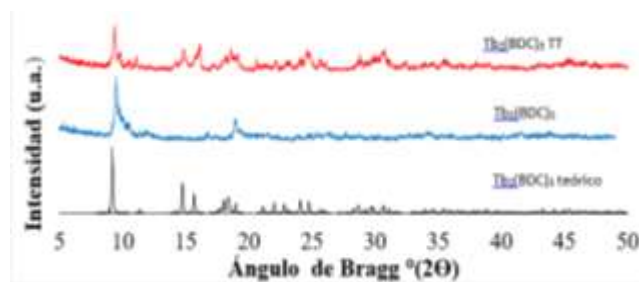


Figura 1. Difractograma de Tb₂(BDC)₃.

Los difractogramas mostrados en la figura 2 corresponde a los patrones de rayos X de las muestras con el ligante BTC, se observa que las muestras sintetizadas presentan señales de difracción en las mismas posiciones de ángulo de Bragg que el DRX teórico.

El patrón de Tb(BTC) TT se desplazó hacia la derecha, respecto al patrón de Tb(BTC), que se atribuye al cambio del parámetro de red, el cual se discutirá en la siguiente sección. Además, el tratamiento térmico produce una disminución en la intensidad relativa de los picos de difracción, lo que significa una menor cristalinidad en la muestra. Otra observación importante es que los difractogramas con y sin tratamiento térmico se desplazan de manera significativa respecto al difractograma teórico, aunque hay mayor similitud entre este último y el patrón con tratamiento, con un ligero desplazamiento hacia la derecha, lo que implica un menor parámetro de red. Este corrimiento se debe al tipo de síntesis que se utilizó para obtener la MOF por primera vez.

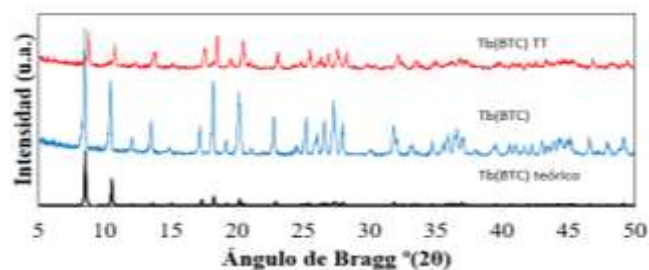


Figura 2. Difractograma de Tb(BTC).

En la figura 3 se presentan los patrones de difracción de la MOF sintetizada con el ligante TDC. Se observa nuevamente que los dos materiales mantienen la misma estructura, ya que presentan señales de difracción en las mismas posiciones de ángulo de Bragg, sin embargo, se observa un corrimiento de las señales de difracción.

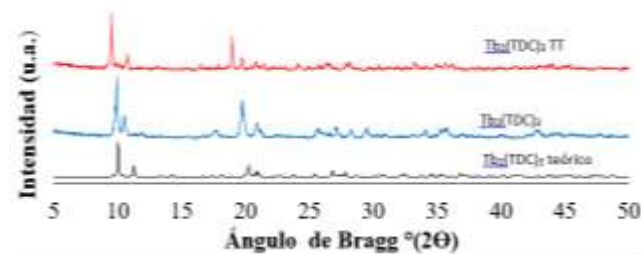


Figura 3. Difractograma de $Tb_2(TDC)_3$.

Análisis morfológico (MEB)

En la figura 4 se presentan las micrografías de la muestra BDC. Se observan partículas aglomeradas en forma de pequeñas hojuelas de tamaño de 1 a 2 μm de largo y 0.5 μm de ancho, que al estar aglomeradas, presenta una magnitud entre 10 y 50 μm , presentando una morfología similar a la que se reporta para esta MOF (Zeng *et al.* 2017).

Una vez que se realiza el tratamiento térmico de esta estructura la morfología cambia y se ve en forma de poliedros fragmentados con tamaño mayor a 50 μm , debido a la aglomeración de las partículas y que también podría producirse dada la liberación del solvente cuando se realiza dicho tratamiento. Además, se observa una superficie agrietada que puede favorecer la adsorción de gases.

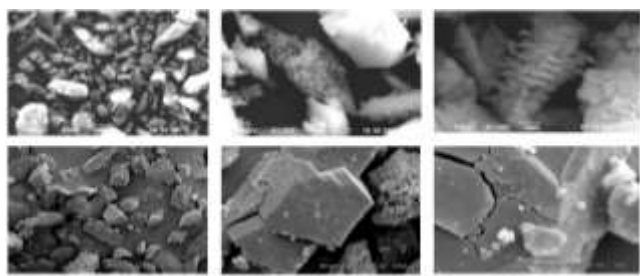


Figura 4. Micrografía de $Tb_2(BDC)_3$ sin TT (superior) y con TT (inferior) con aumentos de 500, 2000 y 7000.

La micrografía de la figura 5 corresponde a la muestra de $Tb(BTC)$; antes de aplicarse el tratamiento térmico, se observan partículas con forma de flores de agujas de 5 μm , y una dimensión de 20 a 30 μm al aglomerarse.

Una vez que se aplicó el TT, las dimensiones de las partículas son de 10 μm de largo por 4 μm de ancho con forma de prisma triangular, que al aglomerarse toma la dimensión de 20 μm .

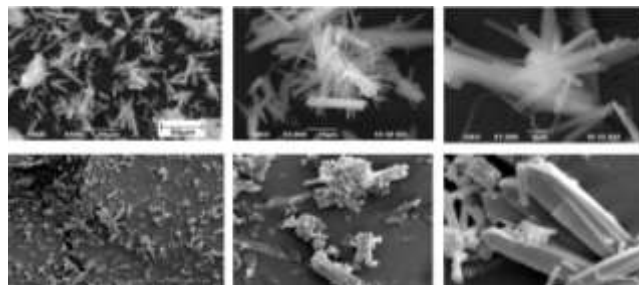


Figura 5. Micrografía de $Tb(BTC)$ sin TT térmico (superior) y con TT (inferior) con 500, 2000 y 7000X

La figura 6 muestra la micrografía con el ligante TDC con partículas poliédricas regulares antes de su tratamiento térmico, y una vez que este se lleva a cabo, las partículas presentan agrietamiento, debido a la liberación del solvente.

Su tamaño antes del TT es de entre 5 y 10 μm con partículas de la misma forma, pero más alargadas de 100 a 200 μm . Una vez que se realizó el TT, las partículas presentan poliedros mayores a los 50 μm con un agrietamiento, mismo que corresponde a la liberación del solvente.

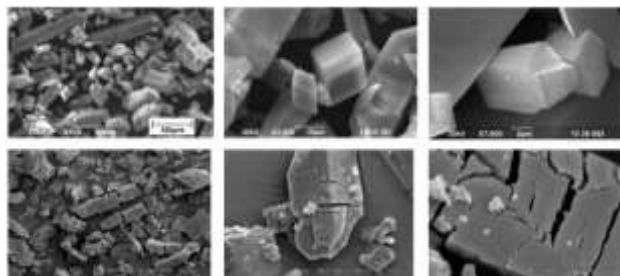


Figura 6. Micrografía $Tb_2(TDC)_3$ sin TT (superior) y con TT (inferior) con aumentos de 500, 2000 y 7000

Análisis textural (Adsorción de N_2)

La figura 7 muestra las isotermas de adsorción de N_2 con las muestras de $Tb_2(BDC)_3$ antes y después del TT, dando como resultado una isoterma tipo IV con una curva de histéresis provocada por la condensación capilar, presentando flexibilidad. Posterior al TT, la MOF incrementa su capacidad de adsorción, por lo tanto, no se desestabilizó la porosidad al remover los solventes.

El área BET obtenida para $Tb_2(BDC)_3$ fue de 961.0 $m^2 \cdot g^{-1}$ y para $Tb_2(BDC)_3$ TT fue de 1256.8 $m^2 \cdot g^{-1}$, el aumento en el área se atribuye a la eliminación de solvente coordinante como DMF o de moléculas de ligante que pudieron quedar sin reaccionar y que ocupan cavidades en los poros de la MOF.

Se calculó también el volumen de poro y este fue de 0.96 y 0.93 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, para $\text{Tb}_2(\text{BDC})_3$ y $\text{Tb}_2(\text{BDC})_3$ TT, respectivamente; este resultado corrobora el aumento del volumen debido al espacio libre en la estructura.

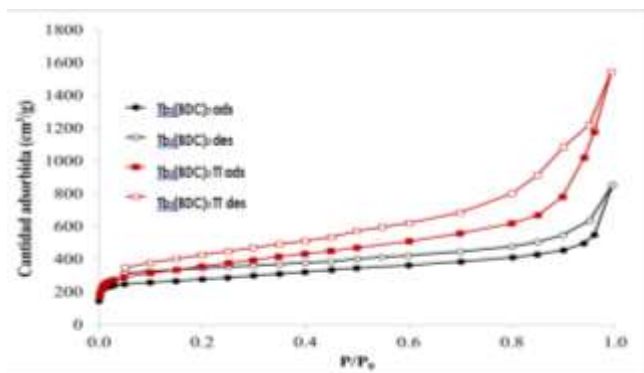


Figura 7. Isothermas de adsorción y desorción de N_2 de $\text{Tb}_2(\text{BDC})_3$.

Las isothermas de adsorción de N_2 obtenidas con las MOF de $\text{Tb}(\text{BTC})$ sin y con TT se presentan en la figura 8. Su comportamiento es del tipo IV, pero no tienen reversibilidad. Una vez que se realizó el TT, la capacidad de adsorción disminuyó, por lo tanto, se desestabilizó la porosidad de las muestras al llevar a cabo la remoción de solventes.

Aparentemente, la estructura colapsó con el TT y por eso la capacidad de adsorción de N_2 disminuye considerablemente.

Para este material el área superficial BET fue de 4266.6 y 187.0 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, y el volumen de poro 0.92 y 0.81 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, para $\text{Tb}(\text{BTC})$ y $\text{Tb}(\text{BTC})\text{TT}$ respectivamente, lo que indica que en efecto la estructura colapsa debido al tratamiento, para evitar este efecto se podría realizar un tratamiento a menor temperatura o realizar un barrido para determinar las mejores condiciones, ya que el TGA no determina que la estructura colapse a 450°C.

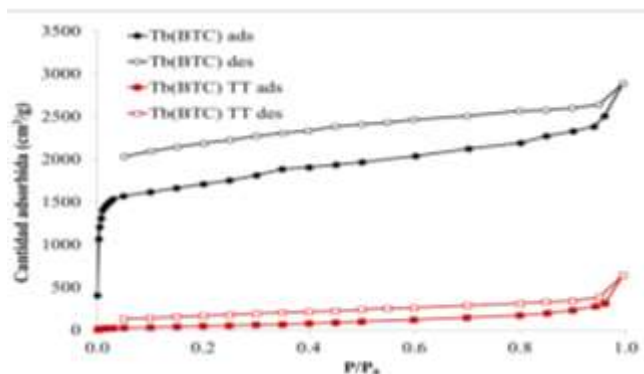


Figura 8. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de $\text{Tb}(\text{BTC})$.

En la figura 9 se observan las isothermas de adsorción de N_2 antes y después del TT de la MOF $\text{Tb}_2(\text{TDC})_3$, presentando también un comportamiento tipo IV, caracterizada por la curva de histéresis. Posterior al TT, la capacidad de adsorción disminuyó ligeramente.

Los parámetros texturales calculados fueron para el área específica BET 342.5 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para $\text{Tb}_2(\text{TDC})_3$ y 262.6 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para $\text{Tb}_2(\text{TDC})_3$ TT, y el volumen de poro fue 0.85 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ para $\text{Tb}_2(\text{TDC})_3$ y 0.80 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ para $\text{Tb}_2(\text{TDC})_3$ TT.

En este material la variación fue mínima, sin embargo, también se presentó una disminución en los parámetros lo que podría afectar la capacidad de adsorción de CO_2 .

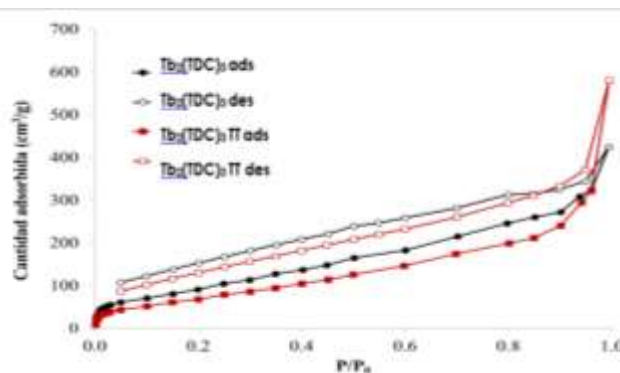


Figura 9. Isothermas de adsorción y desorción de N_2 de $\text{Tb}_2(\text{TDC})_3$.

Análisis Térmico (TGA)

Mediante TGA, se registró de manera continua el cambio de masa de la muestra sometida en atmósfera controlada y con un aumento de la temperatura, obteniéndose los termogramas de las figuras 14, 15 y 16.

En general, al llevar a cabo el análisis a más de 450 °C, las MOF empiezan a descomponerse, por lo tanto se trabajó con esta temperatura para llevar a cabo el TT.

Las muestras tuvieron un pequeño porcentaje de peso perdido a los 100°C, correspondientes a la liberación de agua, etanol y metanol.

En el intervalo de temperatura de 100 a 160°C, se observa la pérdida de DMF, y de 160 a 300°C se descompone la fracción orgánica que no reacciona, finalmente entre 450 y 600°C se observan las pérdidas de peso más relevantes, mismas que corresponden a la descomposición de la MOF.

En la figura 10 se muestra el ATG de la MOF $\text{Tb}_2(\text{BDC})_3$ sin (negro) y con TT (rojo), observándose una estabilidad en la temperatura muy similar. Una vez que se llevó a cabo el TT, se pierde el agua y la DMF a temperaturas menores a 100°C y 160°C respectivamente, por lo que el TT no eliminó completamente los solventes y además se mantiene la estabilidad térmica de la estructura.

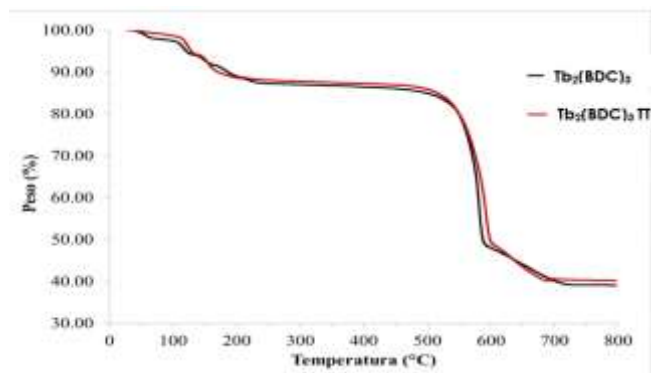


Figura 10. Análisis termogravimétrico $Tb_2(BDC)_3$

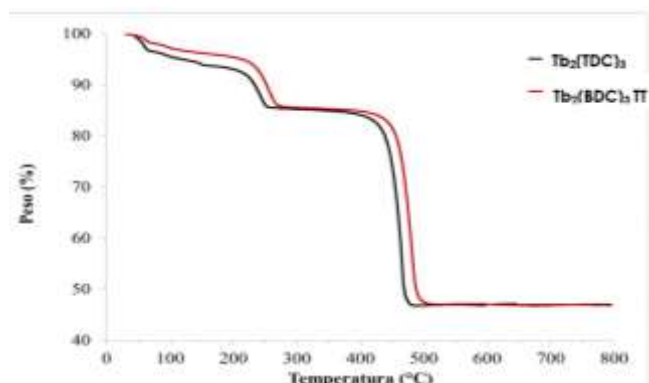


Figura 12. Análisis termogravimétrico $Tb_2(TDC)_3$

Las curvas de descomposición térmica de la MOF $Tb(BTC)$ se exponen en la figura 11, siendo muy similares a las muestras de $Tb_2(BDC)_3$. Una diferencia notable es la disminución de la estabilidad térmica posterior al TT, ya que sin el TT se descompone a $470^\circ C$, y una vez realizado el TT, se presenta la descomposición a $410^\circ C$, que además es más pronunciada. Este resultado podría atribuirse a la baja cristalinidad de la estructura que para este material fue la más notable como se mencionó en la parte de DRX.

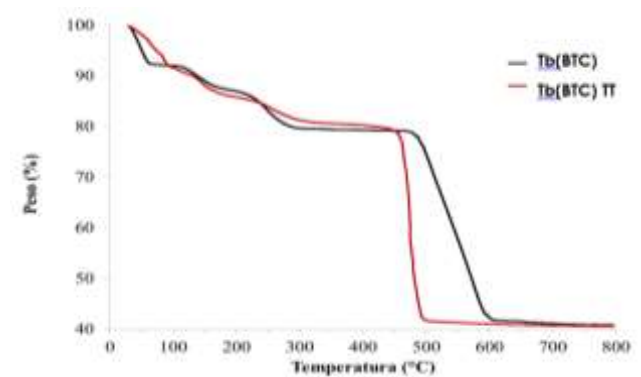


Figura 11. Análisis termogravimétrico $Tb(BTC)$

En el ATG de las muestras de MOF $Tb_2(TDC)_3$, se puede observar una estabilidad térmica casi idéntica (Figura 12). A diferencia de la $Tb(BTC)$, esta muestra se descompone a menor temperatura sin el TT ($380^\circ C$) y con el TT se descompone a $405^\circ C$, lo que implica que el TT mejoró la estabilidad térmica. En este material el ligante orgánico contiene un átomo donador de electrones, que funge como ácido de Lewis, lo que podría aumentar las interacciones con el centro metálico y que cuando no están presentes moléculas de solvente o estás se encuentran en menor cantidad, dicha interacción se favorece aumentando la estabilidad térmica.

Adsorción de CO_2

Las isotermas de adsorción de CO_2 de la MOF con BDC a presiones bajas se presentan en la figura 13. En estas condiciones, la red metal orgánica antes de su TT, a 1 bar alcanza una adsorción de $17.6\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$, misma que decae a $7.5\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ una vez que se aplica el tratamiento. Desde que se aplica la presión por encima de 0.01 bar ambas isotermas mostraron una diferencia apreciable del volumen de gas adsorbido. Esta muestra fue la que menor adsorción de CO_2 logró capturar una vez que se aplicó el tratamiento térmico.

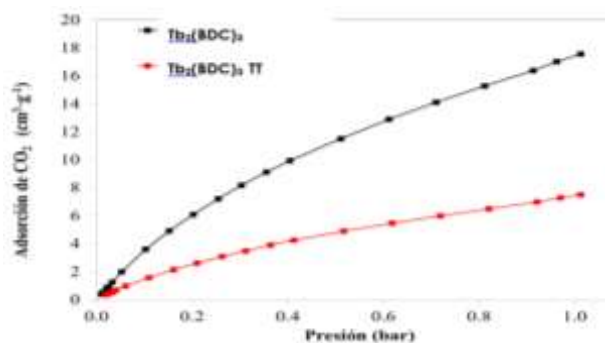


Figura 13. Adsorción de CO_2 de $Tb_2(BDC)_3$ respecto a la presión.

La figura 14 muestra las isotermas de adsorción de $Tb(BTC)$. Sin el TT, la MOF alcanza una adsorción de CO_2 por debajo de los $112\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ sin el TT, pero presenta una disminución drástica con el TT, al adsorber aproximadamente 9 veces menos, llegando a adsorber sólo $12.6\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$. A pesar de que el ligante TDC parecía ser una buena opción y el que mayor volumen lograba adsorber en un gramo, al aplicarse el tratamiento térmico, también fue el que tuvo mayor repercusión. Este resultado se debe a la disminución de la cristalinidad de la red como se vio en DRX.

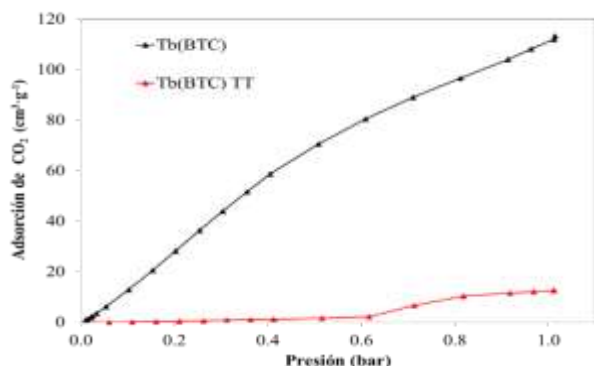


Figura 14. Adsorción de CO₂ de Tb con el ligando BTC respecto a la presión.

Finalmente, el compuesto de coordinación con menos variaciones notables antes y después de aplicarse el TT se aprecia en la figura 15 con el ligante TDC. A pequeñas presiones tienen el mismo comportamiento, sin embargo, a una presión de 0.5 bar la isoterma ya presenta una pequeña disminución en la adsorción de CO₂. Cuando se trabaja con una presión de 1 bar, la red metal orgánica sin el TT adsorbe 15.9 cm³ en un gramo, mientras que con el TT se adsorben 14.6 cm³ en la misma cantidad de masa. El ligando TDC fue el que tuvo un comportamiento más semejante tanto con el TT aplicado como en su ausencia, es decir tiene mayor estabilización en las condiciones del tratamiento aplicado.

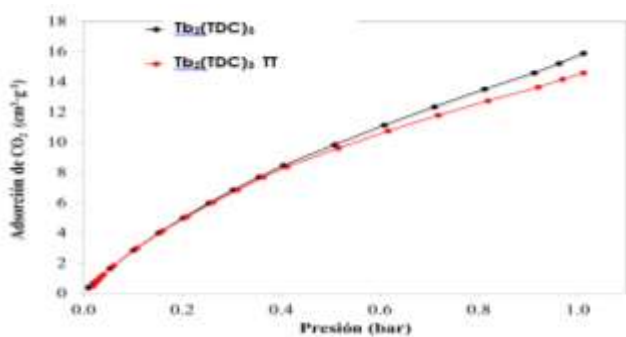


Figura 15. Adsorción de CO₂ de Tb₂(TDC)₃ respecto a la presión.

Conclusiones

Los objetivos propuestos en este trabajo se cumplieron al sintetizarse las tres MOF de terbio con los ligandos orgánicos BDC, BTC y TDC, y determinar sus propiedades fisicoquímicas. Mediante DRX se logró observar que las señales de difracción fueron iguales a las de los patrones teóricos; con el ligando BTC antes y después del TT hubo un pequeño corrimiento en las señales, mientras que con los ligandos BDC y TDC las posiciones de las señales

difractadas se mantuvieron; con TDC la intensidad de las señales difractadas aumentó. Cabe mencionar que la muestra con BTC disminuyó ligeramente su tamaño de partícula y su estabilidad térmica, sin embargo, presentó mayor área BET.

En función de estas propiedades se determinó que a mayor área superficial específica o mayor volumen de poro, las MOF estudiadas tienden a adsorber mayor cantidad de CO₂ siendo Tb(BTC) la MOF que presentó la máxima capacidad de adsorción.

Se demostró que el tratamiento térmico no mejora las propiedades de adsorción, por el contrario, disminuye la capacidad y sólo en la MOF Tb₂(TDC)₃ la capacidad de adsorción de CO₂ prácticamente se mantuvo.

Referencias

- Balderas U., Navarro D., Vargas V., Téllez M., Carmona S., Falcony C. (2019). Ultrasonic spray deposition as a new route to luminescent MOF film synthesis. *Journal of Luminescence*, 212. Pp. 322-327.
- Cullity B.D. (1956). Elements of X-Ray Diffraction. 1a. edición, Ed. Addison-Wesley. Pp. 149-151.
- Guo H., Zhu S., Cai, D., Liu C. (2014). Fabrication of ITO glass supported Tb-MOF film for sensing organic solvent. *Inorganic Chemistry Communications*, 41. Pp. 29-32
- Huang W., Wu D., Zhou P., Yan W., Guo D., Duan C., Meng Q. (2009). Luminescent and Magnetic Properties of Lanthanide-Thiophene-2, 5-dicarboxylate Hybrid Materials. *Crystal Growth & Design*, vol. 9, 3, 1361-1369
- López Sánchez Gonzalo (2018). Omar Yaghi: Podemos conseguir miles y miles de litros de agua del aire del desierto. Madrid. ABC Ciencia. <https://cutt.ly/Bf9P7zy>.
- Rowell J. L. C., 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. *Journal of the American Chemical Society*, 128 (4), 1304-1315.