

Caracterización de la Adsorción de Hidrógeno en MOFs por Métodos Químico-Computacionales

Tesis Doctoral
Doctorado en Química Sostenible

Presentada por:
Diego Armando Gómez Hernández

Dirigida por:
Dr. Germán Sastre

Valencia - 2012



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



CSIC



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA

*A ti Princesa
por tu paciencia y presencia intangible...*

*A mis padres
por las innumerables lecciones y sus inmesurables
sacrificios que me han permitido ver la vida
y el universo con otros ojos...*

Agradecimientos

Debo decir que termino esta etapa eternamente agradecido con la vida, principalmente por haberme dado la oportunidad de conocer personas tan geniales como las que nombraré a continuación y muchas otras que se cruzaron en los diferentes contextos en los que tuve la oportunidad de compartir con ellos. En mi opinión, se puede llegar a visitar mil ciudades y no conocer lo más rico de ellas, su gente y su cultura. Y es que se aprende más de una cultura y de una sociedad solamente cuando se entra en contacto directo con su gente.

Agradezco de forma especial:

A Bonnie y a mi familia, quienes aunque a ~8.292,83 Km de distancia (de acuerdo a Google Earth), siempre estuvieron presentes brindandome su apoyo.

A Germán Sastre por brindarme la oportunidad de cumplir un sueño, por la confianza depositada, la paciencia, pero sobre todo por la exigencia y la disciplina de trabajo en estos 4 años.

A la profesora Luz Mary Salazar por su excelente amistad y amor por la ciencia. A ella también le agradezco su apoyo y ayuda desinteresada que me permitieron, en un momento clave de mi vida profesional, explorar nuevos contextos de investigación y áreas disciplinares.

A Mer Boronat, Angeles Pulido, Siris Laursen y Aldo Combariza por compartir su experiencia y conocimiento, por su disponibilidad para responder a mis dudas o dar sugerencias y por las múltiples y productivas conversaciones de trabajo o de la vida, que sin duda alguna enriquecieron mi formación en todas las dimensiones.

A "Nacho" Luz por darme el gusto de contar con su gran amistad, por compartir sus inquietudes e ideas y sobre todo por escuchar las mías. Cuando se ve el mundo de una manera diferente, se piensa diferente y se vive diferente. Gracias Nacho

por ver el mundo de otra manera y por compartirlo; se aprende mucho de este personaje!

A Maike Müller, Alex Künkel, Peter Vennestrøm, “Nacho” y Siris Laursen por los innumerables momentos de actividad extra-científica, que catalizados por un café o una buena comida, bebida y música, enriquecieron y alegraron mi espíritu. Ha sido un grandísimo placer haber podido compartir pensamientos, opiniones y todos esos momentos con ellos. Anhele profundamente que el devenir de la vida nos permita compartir otros espacios en el futuro.

A Maike particularmente quiero agradecerle esos geniales “swing-outs”, que durante estos últimos meses me permitieron recordar ese inmenso gusto que tengo por la buena música y el baile!

A Adela y Tirso, quienes con sus preguntas, charlas y comentarios me permitieron aclarar o aprender nuevas cosas y cuestionarme muchas otras.

A Angel Cantin por contagiarme de su intensidad y gusto por el deporte. Particularmente también quiero agradecerle por llevar la batuta de las convocatorias y, junto con Antonio Leiva, les agradezco por hacerme la vida más fácil en los “ires y venires” que requiere la actividad deportiva!! :)

Finalmente, quiero extender mis agradecimientos a l@s chic@s del máster en Química Sostenible, Andrés, Olalla, Tere, Francesc, Mentxu y a todos aquellos miembros de la tropa de experimentalistas que rondan los pasillos del ITQ, con quien tuve la grata oportunidad de compartir comidas, charlas, cenas y/o copas. Omito nombrarlos, porque debido a mi corta memoria muy seguramente me dejaré por fuera a alguien que luego me pesará no haber nombrado. Sin duda alguna, mi estancia en Valencia fue mucho mas fácil y agradable gracias a ellos.

Índice general

I. Contexto y Marco Teórico	9
1. Hidrógeno y almacenamiento.	11
1.1. Hidrógeno y energía.	11
1.1.1. Propiedades y ciclo del H_2 en la producción de energía.	11
1.2. Almacenamiento de hidrógeno (problemas y estrategias).	14
1.2.1. Almacenamiento Químico.	17
1.2.2. Almacenamiento Físico.	22
2. Caracterización de la adsorción de gases en sólidos microporosos.	37
2.1. Aproximación macroscópica	37
2.1.1. Composición	38
2.1.2. Propiedades estructurales.	39
2.1.3. Determinación de la capacidad máxima de adsorción.	41
2.1.4. Propiedades termodinámicas y cinéticas.	43
2.2. Aproximación Químico-Computacional	45
2.2.1. Métodos geométricos.	46
2.2.2. Cálculo de la energía de un sistema de partículas.	48
2.3. Fuerzas intermoleculares.	64
II. Resultados	69
3. Interacción $H_2 \cdots$ MOF-5 y capacidad de adsorción.	71
3.1. Metodología.	73
3.2. Resultados y discusión.	75
3.2.1. Optimización de la celda unidad del MOF-5.	75
3.2.2. Centros de adsorción de H_2 en el MOF-5.	76
3.2.3. Adsorción de varias moléculas de hidrógeno sobre el MOF-5.	78
3.2.4. Simetrías de Adsorción de H_2	84
3.2.5. Efecto de la distancia Zn – O en la Interacción $H_2 \cdots Zn$	85
3.2.6. Efectos de la Adsorción de H_2 en la Estructura Electrónica.	86
3.2.7. Adsorción a nivel MP2	89
3.3. Conclusiones.	90

Índice general

4. Saturación de centros de adsorción de H_2 y capacidades de adsorción.	93
4.1. Metodología	94
4.1.1. Modelos empleados para los cálculos	99
4.2. Resultados	101
4.2.1. Descripción químico-cuántica de la adsorción de H_2	101
4.3. Discusión	109
4.3.1. Análisis de la adsorción de H_2 en MOFs	109
4.4. Conclusiones	117
5. Efectos de confinamiento en la adsorción de hidrógeno en MOFs.	119
5.1. Metodología.	121
5.2. Resultados y Discusión	125
5.2.1. Campo de fuerza empleado	125
5.2.2. Adsorción de H_2 en microporos	133
5.3. Conclusiones	142
6. General Conclusions	145
III. Anexos	149
A. Anexo I Cálculo de isothermas de adsorción.	151
B. Anexo II Datos complementarios del Capítulo 4.	153
C. Anexo III Correcciones térmicas a la energía de interacción.	159
D. Anexo IV Índice de Tablas.	167
E. Anexo V Índice de Figuras.	173
F. Anexo VI Abreviaturas y acrónimos.	179
G. Publicaciones	183
H. Resumen	185

Parte I.

Contexto y Marco Teórico

1. Hidrógeno y almacenamiento.

1.1. Hidrógeno y energía.

A lo largo del desarrollo de la ciencia, el H_2 , la molécula más simple compuesta por el elemento más abundante en la naturaleza, ha sido y continua siendo objeto de un sin número de investigaciones tanto teóricas como experimentales, todas ellas desarrolladas desde diferentes campos disciplinares y por supuesto con diferentes propósitos. A partir de una mirada poco exhaustiva a la literatura reciente enfocada en las investigaciones en curso y el conocimiento generado en entorno al H_2 , es posible concluir que en su estudio se ponen a prueba los conceptos estructurantes de la química y la física a diversas escalas de complejidad y se siguen desarrollando nuevas aplicaciones y campos de investigación.

Uno de estos campos de investigación con gran auge en los últimos años es el diseño y desarrollo de dispositivos para la producción de energía a partir de hidrógeno molecular. Este auge ha sido motivado tanto por la evidencia de los impactos ambientales y sociales del uso de hidrocarburos y energía nuclear, como por las estimaciones de las limitadas reservas de petróleo frente a la creciente demanda energética.

Dentro de este contexto, el presente capítulo tiene como objetivo presentar las propiedades físicas del hidrógeno que hacen de esta molécula una de las alternativas más exploradas en el área de las fuentes de energía renovables. Adicionalmente se expondrá la problemática del almacenamiento de hidrógeno y los aspectos más relevantes a tener en cuenta en el diseño y desarrollo de dispositivos para tales fines. Al final del capítulo, se presentará una breve descripción de diferentes estrategias, actualmente en evaluación, para el almacenamiento de hidrógeno, junto con algunas de sus ventajas y desventajas. Particularmente, las estrategias para el almacenamiento de hidrógeno en estado sólido se expondrán con más detalle en vista de que esta alternativa engloba el tema central del presente trabajo.

1.1.1. Propiedades y ciclo del H_2 en la producción de energía.

El hidrógeno molecular, no se encuentra disponible en nuestra atmósfera en las concentraciones requeridas para su uso en la producción de energía. Tan solo una pequeña fracción del aire de la atmósfera ($5,0 \times 10^{-3} \%$, ver Tabla 1.1) corresponde a hidrógeno molecular y por lo tanto, para suplir las cantidades requeridas para su uso masivo en medios de transporte, se hace necesario el diseño de procesos de bajo costo económico y energético para la producción, separación y almacenamiento.

1. Hidrógeno y almacenamiento.

Es importante mencionar que aunque los combustibles convencionales usados en la actualidad (gasolina, diesel y gas natural principalmente) tampoco se encuentran en nuestra atmósfera en la forma y pureza requeridas para su consumo, los costos asociados a los procesos de extracción y conversión del crudo de petróleo a las formas útiles de estos vectores energéticos, a una escala proporcional a la demanda, son mucho más bajos que los estimados para la producción y uso de H_2 para los mismos fines.

Tabla 1.1.: Propiedades físicas del hidrógeno molecular, H_2 [1, 2, 3].

Propiedad	Valor (unidades)
Porcentaje de hidrógeno en el aire	$5,0 \times 10^{-3}$ (% en volumen) $2,0 \times 10^{-4}$ (% en masa)
Punto de ebullición	20,36 (K)
Densidad H_2 líquido (20 K)	70,8 (kg m^{-3})
Densidad H_2 sólido (11 K)	70,6 (kg m^{-3})
Densidad H_2 gaseoso (273 K)	0,08 (kg m^{-3})
Densidad crítica	0,031 (g ml^{-3})
Temperatura crítica	33,15 (K)
Presión crítica	12,79 (atm)

La producción de energía a partir de hidrógeno molecular, representada esquemáticamente en la Figura 1.1.1, se puede realizar a través de dos estrategias: la primera es con el uso directo del H_2 (en estado gaseoso) en motores de combustión interna, de manera similar a como en la actualidad se emplea el gas natural en automóviles. Las principales ventajas de esta alternativa de uso se resumen en que la masa de combustible requerida por un motor de combustión alimentado con H_2 sería muy inferior a la requerida en motores alimentados con gasolina o diesel para lograr desplazamientos similares. Adicionalmente, el único producto final de la combustión del hidrógeno es H_2O , como se observa a partir de la reacción de combustión de la Tabla 1.2, lo cual que representa una de las principales ventajas del uso de este recurso en vista de los evidentes impactos ambientales negativos que tiene el transporte y consumo de hidrocarburos fósiles.

Una segunda estrategia, quizá la más apropiada, para la producción de energía a partir de H_2 son las pilas de combustibles. Desde el punto de vista técnico, de los diferentes tipos de pilas de combustible -con potencial aplicabilidad para medios de transporte- se resaltan las pilas de combustible de intercambio protónico [5] (PEM, de sus siglas en inglés). De manera general, en estos dispositivos el hidrógeno molecular se disocia en $2H^{2+} + 2e^-$ a través de una reacción catalizada por partículas metálicas depositadas en el ánodo [1]; posteriormente, los protones son conducidos a través de una membrana hasta el cátodo, mientras que el flujo de electrones es empleado en la producción de energía. El ciclo de producción de energía termina en el cátodo, en donde electrones y protones se recombinan para producir H_2O ante un flujo de oxígeno.

1.1. Hidrógeno y energía.

Figura 1.1.1.: Ciclo ideal de producción de energía a partir de hidrógeno molecular [4].

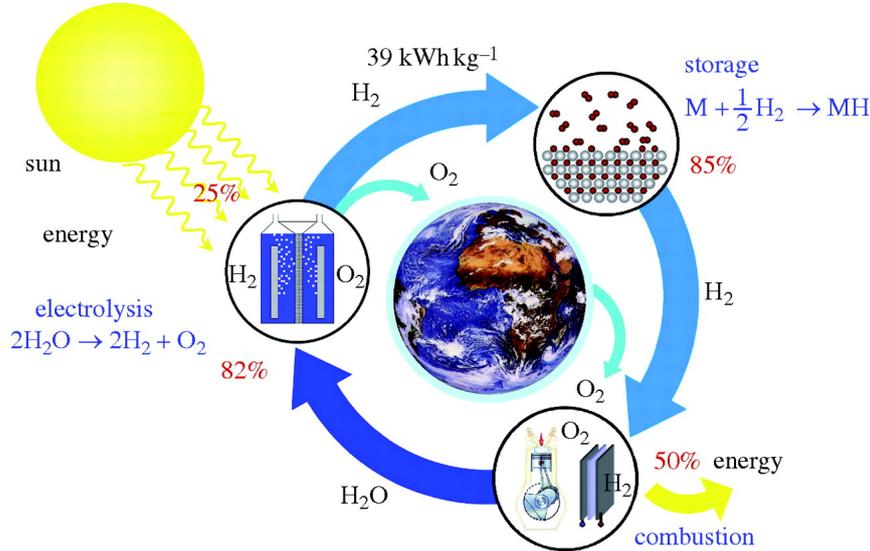


Tabla 1.2.: Calores de combustión molares, específicos y volumétricos del H₂ y otros combustibles[2].

Combustible	Reacción de combustión	$\Delta_c H^\theta$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_c H^\theta$ esp. (MJ kg ⁻¹)	$\Delta_c H^\theta$ vol. (MJ L ⁻³)
Hidrógeno	$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$	-286	120	9,0
Gasolina	-	-	44.5	31,2
Metano	$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$	-890	50,0	21,3
Metanol	$CH_3OH(l) + \frac{3}{2} O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$	-726	20,1	16,0

Las principales ventajas asociadas al uso de celdas de combustible para la producción energética son: La producción de energía libre de contaminantes a partir de un recurso renovable y la alta eficiencia del proceso de transformación de energía química en energía eléctrica. Sin embargo, el buen funcionamiento de la pila de combustible depende de varios aspectos que en la actualidad representan retos tecnológicos tales como: la eficiencia de la reacción de disociación de H₂ a partir de corrientes de gas de poca pureza, el costo y los ciclos de vida de los catalizadores, la eficiencia de la conducción protónica y las temperaturas de funcionamiento.

1. Hidrógeno y almacenamiento.

Particularmente, la temperatura de funcionamiento de una pila de combustible es uno de los factores claves a tener en cuenta tanto para el cálculo del balance energético total del sistema, como para evaluar los riesgos de uso del dispositivo. En este sentido, es claro que el uso de pilas de combustible de alta temperatura presentan un balance energético menos favorable que el de las pilas alcalinas (90-100 °C) o las PEM (~80 °C); adicionalmente, la necesidad de incluir en el dispositivo un sistema enfriamiento representa una limitante desde el punto de vista económico.

Por lo anterior, el uso de motores de combustión alimentados con H_2 parece ser la estrategia más interesante a corto plazo dada la disponibilidad de la tecnología requerida para su implementación. Sin embargo, debido a la baja eficiencia de los motores de combustión en la transformación de energía química en mecánica, comparada con la conversión a energía eléctrica con pilas de combustible (Ej. pilas PEM: 60% de eficiencia [5]), los problemas asociados al almacenamiento del gas se acentúan.

1.2. Almacenamiento de hidrógeno (problemas y estrategias).

Como se mencionó anteriormente, una de las principales limitantes del uso masivo de las tecnologías actualmente disponibles para la producción de energía a partir de hidrógeno es el almacenamiento eficiente y seguro de este gas. Las dimensiones reales del problema se logran apreciar a partir de una estimación poco rigurosa de la cantidad de combustible requerida por un coche para lograr un desplazamiento similar al que se obtendría empleando combustibles como la gasolina, el diésel o el gas natural.

Un coche de uso común (ejemplo: Volkswagen Golf, 2011) tiene un tanque de combustible con capacidad para 55 litros de gasolina aproximadamente y un consumo medio en entorno urbano es de 0,083 litros de gasolina por kilómetro (según especificaciones técnicas [6]), por lo tanto con el depósito lleno sería posible recorrer en teoría 663 km aproximadamente.

La cantidad necesaria de cualquier otro combustible para recorrer esta misma distancia depende claramente de su densidad energética y de la eficiencia del proceso de conversión de energía química a energía mecánica o eléctrica. De acuerdo a la Tabla 1.2, se observa que el contenido energético por litro de gasolina (31,2 MJ/L) es muy superior al del hidrógeno (9,0 MJ/L). Sin embargo, en términos de masa la densidad energética del H_2 (120 MJ/kg) es casi 3 veces la de la gasolina (44,5 MJ/kg). Por lo tanto, para obtener la energía requerida para recorrer 663 km (1.716 MJ proporcionada por 55 litros de gasolina) a partir de hidrógeno, se necesitaría un tanque con capacidad para almacenar aproximadamente 14,3 kg de H_2 (esto sin contemplar la eficiencia de los dispositivos), lo cual corresponde a menos de la mitad de la masa requerida de gasolina (38,5 kg) y por lo tanto a una potencial disminución de la demanda energética del coche.

1.2. Almacenamiento de hidrógeno (problemas y estrategias).

Tabla 1.3.: Objetivos establecidos como referencia para el almacenamiento de hidrógeno de acuerdo al D.O.E. [5]

Año	2017	Objetivo final
Densidad gravimétrica (% en peso)	5,5	7,5
Densidad Volumétrica (g/L)	40	70
Presión máxima (bar)	100	100
Temperatura mínima/máxima (°C)	-40/85	-40/85

Ahora bien, a condiciones normales de presión y temperatura (1 atm y 298 K) ésta cantidad de H_2 (14,3 kg) ocuparía un volumen aproximado de 178.750 litros. Esto, visto desde el punto de vista logístico, indica que bajo estas condiciones el hidrógeno requerido para recorrer 663 km a bordo de nuestro Volkswagen Golf ocuparía un volumen equivalente a 511 veces la capacidad del maletero (350 litros). Sin embargo, de manera esperanzadora esta misma cantidad de H_2 ocuparía tan solo el 58 % del maletero (202 litros) si se almacenara en estado líquido, para lo cual -con las tecnologías actuales- se requeriría de un dispositivo para almacenamiento criogénico de gases a ~ 20 K o un material sólido con propiedades particulares para adsorber y liberar, a las condiciones normales de funcionamiento de un coche, estas cantidades de gas.

Lo anterior, pone en clara evidencia que los costos y los requerimientos energéticos de las tecnologías disponibles para la producción y almacenamiento de H_2 en fase gas, en volúmenes manipulables o en estado líquido a bajas temperaturas, son los principales argumentos para eliminar el H_2 de la lista de las potenciales alternativas para el almacenamiento y producción sostenible de energía.

Sin embargo, la posibilidad de evitar la emisión de 96,1 kg de CO_2 (emisión de CO_2 del Volkswagen Golf = 145 g/km) y otros agentes contaminantes liberados por el consumo de 55 litros de gasolina, las ventajas socio-económicas que se obtendrían por el uso de un vector energético renovable diferente a los derivados del petróleo, el evidente incremento de la demanda energética y la proyección de consumo teniendo en cuenta el crecimiento de los países en desarrollo [7], representan motivaciones suficientes para explorar vías que a mediano o largo plazo posibiliten el uso de hidrógeno en medios de transporte.

Teniendo en cuenta las limitaciones para almacenar grandes cantidades de H_2 en fase gas, la densidad energética de este recurso en estado líquido y la mayor eficiencia en la producción de energía empleando celdas de combustible (donde 1 kg de H_2 equivale aproximadamente a 1 litro de gasolina [5]), se han establecido unos objetivos físicos puntuales (ver Tabla 1.3) en términos de densidad gravimétrica (% en peso), y densidad volumétrica (g/L), para el almacenamiento de una cantidad mínima de 5 kg de hidrógeno ¹.

La capacidad o densidad gravimétrica representa la relación de la carga de

¹Se estima que con esta cantidad de hidrógeno se podría recorrer alrededor de 350 a 400 km en un coche convencional empleando pilas de combustible.

1. Hidrógeno y almacenamiento.

hidrógeno almacenada respecto al peso total del dispositivo de almacenamiento de combustible cargado. Este valor se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$\%peso_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{m_{H_2} + m_{Disp.}} \quad (1.2.1)$$

Donde m_{H_2} y $m_{Disp.}$ representan la masa del hidrógeno almacenado y el peso del dispositivo de almacenamiento respectivamente. De manera similar, la densidad o capacidad volumétrica de almacenamiento se define como el cociente de la carga de H_2 almacenada expresada en unidades de masa, m_{H_2} , por el volumen ocupado por el sistema de almacenamiento, $V_{sist.}$:

$$\rho_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{V_{Disp.}} \quad (1.2.2)$$

Adicionalmente, es importante mencionar que el transporte y almacenamiento de hidrógeno también es un aspecto clave en el diseño y desarrollo de las redes de distribución de combustible. A primera vista, una estrategia viable para la distribución de hidrógeno es el uso de redes de tuberías, de manera similar a como es transportado el gas natural. En la actualidad, el gas natural es transportado a través de tuberías de 25 a 30 cm de diámetro a presiones que oscilan entre los 10 y 20 bares [1]. Una tubería de transporte de H_2 bajo estas condiciones representaría una densidad volumétrica de energía de tan solo el 36 % respecto a la del gas natural; por lo cual, para lograr transportar “cantidades de energía” similares a las transportadas con gas natural es necesario un flujo de hidrógeno 2.8 veces mayor (sin tener en cuenta las pérdidas) [1].

Lo anterior, sin lugar a duda representa un requerimiento técnico adicional y un incremento en el consumo de energía y en los costos de distribución. Por lo cual, también para la distribución es clave la exploración de nuevas formas eficientes de almacenamiento y transporte de H_2 .

Por otra parte, para el uso de H_2 en automóviles, existen dos estrategias para suplir las cantidades de hidrógeno requeridas: la primera estrategia consiste en la producción de hidrógeno en tiempo real de consumo a partir de un compuesto con alto contenido de hidrógeno (almacenamiento químico). Bajo esta estrategia, se busca implementar un proceso de producción de hidrógeno a partir de un compuesto, denominado portador de hidrógeno (*hydrogen carrier*), almacenado en un depósito de combustible instalado dentro del vehículo. Como principales ejemplos de compuestos portadores de hidrógeno se pueden mencionar los hidruros, algunos hidrocarburos y el agua.

La segunda estrategia consiste en el almacenamiento de hidrógeno molecular en un dispositivo diseñado para almacenar la cantidad de combustible necesaria bajo determinadas condiciones de presión y temperatura en un volumen práctico (almacenamiento físico). Dentro de esta categoría se encuentra el almacenamiento en tanques a altas presiones, el almacenamiento criogénico y el almacenamiento por encapsulamiento o por fisiorción en un sólido microporoso.

Es importante resaltar que para la selección de una estrategia de almacena-

1.2. Almacenamiento de hidrógeno (problemas y estrategias).

miento útil, aparte de la valoración de las cantidades mínimas requeridas de H_2 , es indispensable contemplar la cinética y reversibilidad del proceso de carga y descarga del dispositivo. Frente a este aspecto, el almacenamiento físico presenta algunas ventajas que se resaltarán a continuación mediante una breve descripción de las diferentes alternativas de almacenamiento de hidrógeno que en la actualidad se encuentran bajo estudio.

1.2.1. Almacenamiento Químico.

El almacenamiento químico hace referencia al uso de sustancias con altos contenidos de hidrógeno atómico químicamente enlazado como fuentes de H_2 . Para la implementación de esta estrategia, los dispositivos deben permitir tanto el almacenamiento del compuesto portador, como la producción de hidrógeno molecular de alta pureza de forma energética y económicamente eficiente [8]. Claramente, las propiedades finales del dispositivo dependen del tipo de compuesto y en mayor medida del proceso a través del cual se produce y se libera el H_2 .

Una sustancia óptima para el almacenamiento químico de hidrógeno debe ser en primer lugar económica, esto implica que el compuesto sea de fácil extracción - para el caso de sustancias presentes en la naturaleza- o que su proceso de síntesis sea sencillo, económico y sostenible. En segundo lugar, el portador de hidrógeno debe liberar H_2 de alta pureza (<50 ppm de CO [9]) a través de un proceso eficiente a temperaturas ~ 80 °C (temperatura mínima de funcionamiento de una celda de combustible PEM) y una fase de subproductos fácilmente separables. Respecto a este último aspecto, se debe mencionar que la naturaleza de la fase de productos deshidrogenados y la termodinámica del proceso de liberación de H_2 juegan un papel fundamental en la valoración de la utilidad del material.

Idealmente, los productos deshidrogenados deben permitir la regeneración del portador de hidrógeno ante un flujo de H_2 a presiones moderadas y/o a través de procesos de bajo costo. De no ser posible la regeneración, estos subproductos no deberían generar costos adicionales de tratamiento, ni ser agentes altamente contaminantes; en cuyo caso se requerirían sistemas adicionales para limitar sus emisiones y su uso sería cuestionable desde el punto de vista de la producción limpia de energía.

Por otra parte, los compuestos portadores de hidrógeno pueden clasificarse en función de la naturaleza termodinámica del proceso de liberación de H_2 : endotérmicos o exotérmicos [8]. Para los procesos endotérmicos, el dispositivo de almacenamiento requiere de un sistema adicional de suministro de calor. En estos dispositivos, parte del hidrógeno generado puede ser empleado como combustible para el suministro de la energía requerida para la reacción. Sin embargo, esto claramente disminuye el contenido energético total del dispositivo. De forma alternativa, con el uso de celdas de combustible es posible usar el calor generado por la celda para el proceso de producción, sin embargo, esta energía no es suficiente y por lo tanto se requieren sistemas adicionales de suministro de energía .

Los procesos exotérmicos de liberación de H_2 requieren un control preciso del calor generado por la reacción. En este sentido son dos los principales proble-

1. Hidrógeno y almacenamiento.

mas que surgen con el uso de este tipo de portadores de hidrógeno en sistemas combinados de almacenamiento-producción: el primero, es el incremento del peso del dispositivo de almacenamiento por la incorporación del sistema de refrigeración, esto claramente disminuye la densidad gravimétrica total del dispositivo. El segundo problema es la generación de sobre-presiones de hidrógeno, como consecuencia del calentamiento del gas o de la alteración de la cinética de liberación de hidrógeno. Esto puede resultar en pérdidas de combustible por producción en tiempos de demanda baja o nula o en posibles daños (irreversibles y peligrosos) del dispositivo.

De lo anterior se deduce que un punto clave en el diseño de sistemas combinados de almacenamiento-producción de hidrógeno es la selección del portador de hidrógeno; para lo cual se deben considerar los siguientes aspectos:

- El calor de formación del compuesto portador de hidrógeno no debe ser muy elevado, de manera que el proceso de deshidrogenación no requiera grandes cantidades de energía y en lo posible sea reversible.
- El portador de hidrógeno debe presentar una alta estabilidad a condiciones normales, debe poseer baja volatilidad, baja toxicidad y los productos de su descomposición, de no ser recuperables, deben tener bajos impactos ambientales.
- El costo de producción/extracción del portador de hidrógeno no debe ser elevado y preferiblemente debe ser sintetizable a través de procesos simples.
- El compuesto debe ser preferiblemente líquido (lo cual posibilita el uso de redes de distribución similares a las usadas en la actualidad) y con altas densidades gravimétricas y volumétricas de hidrógeno.

Respecto a los primeros tres aspectos mencionados, los portadores de hidrógeno sólidos presentan algunas ventajas respecto a los portadores líquidos tal como se mencionará a continuación. En algunos casos, el almacenamiento de hidrógeno en materiales sólidos representa una vía segura y potencialmente reversible. Sumado a esto, gracias al desarrollo de las técnicas de síntesis se ha logrado la disminución de los costos asociados a la obtención de una amplia variedad de materiales y estructuras con propiedades particulares. Sin embargo, la regeneración sigue siendo la mayor limitante para el desarrollo de aplicaciones de uso masivo con este tipo de materiales.

1.2.1.1. Hidruros.

Entre los diversos candidatos evaluados para el almacenamiento químico de hidrógeno, los hidruros son los materiales que más ventajas representan frente a otras moléculas o sustancias con altos contenidos de hidrógen. Adicionalmente, en vista de las limitaciones técnicas y los problemas de seguridad asociados al almacenamiento de hidrógeno en estado gaseoso, el almacenamiento en estado líquido o sólido representa una alternativa ideal, tanto por la fácil manipulación

1.2. Almacenamiento de hidrógeno (problemas y estrategias).

del combustible como por la reducción del volumen para almacenar las cargas de hidrógeno requeridas.

El almacenamiento reversible (en algunos casos) de hidrógeno en los hidruros se da por quimisorción o absorción. Las principales características de este proceso son descritas y comparadas con la fisisorción en la tabla 1.4.

Tabla 1.4.: Comparación entre quimisorción y fisisorción [10].

Quimisorción	Fisisorción
El proceso ocurre por especificidad química, donde el adsorbato se une por enlace químico covalente, en el caso del hidrógeno, a uno o varios átomos (en adsorciones disociativas) de la superficie del sólido.	Interacción inducida por fuerzas de Van der Waals con sitios específicos, promovida por la conformación estructural del sitio y por las propiedades electrónicas de la superficie, sin formación de enlace químico.
Se evidencian físicamente cambios en la estructura electrónica tanto del adsorbato como del adsorbente.	Se presenta una perturbación mínima de la estructura electrónica.
Ocurre disociación o reacción química, por lo cual la desorción o no puede llevarse a cabo o requiere de condiciones drásticas para lograrla. En algunos casos, como producto de la desorción se obtienen especies distintas a la adsorbida.	No hay cambio químico.
Las energías de adsorción en los procesos de quimisorción son comparables a los cambios de energía en procesos de reacción entre un sólido y un fluido.	Los valores de energía de adsorción en los procesos de fisisorción son similares o mayores a los cambios de energía de los procesos de condensación del gas.
Generalmente presenta barreras energéticas que controlan la cinética del proceso.	No presentan energía de activación, por lo cual la cinética del proceso está controlada principalmente por procesos de transporte o difusión.
Ocurre a través de la formación de una monocapa de adsorbato y la absorción/difusión de sus átomos constituyentes en el cristal.	Existe la posibilidad de adsorción multi-capa. La formación de una multicapa guarda relación con el proceso de condensación del gas
La quimisorción puede ser exotérmica o endotérmica.	Proceso exotérmico.

De manera general, una idea de la viabilidad de los portadores de hidrógeno como solución para el problema de almacenamiento se puede extraer a partir de

1. Hidrógeno y almacenamiento.

Tabla 1.5.: Hidruros elementales y/o intersticiales de elementos del segundo y tercer periodo [11], temperatura de descomposición o proceso de descomposición y contenido de H_2 .

Elementos 2 ^o periodo	Li	Be	B	C	N	O	
Hidrúro	LiH	BeH ₂	B ₂ H ₆	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	
Temp. (°C) o mét. de desc.	800	250	-	Reformado	Desc. térmica catalítica	Electrólisis	
Contenido de H_2 (% en peso)	12,7	18,3	22	25	18	11	
Elementos 3 ^{er} periodo	Na		Mg	Al	Si	P	S
Hidrúro	NaH		MgH ₂	AlH ₃	SiH ₄	PH ₃	SH ₂
Temp. (°C) o mét. de desc.	-		300	-	380[12]	-	-
Contenido de H_2 (% en peso)	5		7,6	10	12,5	8,8	<5

la comparación de los hidruros de los elementos más ligeros de la tabla periódica, presentados en la Tabla 1.5. A partir del contenido de hidrógeno (reportado como porcentaje en peso) es claro que los hidruros del segundo periodo, particularmente el metano y el amoniaco, son los compuestos más interesantes. Sin embargo, las temperaturas de descomposición o los procesos requeridos para la liberación de H_2 son las principales limitantes.

Particularmente en el caso del metano y otras fuentes orgánicas, es importante resaltar que la mayor parte del hidrógeno empleado industrialmente en la actualidad proviene del procesamiento de hidrocarburos a través de cuatro procesos ampliamente conocidos: el reformado con vapor (*“steam reforming”*), la oxidación parcial, el auto-reformado catalítico, el cual acopla la exotermicidad de la oxidación parcial con la endotermicidad del reformado con vapor, y el proceso denominado *“water gas shift”* [13]. Sin embargo, las condiciones de presión y temperatura requeridas, los controles de equilibrio del sistema y los subproductos generados, han hecho inviable la aplicación de alguno de estos procesos en la producción de hidrógeno en un sistema de transporte a pequeña escala.

De otra parte, el amoniaco ofrece a primera vista ciertas ventajas tales como como la existencia de métodos de producción a gran escala relativamente económicos y una alta densidad gravimétrica (18 % en peso) [14]. Sin embargo, los requerimientos energéticos para la disociación de la molécula, la toxicidad y la posible formación de NO_x como subproductos son aspectos a contemplar en la valoración de su utilidad como posible fuente de hidrógeno.

Adicionalmente, debido a que a condiciones ambientales el amoniaco, el metano y otros compuestos como los boranos, silanos y la fosfina, se encuentran en estado gaseoso, la densidad volumétrica de hidrógeno no es favorable. Particularmente, en el caso de los tres últimos mencionados su toxicidad e inflamabilidad suman limitantes para su posible uso en automóviles [11].

1.2. Almacenamiento de hidrógeno (problemas y estrategias).

Por lo anterior, de los compuestos hidrogenados de la Tabla 1.5 el H_2O y los hidruros de litio, berilio, sodio, magnesio y aluminio son las alternativas más viables para el almacenamiento/producción de hidrógeno en medios de transporte.

Como se observa en la Figura 1.1.1, la producción de H_2 a partir del agua es la piedra angular de la producción de energía en el contexto de la economía del hidrógeno. Sin embargo, debido a que el proceso requiere energía, aún no existe un proceso con un balance energéticamente favorable. La luz solar es la fuente energética ideal para la electrólisis del H_2O y aunque ya se han reportado procesos que integran celdas fotovoltaicas con un catalizador para la disociación de la molécula de agua [15, 16], las eficiencias son aún bajas (2,5%) y aspectos adicionales de estabilidad del dispositivo deben ser tenidos en cuenta para que puedan ser empleadas en dispositivos prácticos para el almacenamiento de energía.

Por otra parte, a primera vista los hidruros de metales ligeros y alanatos (hidruros de aluminio) representan una buena alternativa para el almacenamiento de hidrógeno en la medida en que algunos permiten el almacenamiento de forma reversible a temperatura ambiente. Sin embargo, esta característica es útil solamente para hidruros formados por metales más pesados, pues como se observa en la tabla 1.5, los hidruros de metales más ligeros requieren altas temperaturas para la descomposición.

Este aspecto está estrechamente relacionado con la estabilidad del hidruro. De manera general se puede decir que la entalpía de formación del hidruro es equivalente a la entalpía de descomposición ($-\Delta H_f = \Delta H_d$). De esta manera, un valor muy negativo de $-\Delta H_f$ representa una alta estabilidad del hidruro formado y por ende un requerimiento mayor de temperatura para lograr su descomposición. Por ejemplo, mientras el hidruro de $LaNi_5H_6$, con una capacidad de almacenamiento de 0,9% en peso, se descompone a temperatura ambiente ante una variación de presión, el hidruro de MgH_2 , uno de los hidruros más atractivos para el almacenamiento de hidrógeno, presenta una capacidad de almacenamiento de 7,6% en peso pero requiere una temperatura de 300 a 400 °C y vacío para liberar el H_2 . Adicionalmente, aparte de la temperatura de descomposición, existen otros aspectos tales como la regeneración, que en la actualidad constituyen las principales barreras a superar para la obtención de hidruros altamente eficientes y funcionales.

La reacción de disociación del enlace H-H es un proceso lento y activado que es catalizado por superficies metálicas, sin embargo, la formación de capas de óxido y la adsorción de otras moléculas limitan la accesibilidad del hidrógeno a los sitios activos en las superficies. Este aspecto, sumado a la baja reactividad del magnesio en la disociación del hidrógeno hacen que las temperaturas de operación de un dispositivo basado en este hidruro sean mayores que las mencionadas para la descomposición.

Frente a este problema, se han planteado dos alternativas interesantes que permiten cierto grado de manipulación de la potencial actividad de la superficie metálica en la reacción de disociación del hidrógeno y la estabilidad final del material respecto a la descomposición. La primera consiste en la optimización del proceso de síntesis de nanopartículas para obtener superficies reactivas óptimas

1. Hidrógeno y almacenamiento.

y la segunda es la adición de otras especies químicas u otros metales, ya sea tanto como agentes desestabilizantes del hidruro final o como agentes catalíticos para la disociación de hidrógeno. Puntualmente, la desestabilización consiste en la adición de una especie química que, en las condiciones de descomposición del hidruro, favorece la formación de especies deshidrogenadas logrando así obtener una termodinámica más favorable.

Estos hidruros reciben el nombre de hidruros complejos. Como ejemplo, Vajo et al. [17] reportaron que la adición de MgH_2 al compuesto LiBH_4 , el cual libera hidrógeno cuando reacciona con agua, mejora la termodinámica requerida del sistema en el sentido en el que la reacción de descomposición del LiBH_4 puro (13,6 % en peso de hidrógeno) presenta un ΔH_d de $67 \text{ kJ}/(\text{mol de H}_2)^{-1}$ pero la mezcla 2:1 de este compuesto con el MgH_2 presenta una ΔH_d de $25 \text{ kJ}/(\text{mol de H}_2)^{-1}$ con una leve reducción de la densidad gravimétrica de hidrógeno almacenada (11,4 % en peso). De la misma manera en la actualidad se evalúan diferentes combinaciones de hidruros de elementos ligero con óxidos metálicos (como Cr_2O_3 , Nb_2O_3) y metales (como Ni, Cr, Ti) como agentes desestabilizantes o como catalizadores para mejorar la cinética de la reacción de disociación de H_2 a temperaturas más favorables.

1.2.2. Almacenamiento Físico.

1.2.2.1. Almacenamiento por compresión

El almacenamiento de gases en tanques a altas presiones es la estrategia más común empleada para el transporte y comercio de gases en la actualidad. Debido a la existencia de la tecnología y el conocimiento para la manipulación de gases en tanques presurizados, este tipo de almacenamiento se ha usado como primera alternativa en coches tanto eléctricos como de motores de combustión y se proyecta como la solución a corto plazo para los problemas asociados al almacenamiento de hidrógeno.

Para el almacenamiento de las cantidades de hidrógeno requeridas en un coche resulta poco práctico y poco eficiente la utilización de tanques convencionales fabricados con aleaciones de aluminio, cobre y acero. Por ejemplo, un tanque de acero con una densidad alrededor de 6,5 g/L y una resistencia a la tracción de 4600 bares, permite el almacenamiento de una densidad volumétrica de 35 a 40 gH_2/L pero a una densidad gravimétrica de tan solo 1 % en peso aproximadamente [1].

Por lo anterior, se han desarrollado materiales más ligeros y de mayor resistencia que permiten almacenar cantidades de gas a altas presiones con mejores relaciones de peso. Ejemplo de ello son los materiales compuestos (o composites) con los cuales en teoría se lograría almacenar hidrógeno a una densidad volumétrica aproximada de 45 a 50 g/L y una densidad gravimétrica de 4 a 4,5 % en peso, en un cilindro con una densidad alrededor de $\sim 3 \text{ g/L}$ y con una resistencia a la tracción de 15.000 bares. Estos valores hipotéticos representan una clara mejora para el almacenamiento de hidrógeno comparados con los valores mencionados para cilindros de acero.

1.2. Almacenamiento de hidrógeno (problemas y estrategias).

En la actualidad, ya se dispone de tanques de materiales compuestos para el almacenamiento de hidrógeno que, combinados con sistemas de enfriamiento, permiten el almacenamiento de hidrógeno a presiones entre 300 y 700 bares con una densidad volumétrica entre 14 a 28 gH₂/L y gravimétrica entre 3,4 y 4,7 % en peso [5].

Sin embargo, la mejora en la densidad volumétrica va en detrimento de la capacidad gravimétrica de almacenamiento debido al incremento en peso del cilindro. Este incremento es generado por el aumento del espesor de las paredes y de los recubrimientos del dispositivo requeridos para soportar estas presiones. Adicionalmente, el uso de estos tanques a altas presiones (>200 bar) con sistemas de enfriamiento, representan una pérdida significativa de espacio en el coche y un incremento en el peso del mismo que conlleva un aumento en el consumo de combustible.

Como alternativa, se ha planteado como reto el diseño de un cilindro con un peso de 110 kg que logre almacenar hidrógeno a una presión de 700 bar. Esto representaría una densidad volumétrica de 30 kg/m³ y una densidad gravimétrica de 6 % en masa. Para tal fin se están desarrollando cilindros compuestos de tres capas: una capa interna polimérica, un recubrimiento de fibras de carbono, el cual le concedería las propiedades de resistencia a la tracción, y una capa externa de un material que le conceda resistencia mecánica y a la corrosión.

El diseño de cilindros con características como las mencionadas resulta en la actualidad potencialmente viable dada la gran variedad de materiales y de herramientas tecnológicas para su manipulación. Sin embargo, existen otros aspectos a contemplar que hacen que el diseño de nuevos dispositivos de almacenamiento a altas presiones no se centre solamente en materiales altamente resistentes. Por un lado, se debe contemplar que la alta difusividad del hidrógeno no solo representa una ventaja en cuanto a la posibilidad de contaminación frente a escapes de gas, sino también un reto en el diseño de las válvulas que controlaran la presión, carga y descarga en estos cilindros. Es también importante mencionar los requerimientos energéticos del proceso de compresión del gas y por último la peligrosidad que representaría el uso de gases comprimidos a elevadas presiones en sitios altamente poblados.

1.2.2.2. Almacenamiento criogénico

El almacenamiento de hidrógeno a bajas temperaturas representa una alternativa interesante para la reducción del volumen, sin reducciones drásticas de las capacidades gravimétricas como las mencionadas con el uso de tanques a altas presiones. Sin embargo, la principal desventaja de esta alternativa de almacenamiento es la temperatura requerida para la licuefacción del H₂.

En el diseño de dispositivos con este fin se deben contemplar aspectos algo más complejos que los planteados para el almacenamiento a altas presiones, como lo son: el control del proceso de licuefacción y el control de la temperatura tanto en el tanque criogenizado como en el proceso de carga y descarga.

El almacenamiento criogénico de hidrógeno se lleva a cabo a una temperatura

1. Hidrógeno y almacenamiento.

Tabla 1.6.: a. Entalpías de conversión de hidrógeno-orto a hidrógeno-para (ΔH_{o-p}) a diferentes temperaturas. b. porcentaje de hidrógeno-orto a diferentes temperaturas.

	Temperatura (K)	ΔH_{o-p} (kJ kg ⁻¹)		Temperatura (K)	Porcentaje H ₂ -orto
a.	300	-270	b.	ambiente	75 %
	77	-519		77	50 %
	T<77	-523		21	0,2 %

de 21,2 K a presiones normales. Bajo estas condiciones se obtiene una densidad volumétrica de 70,8 kg m⁻³, lo cual justifica el interés por esta estrategia de almacenamiento. Sin embargo, la licuefacción de hidrógeno presenta dos aspectos importantes a contemplar: i.) la termodinámica del proceso de cambio de estado (gas a líquido) y ii.) la conservación de la temperatura del gas licuado.

Respecto al primer aspecto, se debe mencionar que el H₂ es una mezcla de isómeros diferenciados por el espín nuclear, el hidrógeno-para y el hidrógeno-orto, los cuales presentan propiedades termofísicas diferentes [18] que resultan relevantes en el diseño de un dispositivo de almacenamiento criogénico. En el hidrógeno-para los espines nucleares de los dos protones están dispuestos de forma antiparalela lo cual genera un espín total nuclear nulo (I=0); en el hidrógeno-orto los espines se encuentran desacoplados generando un espín total de 1 (I=1). El hidrógeno a temperatura ambiente contiene un 25 % de hidrógeno-para y un 75 % de hidrógeno-orto. La relación de este aspecto con el proceso de licuado está en que el hidrógeno-para es el estado termodinámicamente favorecido a bajas temperaturas, por lo cual durante el proceso de licuefacción tiene lugar la conversión de hidrógeno-orto a hidrógeno-para [19]. Dicha conversión no solo es exotérmica sino que es dependiente de la temperatura en el sentido en el que la entalpía de conversión aumenta con el descenso de la temperatura (ver Tabla 1.6a) [1].

Adicionalmente, es importante mencionar que la conversión de hidrógeno-orto a hidrógeno-para es un proceso activado y lento (la conversión a 77 K tiene una vida media de un año aproximadamente), por lo cual en el proceso de conversión se han empleado catalizadores sólidos con superficies activadas o con propiedades paramagnéticas tales como el carbón activo, metales como el níquel o el tungsteno u óxidos paramagnéticos como el óxido de cromo.

La principal incidencia de la exotermicidad de la conversión orto-para se encuentra en que el calor de vaporización del hidrógeno normal y del hidrógeno-para (451,9 kJ/kg) en el punto de ebullición (21,2 K) es menor que la energía liberada por la conversión a esta temperatura (523 kJ/Kg). Esto genera requerimientos adicionales en el proceso y en el diseño de nuevos dispositivos debido a que la licuefacción no puede llevarse a cabo en el mismo tanque de almacenamiento. Sumado a lo anterior, el almacenamiento de hidrógeno en estado líquido presenta pérdidas por evaporación (0,4 % por día en tanques de 50 m³) que se incrementan en la medida en que el tanque de almacenamiento es más pequeño.

Finalmente, de manera general se puede mencionar que en la valoración de la

1.2. Almacenamiento de hidrógeno (problemas y estrategias).

eficiencia de un dispositivo de almacenamiento criogénico de hidrógeno es clave contemplar los requerimientos energéticos del proceso de licuefacción, estimados en un 40 % del contenido calorífico del tanque, y las pérdidas por evaporación. Este balance a primera vista revela que este tipo de almacenamiento no resulta altamente eficiente y en la actualidad es empleado principalmente en aplicaciones donde el almacenamiento y consumo se da en tiempos cortos.

1.2.2.3. Almacenamiento por encapsulamiento o fisisorción

Otra alternativa para el almacenamiento de hidrógeno es la reducción de las repulsiones intermoleculares mediante la interacción con un sólido ya sea por fisisorción o por quimisorción. En la actualidad, los sólidos representan el medio de almacenamiento de hidrógeno más interesante debido al bajo riesgo que representa su manipulación, a la necesidad de condiciones menos drásticas comparadas a los requerimientos para el almacenamiento a altas presiones o a bajas temperaturas y a la versatilidad debido a la extensa variedad de compuestos y estructuras existentes. Adicionalmente, como se puede extraer de lo mencionado sobre las alternativas anteriores, a pesar del desarrollo de nuevos dispositivos y materiales para almacenamiento a altas presiones o condiciones criogénicas, estas alternativas no logran alcanzar los requerimientos actuales en cuanto a densidad volumétrica de hidrógeno, cuyos máximos se estiman en alrededor de 40 kg m^{-3} de H_2 para almacenamiento a altas presiones y al rededor de 71 kg m^{-3} de H_2 para almacenamiento en estado líquido a temperaturas $<30 \text{ K}$.

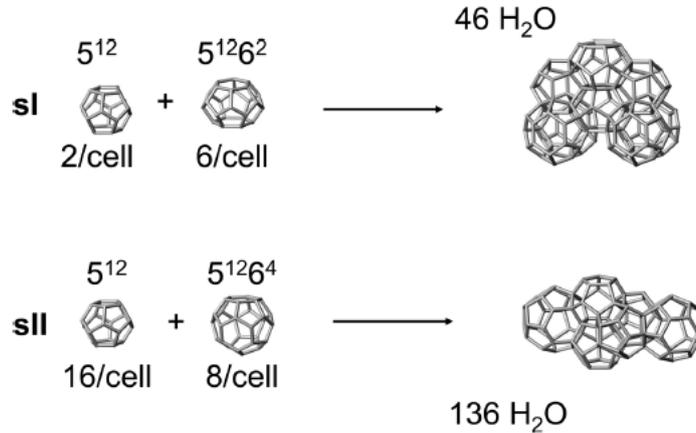
Encapsulación de hidrógeno. Clatratos

Una alternativa de almacenamiento de hidrógeno en estado sólido es la encapsulación de moléculas de H_2 en el interior de cajas conformadas por moléculas unidas por puentes de hidrógeno [20, 21, 22]. Particularmente, los clatratos más explorados para tal fin, compuestos de moléculas de agua, se forman a bajas temperaturas y altas presiones (2 kbar aproximadamente [22]); encapsulando pequeñas moléculas, como metano, dióxido de carbono o hidrógeno, a través de la formación de cavidades de diferentes tamaños, que en su conjunto se asocian formando una red cristalina estable. Existen diferentes tipos de estructuras de clatratos de las cuales las más exploradas son: las estructuras conocidas como sI y sII (ver Figura 1.2.1 [23, 24]), las cuales pueden almacenar hidrógeno en una proporción que va de 6 moléculas por caja, hasta una molécula de hidrógeno por cada dos moléculas de agua a presiones elevadas [20].

Una propiedad interesante de los clatratos de hidrógeno con estructura sII es su aparente estabilidad a presiones atmosféricas cuando la temperatura se mantiene por debajo de 150 K [21, 25]; sin embargo, el desarrollo de aplicaciones con este material está limitado por las elevadas presiones requeridas para su formación ($\sim 2000 \text{ bar}$ [20]) a mayores temperaturas. Frente a este problema, se ha planteado como estrategia la adición de compuestos que favorezcan la formación de estas

1. Hidrógeno y almacenamiento.

Figura 1.2.1.: Estructuras sI y sII de clatratos (Figura tomada de [23]).



estructuras cristalinas a menores presiones. La estabilidad de los clatratos obtenidos bajo esta estrategia esta determinada por la posibilidad de obtener cajas de diferentes tamaños, ocupadas por diferentes relaciones moleculares y con diferentes estabilidades, que una vez asociadas logran conformar una red cristalina más estable que la obtenida por cajas similares compuestas solamente por H_2O . Sin embargo, la presencia de otras moléculas encapsuladas en el material reduce los contenidos de hidrógeno almacenables.

Un ejemplo de estos clatratos fue obtenido por Lee et al. [26], quienes sintetizaron clatratos (a presión atmosférica) compuestos de cajas de dos tamaños, empleando tetrahidrofurano (THF) como agente estabilizante.

De esta manera, manipulando las condiciones de formación, temperatura, presión y las concentraciones de los componentes finales, es posible ajustar, aunque con ciertas limitaciones, la estructura y estabilidad final del clatrato. De esta manera se han logrado obtener densidades gravimétricas de hidrógeno que van desde el 2 % en peso, en clatratos con altos contenidos de THF ($THF > 2\%$), hasta el 4 % en clatratos obtenidos con bajos contenidos de THF ($1\% < THF < 2\%$) y elevadas presiones.

La potencial aplicabilidad de este tipo de materiales en el almacenamiento de hidrógeno a conducido al desarrollo de nuevos clatratos con unidades estructurales diferentes a moléculas de agua. Neiner et al. [24] reportaron la síntesis de clatratos de silicio con estructura tipo I estables a presión y temperaturas ambiente, formados a partir de la descomposición a 573 K de sales sódicas de silicio en presencia de bromuro de amonio y en atmósfera inerte. A partir de los resultados obtenidos por NMR, identificaron la presencia de bajas cantidades de hidrógeno en el interior de las cavidades, unido de manera no covalente a la estructura cristalina.

De otro lado, bajo el concepto de “contenedor molecular” [27], Saal et al. [28]

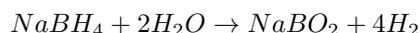
1.2. Almacenamiento de hidrógeno (problemas y estrategias).

exploraron teóricamente la posibilidad de la encapsulación de hidrógeno dentro de cavidades generadas por un conjunto de moléculas orgánicas, principalmente anillos aromáticos unidos por átomos de oxígeno, carbono o azufre. Los resultados reportados indican que aunque la encapsulación de las moléculas de hidrógeno dentro de este tipo de cavidades presenta elevadas barreras energéticas, luego de la encapsulación se obtendrían estructuras más estables en las que las moléculas encapsuladas interactuarían con la superficie interna de las semi-esferas orgánicas. Por lo anterior, las investigaciones en esta área se centran en la formación de cavidades cuyos poros presenten menores barreras energéticas para la difusión del gas.

Aunque las evidencias de la encapsulación de hidrógeno en clatratos de agua, de silicio o en semi-esferas orgánicas, permiten pensar en esta estrategia como una alternativa para el almacenamiento del gas, aún existen grandes limitaciones cinéticas y prácticas de cara al desarrollo de aplicaciones para el transporte del gas en vehículos. Las principales limitaciones cinéticas están asociadas a las velocidades de formación de los clatratos, las cuales son normalmente lentas y requieren, como se mencionó, condiciones especiales de presión y temperatura.

Adicionalmente, de acuerdo a las estrategias de encapsulación planteadas, existen dos vías para lograr extraer el hidrógeno encapsulado: la primera es la descomposición en el caso de los clatratos de agua y THF. Esta vía de extracción implica la destrucción no reversible del material y un consumo de energía adicional al requerido en la formación. La segunda vía de extracción es la manipulación de la temperatura o presión en el caso de almacenamiento en clatratos de silicio o semi-esferas orgánicas. Esta vía es altamente dependiente de las barreras energéticas de difusión de las moléculas de hidrógeno hacia el exterior de las cavidades, las cuales son normalmente altas -en el caso de las semi-esferas- o los contenidos de hidrógeno almacenable no son significativos -en el caso de los clatratos de silicio-.

Como posible solución a estas limitaciones, Shin et al. [29] recientemente reportaron la síntesis de un material que combina el concepto de clatratos estabilizados por la adición de moléculas orgánicas con el uso de compuestos que en su descomposición liberan hidrógeno. El material sintetizado bajo esta aproximación, denominado "clatrato químico", está compuesto por una sal cuaternaria de amonio, tetra-n-butilamonio, combinada con el borohidruro de sodio, NaBH_4 ; compuesto que en su reacción con agua libera hidrógeno de acuerdo a la reacción:



De esta manera, de forma aparente se logra superar en un 27 % la capacidad de almacenamiento de hidrógeno alcanzada con el clatrato de THF- H_2O obtenido a altas presiones; sin embargo, los resultados no han sido confirmados y las densidades gravimétricas obtenidas en este material (0,5 % en peso, para el hidrógeno físicamente encapsulado y 1,35 % en peso, para el hidrógeno químicamente almacenado) no logran alcanzar las metas propuestas.

1. Hidrógeno y almacenamiento.

1.2.2.4. Almacenamiento por fisisorción

Materiales de carbono: poliméricos, activos y microporosos.

En la actualidad se conoce una gran variedad de materiales de carbono nanoestructurados, diferenciados principalmente por las topologías estructurales inducidas por la distribución de los átomos. De manera general, los materiales de carbono que se han evaluado para el almacenamiento de H_2 se pueden clasificar en cuatro grupos: i) las cadenas poliméricas, de las cuales se pueden destacar materiales como los polímeros con microporosidad intrínseca (PIMs [30]) y los polímeros hiper-entre-cruzados (HPC) [2]. ii) Los materiales formados por anillos o laminas de anillos de carbono, generalmente grafito, a partir de los cuales se han desarrollado y caracterizado una gran variedad de materiales tales como los grafenos [31], los fullerenos y los nanotubos de carbono [32, 33]. iii) Los materiales de carbono con estructuras denominadas nanofases diamonoides, que se definen como estructuras cristalinas compuestas de átomos o anillos de átomos de carbono dispuestos en las posiciones de la red cristalina del diamante y cuyos extremos se encuentran saturados por átomos de hidrógeno [34]. Finalmente, se deben mencionar iv) los materiales amorfos de carbono activado [35], sin embargo, aunque representan una distribución amorfa a gran escala, están compuestos generalmente por estructuras grafiticas o poliméricas con un alto número de defectos induciendo macro y microporosidades.

La forma de almacenamiento de hidrógeno en estos materiales depende, aunque no estrictamente, del tipo de distribución de los átomos de carbono. Por ejemplo, los materiales con estructuras amorfas y diamonoides almacenan hidrógeno tanto por quimisorción como por fisisorción, mientras que las estructuras poliméricas y laminares lo hacen principalmente por fisisorción. La presencia de hidrógeno quimisorbido en estos materiales se da por la existencia de especies de carbono insaturadas. En las estructuras diamonoides simples por ejemplo, la presencia de átomos de carbono sp^3 en los extremos conduce a la saturación con átomos de hidrógeno fuertemente unidos por enlaces covalentes. De esta misma manera se encuentra parte del hidrógeno almacenado en los materiales amorfos y en los extremos de los materiales laminares con defectos. Por otra parte, el hidrógeno fisisorbido almacenado en los polímeros, nanotubos o en estructuras grafiticas, se encuentra adsorbido por la acción de fuerzas de dispersión (definidas con más detalle en el próximo capítulo) generadas por la distorsión de las nubes electrónicas de la molécula de hidrógeno y del material adsorbente.

Como es de esperarse, la liberación de H_2 a partir de materiales con altas cantidades de hidrógeno quimisorbido requiere elevadas temperaturas. Por ejemplo, materiales como los fullerenos logran almacenar altos contenidos de hidrógeno a través de reacciones de hidrogenación a 670 K y 81 bares de presión o 900 K y 162 bares de presión empleando catalizadores, llegando a proporciones carbono-hidrógeno desde 60:18 hasta 60:50 en el caso de los hidrofúllerenos [36]. De manera similar, se han desarrollado fullerenos dopados con metales tales como escandio y titanio que pueden almacenar hidrógeno con densidades gravimétricas de 10 y

1.2. Almacenamiento de hidrógeno (problemas y estrategias).

12 % en peso respectivamente [36, 37]. Sin embargo, la fortaleza de los enlaces que permiten la unión del hidrógeno al material hacen que para su liberación sean necesarias condiciones drásticas de reacción o el uso de reactivos líquidos que inducen la deshidrogenación, lo que a su vez limita considerablemente el rango de condiciones para el desarrollo de aplicaciones de almacenamiento reversible de H_2 .

Los materiales de carbono amorfos o activados mecánica o químicamente almacenan hidrógeno tanto por quimisorción como por fisisorción. Las densidades gravimétricas máximas obtenidas con estos materiales están al rededor del 10 o 12 % en peso, con un requerimiento de temperatura de 226 a 476 K para lograr la liberación del hidrógeno [36].

Por otra parte, en el caso de fisisorción en materiales amorfos, la debilidad de la interacción (aproximadamente 5 KJ/mol [38, 39]), hace necesario el uso de presiones considerables de hidrógeno y bajas temperaturas para alcanzar los máximos de adsorción. Estos valores máximos alcanzados se encuentran entre 5,0 y 7,4 % en peso a temperaturas entre los 75 y 77 K [36]. Adicionalmente, las capacidades de almacenamiento de los grafenos y el grafito se ubican también dentro del rango de hidrógeno fisisorbido en materiales amorfos.

En este mismo sentido, Gallego et al. [35], a partir de la evaluación experimental de las densidades del H_2 adsorbido al interior de los microporos de carbonos activos, estimaron que para lograr una adsorción significativa de H_2 (8,1 % en peso) a temperatura ambiente y 207 bares de presión, el material debe presentar poros de $\sim 9\text{\AA}$ de diámetro y 1 cm^3/g de volumen de poro. Este resultado resalta la potencial utilidad de los materiales y la necesidad de mejorar los métodos de síntesis para obtener materiales con propiedades particulares.

Por lo anterior, también resulta claro que la forma más atractiva de almacenamiento en materiales amorfos, activos y/o microporosos es la fisisorción, ya que estos materiales presentan elevadas áreas superficiales específicas, microporosidad, bajo peso y una apreciable capacidad de adsorción, aunque altamente dependiente de la presión y de la temperatura. Los compuestos nanoestructurados, por su parte, logran densidades gravimétricas de 0,3 a 1,2 % en peso a 298 K (y hasta un 6 % a 77 K [33]), lo cual ha puesto en duda su aplicabilidad para el almacenamiento de hidrógeno si se comparan tanto las capacidades de adsorción, como los costos requeridos para su síntesis con respecto a los materiales amorfos.

Zeolitas

Las zeolitas son sólidos porosos cristalinos, compuestos de tetraedros de Si^{4+} (en el caso de la sílice pura) y Al^{3+} con una amplia variedad de conformaciones estructurales. La presencia de tetraedros de Al^{3+} induce la presencia de cargas negativas deslocalizadas sobre la superficie, que son compensadas por protones o cationes metálicos como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} entre los más comunes. Dos características importantes de estos materiales, útiles para el almacenamiento de hidrógeno, son: la facilidad de intercambiar estos cationes por otros metales y las elevadas áreas superficiales específicas que poseen. Estas propiedades han permitido la

1. Hidrógeno y almacenamiento.

evaluación de la interacción entre la molécula de hidrógeno y diversos cationes metálicos tanto teórica como experimentalmente y la valoración de relación entre el contenido de metales y la cantidad de hidrógeno adsorbido[1].

Hasta el momento, las zeolitas no representan una buena alternativa para el almacenamiento de hidrógeno debido a su elevada densidad y baja capacidad de adsorción [40], pero de sus estudios con diversos metales se han podido identificar aspectos importantes que juegan un papel fundamental en la interacción entre los metales y el hidrógeno. Particularmente se ha logrado conocer que las energías de interacción son mayores mientras más elevado es el valor de la relación carga/radio del metal; este aspecto, sumado al hecho de que la accesibilidad y el apantallamiento de la interacción generada por los átomos de oxígeno [2] inciden de manera clave en la adsorción de hidrógeno, condujo a la evaluación de las posibilidades de adsorción de hidrógeno en diversas estructuras zeolíticas con distintos metales. Como resultados destacables se puede mencionar que la energía de adsorción de hidrógeno en zeolitas con cationes Mg^{2+} , en particular la zeolita Y, es de -18 kJ/mol [41]. Estos resultados indican que un posible ajuste de las energías de adsorción, a los valores deseados, sería posible mediante una selección racional del catión. Se estima que estos valores deseados, para el caso de la adsorción de hidrógeno, deben estar entre -15 y -25 kJ mol⁻¹; valores con los cuales se lograrían adsorciones considerables, sin alterar significativamente la cinética de desorción [42, 43].

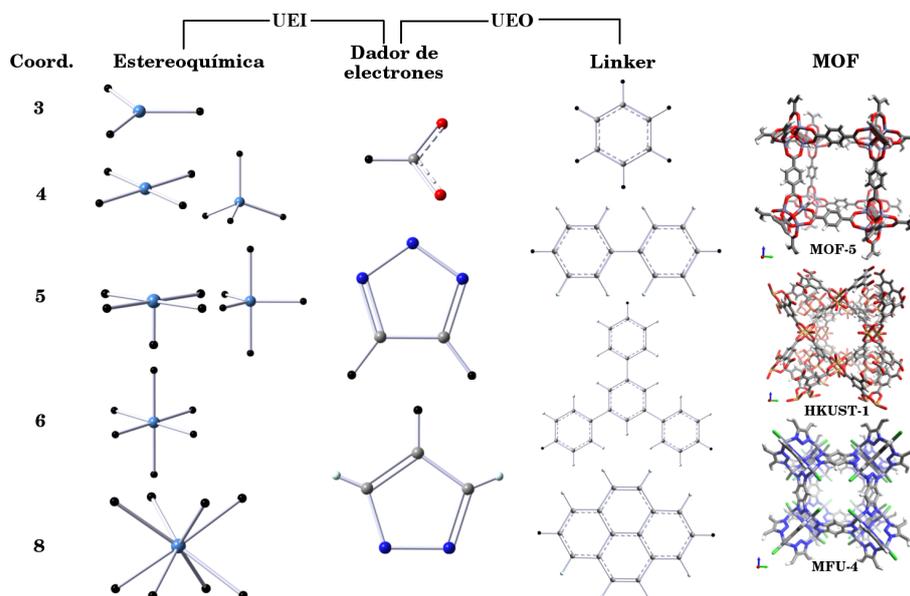
Como se mencionó anteriormente, la capacidad de adsorción de hidrógeno de las zeolitas se ve afectada por su elevada densidad, a pesar de las elevadas áreas superficiales y de los amplios poros y cavidades que se pueden encontrar. Por ejemplo, las densidades gravimétricas reportadas están entre 0,5 % en peso para la ZSM-5 a 1 bar de presión y 1,8 % en peso para la Na-Y, ambos valores medidos a 77 K. De manera general se estima que las densidades gravimétricas de hidrógeno obtenidas en las zeolitas no superan el 2 % a 77 K ni el 1 % a temperatura ambiente [1]. Aunque teóricamente se han estimado capacidades máximas de 2,6 y 2,9 % [40], estos valores no han sido observados experimentalmente.

1.2.2.5. Metal Organic Frameworks - MOFs

Durante la última década, la búsqueda de estrategias de síntesis de materiales con propiedades particulares ha apuntado al desarrollo nuevos materiales, en particular de sólidos cristalinos nano-estructurados. Una de estas estrategias, la química reticular [44, 45, 46, 47, 48], ha conceptualizado la síntesis de materiales cristalinos microporosos, transformandola en la combinación racional de unidades químicas estructurales (unidades secundarias) bien definidas, para obtener redes cristalinas con propiedades estructurales particulares. Los cristales microporosos metal-orgánicos, conocidos como MOFs (Metal Organic Frameworks), son una extensa familia de materiales que ejemplifican la utilidad de este paradigma.

1.2. Almacenamiento de hidrógeno (problemas y estrategias).

Figura 1.2.2.: Esquema de composición de los MOFs con algunos ejemplos de donores, linkers y MOFs. En negro se indican las posiciones por las cuales cada fragmento se enlazaría al siguiente para finalmente conformar el MOF.



Composición.

Los MOFs están compuestos de dos tipos de unidades estructurales secundarias (UES), una unidad secundaria orgánica (UEO) y otra unidad secundaria inorgánica (UEI, ver Figura 1.2.2). La unidad molecular orgánica tiene dos funciones dentro del MOF, la primera es actuar como ligando (mono o polidentado) y como anión compensante de la carga del complejo, proporcionando así tanto los átomos o grupos dadores de electrones, que se acomplejaran con el o los átomos metálicos, como las cargas negativas necesarias para estabilizar el complejo. En algunos MOFs tales como el PCN-9 [49] y UiO-66 [50] la estabilización de las cargas negativas introducidas por el ligando requiere la presencia de protones adicionales.

La segunda función de la unidad molecular orgánica o ligando, es la de anclar a través de enlaces covalentes y/o coordinados un número determinado de unidades moleculares inorgánicas. Frente a este aspecto, la flexibilidad y estabilidad de la molécula orgánica y la disposición de los átomos o grupos dadores de electrones juegan un papel fundamental en la conformación estructural y resistencia final de la red cristalina. Particularmente, la naturaleza del ligando está estrechamente relacionada con la dimensión de los poros, el área superficial del material y la resistencia a la temperatura. Entre las estructuras de los ligandos encontradas en

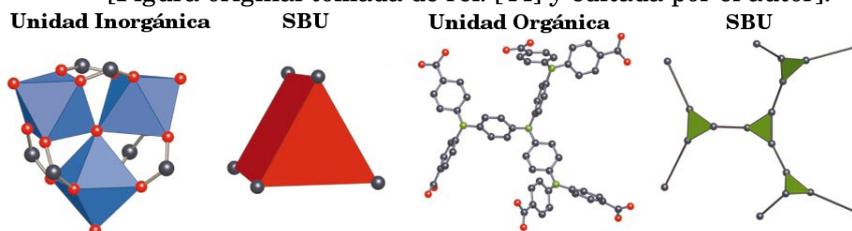
1. Hidrógeno y almacenamiento.

los MOF se encuentran compuestos cíclicos saturados o insaturados, sustituidos comúnmente con grupos dadores carboxilato ($-\text{COO}^-$), átomos de oxígeno, átomos de nitrógeno o grupos nitrogenados.

De otro lado, la UEI está constituida o por un complejo metálico de elementos de transición principalmente, que puede tener desde uno hasta varios átomos metálicos (del mismo o diferente metal), o por un número indefinido de átomos metálicos enlazados a través de los ligandos y que en su conjunto definen un entorno inorgánico dentro de la red cristalina. Un aspecto importante de esta unidad es que la estereoquímica de la coordinación de los átomos metálicos define en gran medida la conectividad del cluster inorgánico, donde la conectividad es entendida como el número de puntos por los cuales es posible extender la red cristalina a partir de los grupos dadores asociados a un cluster inorgánico. Adicionalmente, parte de las propiedades del MOF están relacionadas con la estabilidad y con la química del complejo.

Estructura.

Figura 1.2.3.: Representación del concepto de “unidad estructural secundaria, UES” (SBU de sus siglas en ingles) empleado en síntesis reticular [Figura original tomada de ref. [44] y editada por el autor].



Como se mencionó, un ligando en un MOF puede tener varios grupos donores que se enlazan a diferentes clusters inorgánicos y de la misma manera un cluster inorgánico puede ser coordinado por varios grupos donores provenientes de diferentes ligandos. Por lo cual, debido a la gran cantidad de ligandos y UEIs posibles, el número de redes cristalinas y composiciones probables es muy amplio [51]. Con el objetivo de racionalizar el amplio espectro de posibilidades, esta diversidad de estructuras tanto de UEIs como de UEOs, se ha esquematizado en función de la geometría definida por las conectividades y coordinación, para el caso de las UEIs, y por las conectividades y estructura particular en el caso de las UEOs (Figura 1.2.3 [44]). De esta manera, a partir de la evaluación de los posibles acoplamientos entre estructuras geométricas es posible evaluar, predecir o diseñar MOFs con propiedades y topologías particulares.

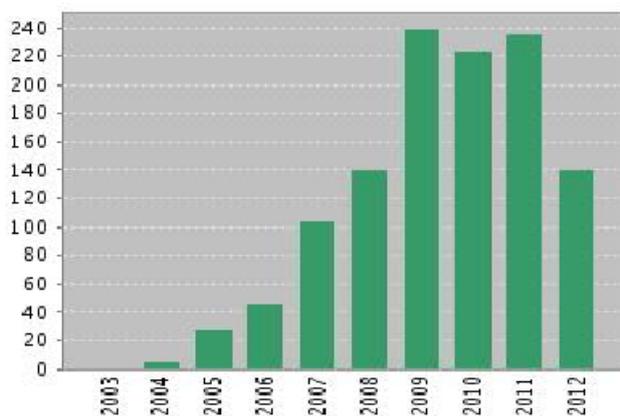
1.2. Almacenamiento de hidrógeno (problemas y estrategias).

Almacenamiento de hidrógeno en MOFs.

El potencial uso de los MOFs para almacenar altas cantidades de hidrógeno tiene como soporte la evidencia experimental, extensamente documentada, de la interacción entre los metales de transición y el hidrógeno molecular [52, 53]. En general, todos los catalizadores industriales de reacciones que involucran hidrógeno como reactivo contienen metales de transición como principales centros activos para la activación y/o disociación de la molécula de hidrógeno; como ejemplo se puede citar la síntesis de metanol a partir de gas de síntesis que emplea como catalizador cobre soportado sobre óxido de zinc y alúmina o el proceso Fischer-Tropsch en el que se emplean catalizadores de hierro o cobalto [13].

Por lo anterior, y debido a la posibilidad de obtener materiales con composiciones puntuales, centros metálicos con coordinaciones y estados de oxidación específicos dentro de un sólido cuyas propiedades, como tamaño de poro y área superficial, pueden ser manipulables, se ha generado una gran expectativa en cuanto a las potenciales aplicaciones de los MOFs en diferentes campos como la catálisis, fotoquímica, adsorción, almacenamiento y separación de gases.

Figura 1.2.4.: Publicaciones reportadas en los últimos 10 años relacionadas con los tópicos: *metal-organic frameworks* y *hydrogen storage*. Datos obtenidos a partir de la base de datos "Web of Knowledge" en Junio del 2012.



Respecto a la adsorción y almacenamiento de H_2 , durante los últimos años se han reportado más de 1.000 publicaciones en el área (ver Figura 1.2.4). Particularmente, las recientes publicaciones de Zhou et al. [54], Murray et al. [55] y otros autores [56, 57, 58, 59], brindan una clara idea de la magnitud de los esfuerzos de investigación y de la potencial utilidad de los MOFs para el almacenamiento y separación de gases. De estas publicaciones, en las que se recopilan las capacidades de adsorción a diferentes condiciones de presión y temperatura de un gran número de estructuras, es posible identificar los mejores candidatos

1. Hidrógeno y almacenamiento.

y con ellos las variables críticas a tener en cuenta para mejorar las propiedades de adsorción de un MOF. Una selección de materiales con propiedades de adsorción interesantes realizada a partir de las publicaciones mencionadas y de otros reportes experimentales, se presenta en la Tabla 1.7.

Resulta complejo realizar una comparación sistemática de los resultados de la Tabla 1.7 debido a la heterogeneidad de los procesos de activación y de las condiciones de los experimentos realizados para la captura de resultados. Sin embargo, un análisis preliminar, que se realizará con más detalle para algunas estructuras en el capítulo 5 de esta memoria, permite observar que no existen relaciones claras entre las propiedades del material para adsorber hidrógeno con propiedades estructurales tales como el área superficial y el volumen libre o con las energías de adsorción.

En este sentido, a partir de simulaciones con técnicas Monte Carlo, Frost et al. [65] sugirieron que la capacidad de adsorción de un MOF a bajas presiones podría presentar una relación proporcional con las energías de adsorción, a presiones intermedias con el área superficial y a altas presiones con el volumen libre. Sin embargo, en un estudio posterior los mismos autores [66] observaron que a bajas presiones, esta dependencia con las energías de adsorción no es tan clara. Por lo cual, se requiere de la evaluación de aspectos adicionales tales como el tamaño de los microporos y el volumen libre del material.

Por otra parte, debido a inconsistencias entre resultados experimentales se observó que los procesos de síntesis y activación de muestras de un mismo material jugaban un papel fundamental en las capacidades de adsorción de hidrógeno [67, 68]. En este sentido, la presencia de moléculas de solvente en los poros del material restringe la adsorción de hidrógeno y genera una sobrevaloración de las densidades gravimétricas y una subvaloración de las densidades volumétricas. Por lo cual, la evaluación computacional de las propiedades de los materiales resulta útil para valorar la calidad de las muestras.

Respecto a la naturaleza de la interacción $H_2 \cdots \text{MOF}$, las primeras evaluaciones detalladas de este aspecto fueron realizadas teóricamente [69, 70, 71, 72, 73, 74]. A partir de estos estudios y de resultados experimentales de difracción de neutrones [75, 76, 77] se ha confirmado que la adsorción de hidrógeno en MOFs se produce sobre las unidades secundarias inorgánicas (UEI) preferentemente, en un proceso mediado principalmente por fuerzas de dispersión. Adicionalmente, de los resultados se observa que la fortaleza de la interacción depende tanto de la composición, como de la topología de la UEI. De otro lado, aunque una parte del hidrógeno almacenado en un MOF también se ubica sobre los ligandos, la fortaleza de la adsorción en estos sitios es baja, por lo cual poco atractiva para el uso del material a condiciones de baja presión y temperaturas cercanas a los 298 K.

Desde el punto de vista microscópico, la formación de complejos de H_2 con metales de transición, con energías de interacción de ~ 40 kJ/mol [53], están caracterizadas por la retrodonación de electrones a partir del metal a los orbitales antienlazantes de la molécula de hidrógeno [78]. Sin embargo, aún no hay evidencia de este tipo de interacciones en el proceso de adsorción de hidrógeno en MOFs. En este sentido, los resultados teóricos y experimentales sugieren que estas interac-

1.2. Almacenamiento de hidrógeno (problemas y estrategias).

Tabla 1.7.: Selección de MOFs con altas capacidades de adsorción de hidrógeno a 77 K. Energías de adsorción, E_{ads} (kJ/mol), presión, P (bar) y área superficial BET (o Langmuir (L), m^2/g).

Name	% en peso	g/L	E_{ads}	Pres.	Area Sup.
[Mn(DMF) ₆] ₃ [†] [60]	6,9	60	-10,1	90	2100
MIL-101(Cr) [54]	6,1	26,1	-9,3-10,0*	80	5900
MOF-177 [57]	7,5	32 – 48	-	70	4756
	1,25			1	
HKUST-1 [57]	3,6	-	-4,5-6,8		1958
	2,9	-	-	1	
PCN-6 (catenated) [54]	7,2	40,2	-	50	3800 (L)
PCN-6 [54]	4,2	11,8	-	50	2700 (L)
PCN-20 [54]	6,2	-	-	50	3525
	2,1			1	
Mn-BTT [54]	5,1	60 (abs)	-	50	2100
PCN-10 [48]	2,34	18		1	
	4,33	33,2		20	
PCN-11 [54]	5,04	37,8	-	45	1931
	2,55	19		1	
UMCM-2 [54]	6,88	-	-	46	5200
Cu ₂ (QPTC) NOTT-103 [61]	2,56	36+-	-	1	2929
	6,11			20	
	7,22			60	
Cu ₃ (tdbb) NOTT-112 [62]	7,07	50,3 (abs)	-5,64,-4,74	40	3800
	2,3			1	
	10			77	
UMCM-150 [54]	5,7	36	-	45	2300
MOF-5 [54]	7,6	42,1	-3,8,-4,8	40	3800
	1,32			1	
Ni ₃ (OH)(bppc) ₃ [54]	4,15	43,9	-	20	1553 (L)
MOF-505, Cu ₂ (BPTC) [54]	4,0	37,3	-	20	1670
	2,48		-	1	1646
PCN-12 [63]	3,05			1	
PAF-1 [34]	10,7		4,6	48	7100 (L)
COF-102 [64]	7,24		3,9	35	3620

[†] Formula reportada: [Mn(DMF)₆]₃[(Mn₄Cl)₃(BTT)₈(H₂O)₁₂]₂ 42CH₃OH.

1. Hidrógeno y almacenamiento.

ciones son promovidas principalmente por fuerzas de dispersión e interacciones electrostáticas débiles, por lo cual, los ordenes de magnitud de las energías de interacción, oscilan entre 5-13 KJ/mol.

Estas interacciones, de muy baja fortaleza, resultan insuficientes para el desarrollo de aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno. Claramente, estas bajas energías de adsorción se explican a partir de los estados de coordinación de los cationes metálicos y del efecto de apantallamiento de la interacción metal-H₂ que ejercen las nubes electrónicas de los ligandos.

Como posible alternativa para la mejora de la fortaleza de las interacciones H₂ ··· MOF, se han evaluado MOFs con centros metálicos expuestos [79, 71, 80, 81, 82, 83] obtenidos a partir del uso de UEIs con topologías particulares que luego de la evacuación dejan posiciones de coordinación libres. Varios reportes teóricos y experimentales se han realizado sobre MOFs con esta característica con metales como el Mn [84, 85], cobre [61, 86, 63] (para los cuales se han reportado energías de adsorción entre 8,0-13,0 kJ/mol) o cobalto [49] (para el cual se han reportado energías de adsorción experimentales de 10,1 kJ/mol).

Una comparación clara del efecto de la accesibilidad del centro metálico y el tipo de metal puede realizarse a partir de los resultados reportados para el MOF-5 [87], el MOF-74 [41] y el CPO-27 [82, 88]. El MOF-5 y el MOF-74 presentan como característica común la presencia de Zn(II) en la UEI. Sin embargo, mientras los átomos de Zn(II) en el MOF-5 presentan una estequiometría tetraédrica con todas las posiciones saturadas, los átomos de Zn(II) en el MOF-74 presentan una coordinación octaédrica con una posición libre luego de la extracción del solvente. Por otro lado, el MOF-74 y el CPO-27 son MOFs isoestructurales donde la única diferencia es la composición del CPO-27, del cual se han reportado estructuras con Ni(II), Mg(II) y Co(II). Las entalpías isostéricas de adsorción y las densidades gravimétricas reportadas para estos materiales son 5,4, 8,3 y 13,4 kJ/mol y 4,5-7,1, 2,8, 1,8 % en peso, para el MOF-5, MOF-74 y CPO-27 respectivamente. Respecto a las energías de adsorción, mientras el incremento en el ΔH_{ads} del MOF-5 al MOF-74 se debe al grado de exposición del centro metálico, el incremento de la interacción del MOF-74 al CPO-27 puede relacionarse con la mayor relación carga/radio del metal [82], lo cual en otras palabras indica que una menor densidad electrónica sobre el centro metálico favorece la fortaleza de adsorción.

De manera contraria, la comparación de las densidades gravimétricas revela mejores resultados para el MOF-5 y para el MOF-74, lo cual responde claramente al volumen libre y el área superficial del material. De esta manera, un MOF con características óptimas para la adsorción de hidrógeno debe tener un balance de las diferentes propiedades físicas.

La búsqueda de algunas de estas características óptimas a través de la caracterización microscópica de la adsorción de hidrógeno en MOFs, empleando técnicas químico-computacionales, ha definido la línea de trabajo seguida en el desarrollo de la presente investigación, cuyos resultados, análisis y conclusiones se presentarán en los próximos capítulos.

2. Caracterización de la adsorción de gases en sólidos microporosos.

Durante la última década, ha sido evidente el auge del uso de materiales sólidos en diversas aplicaciones industriales. Este auge ha sido argumentado en gran medida, por el desarrollo de procesos sostenibles. Esto a su vez, ha intensificado los estudios enfocados en la mejora de los procesos de síntesis y caracterización de sólidos cristalinos con propiedades bien definidas. Particularmente, la sinergia entre estudios experimentales y teóricos ha contribuido de manera significativa tanto a la comprensión de diversos fenómenos a escalas micro y macroscópicas, como al diseño de nuevos materiales funcionales.

Desde el punto de vista teórico-computacional, el objetivo principal del uso de técnicas químico-computacionales es el de proporcionar información a escala molecular tanto de propiedades observables experimentalmente, como de propiedades microscópicas que -luego del análisis adecuado- puedan ser correlacionadas con un observable o con una tendencia con sentido físico (un ejemplo de ello son las cargas atómicas). Por lo tanto, para establecer una metodología computacional para la caracterización de las propiedades de adsorción de un material es indispensable tener una idea clara del conjunto de propiedades que intervienen en el fenómeno, conocer la información experimental disponible y a partir de esto, definir las variables calculables que permiten una valoración teórica a nivel cualitativo o cuantitativo.

Con lo anterior en mente, en el presente capítulo se expondrán inicialmente los conceptos y propiedades que guardan estrecha relación con el estudio de las propiedades de adsorción de un material sólido microporoso. Posteriormente, se expondrán los fundamentos conceptuales de los métodos químico-computacionales empleados en el presente estudio, haciendo énfasis en la utilidad de cada método para el cálculo de propiedades y en la obtención de información relevante para la caracterización de la adsorción de H_2 en MOFs.

2.1. Aproximación macroscópica

De manera general, para la caracterización de un material sólido microporoso, con potencial utilidad para el almacenamiento de gases, se requiere de una detallada evaluación de: i.) la composición del material, ii.) las propiedades estructurales, iii.) la capacidad máxima de adsorción bajo determinadas condiciones de presión y temperatura y iv.) los aspectos termodinámicos relacionados con la adsorción y la estabilidad del material bajo las condiciones de uso. De manera

2. Caracterización de la adsorción de gases en sólidos microporosos.

similar, a un estudio experimental, la evaluación computacional de estas propiedades (y otras propiedades relacionadas) requiere del uso de diversos métodos cuya selección depende de la información requerida, la naturaleza física del fenómeno evaluado y de los recursos computacionales disponibles.

Adicionalmente, dentro de las cuatro categorías mencionadas existe también una gran variedad de propiedades y métodos de determinación y/o cálculo. Por lo tanto, a continuación se presenta una breve descripción de algunas propiedades de interés y de su importancia en el análisis de las propiedades de adsorción de un material.

2.1.1. Composición

La determinación cuantitativa y cualitativa de la composición de una muestra se realiza con un alto grado de precisión combinando la información detallada de su origen o del proceso de síntesis con técnicas espectroscópicas de análisis elemental y métodos de análisis cuantitativo, tales como la absorción atómica, la espectroscopia de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP, de sus siglas en inglés), análisis gravimétrico y termogravimétrico, entre otros.

Particularmente, la determinación de la composición resulta clave en la determinación de la capacidad máxima de adsorción de un gas en un sólido microporoso, pues se ha demostrado que para el estudio de materiales microporosos con propósitos de almacenamiento de gases, la eficiencia del proceso de activación y la determinación de la cantidad de solvente retenido por la muestra resulta clave para la estimación cuantitativa de la capacidad máxima de adsorción del material [89]. La activación en este caso, hace referencia al proceso mediante el cual el solvente u otras especies adsorbidas son evacuadas del interior de los canales y cavidades.

Por lo anterior, aunque la determinación de la composición de la red cristalina puede realizarse en la actualidad con precisión, la determinación de especies adsorbidas, diferentes al adsorbato de interés, como paso posterior al proceso de activación, es también importante, en especial para la valoración precisa de la capacidad de almacenamiento de gas del material. En este aspecto, la estimación teórica de las capacidades de adsorción puede contribuir a la identificación de ineficiencias en los procesos de activación.

Respecto a la importancia de la activación del material, se ha reportado que la presencia de solvente al interior de los microporos aparte de bloquear centros de adsorción, induce a errores en la estimación de las capacidades gravimétricas y volumétricas de adsorción [68, 90, 67]. En el caso de las estimaciones gravimétricas de adsorción de H_2 , el uso de muestras con moléculas de solvente presentes generan una capacidad gravimétrica de adsorción mayor que la real (teniendo en cuenta que el H_2 es la molécula de menor peso). Lo contrario ocurre con las estimaciones volumétricas, en cuyo caso la capacidad de adsorción es subestimada debido a la ocupación parcial del volumen libre de los poros del material.

2.1.2. Propiedades estructurales.

La determinación detallada de las propiedades estructurales de un material microporoso también juega un papel fundamental en la determinación de sus potenciales usos. Si bien la composición del material determina la naturaleza y fortaleza de las interacciones [82, 91], la topología y propiedades estructurales de la red determinan en gran medida las concentraciones finales de adsorbato almacenables a altas presiones. Adicionalmente, estas controlan la difusividad del gas adsorbido al interior de los poros del material durante el proceso de carga y descarga [48, 63, 92, 86]; aspecto clave para el almacenamiento de gas en vehículos de transporte.

Las principales propiedades estructurales, estrechamente relacionadas con la capacidad de adsorción de un gas, y las técnicas experimentales empleadas para su evaluación se relacionan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1.: Propiedades estructurales de materiales microporosos y técnicas experimentales comúnmente empleadas para su determinación.

Propiedad	Técnica experimental
Posición de los átomos en la celda unidad	Difracción de rayos X y neutrones
Área superficial	Adsorción de gases
Volumen de poro	Adsorción de gases
Distribución y tamaño de poros	Adsorción de gases
Centros de adsorción de H_2	Difracción de neutrones

La determinación de la *posición de los átomos* que componen la celda unidad de un material cristalino se realiza de manera estándar a través de experimentos de difracción de rayos X o neutrones y el posterior análisis de los patrones de difracción obtenidos. De manera similar a la determinación de la composición, la calidad de la resolución estructural del cristal depende en gran medida de la calidad de la muestra y del proceso de evacuación del solvente. Muestras con altos contenidos de solvente y/o residuos de síntesis pueden generar desorden en la estructura final del material. Adicionalmente, es importante resaltar que la determinación de la estructura cristalográfica del material es un paso previo clave para aplicación de cualquier técnica químico-computacional de cálculo, tal como se mencionará en la siguiente sección.

Por otra parte, la determinación del *área superficial*, el volumen de poro y la distribución de los diámetros de poro de un material, se realiza de manera general a partir del análisis de la isoterma de adsorción de un gas de prueba [93]. La isoterma de adsorción se construye a partir de la determinación consecutiva de la cantidad de gas adsorbido por una cantidad de muestra conocida del material en un amplio rango de presiones y a una temperatura conocida. De acuerdo al tipo de medición, la determinación de la cantidad de gas adsorbida se determina a partir de una diferencia de presión (método volumétrico) o por una diferencia de masa (método gravimétrico), aplicando para cada caso ciertas correcciones inherentes a

2. Caracterización de la adsorción de gases en sólidos microporosos.

cada tipo de medición [94, 93].

Para la determinación de propiedades estructurales, el análisis de la isoterma se realiza generalmente ajustando la curva experimental obtenida, carga de gas en función de la presión, a una expresión matemática que representa un modelo aproximado del proceso de adsorción de moléculas sobre una superficie. Para tal fin, los modelos comúnmente empleados para el ajuste y análisis de las isotermas de adsorción en MOFs y otros materiales microporosos son el modelo de Langmuir y el modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET).

Particularmente, para la determinación del área superficial de MOFs (m^2/g), definida como la extensión de superficie de los microporos del cristal accesible a una molécula de prueba de área conocida (por lo general N_2), se emplea el modelo de BET. En vista de que la adsorción -fenómeno estrictamente superficial- depende de la proporción del área del cristal en contacto con el adsorbato, esta propiedad puede relacionarse con la cantidad de gas adsorbido bajo ciertas condiciones y restricciones [66]. Respecto a la adsorción de H_2 en MOFs, algunos resultados sugieren que la cantidad de gas adsorbido puede correlacionarse con el área superficial a presiones intermedias [65, 66]. Sin embargo, debido a la influencia de otros factores tales como las energías de adsorción, la distribución de los centros de adsorción y el diámetro y volumen de poro, no puede realizarse una clara generalización respecto a la relación área superficial-carga de adsorbato en un rango de presión

Por otra parte, *el volumen* (cm^3/g) y la *distribución de los diámetros de poro* representan una medida del espacio libre al interior de los microporos del material. De manera similar al área superficial, estas propiedades proporcionan una idea del espacio efectivo potencialmente ocupable por las moléculas de adsorbato en los canales y cavidades accesibles del material. El volumen de poro puede correlacionarse con la capacidad de almacenamiento de un gas a altas presiones [65]; condición en la que la superficie del material se considera saturada y el incremento en la carga de gas retenido se debe principalmente al llenado de poros.

Con la distribución del diámetro de poros, propiedad que proporciona una medida del tamaño de los poros y cavidades presentes en una muestra de material ¹, es posible obtener una idea de la accesibilidad del adsorbato a las cavidades del material siempre y cuando se tenga una medida del diámetro cinético de este. Adicionalmente, debido a que la interacción de una molécula con la superficie de un material se ve favorecida por la presencia de cavidades con dimensiones próximas a su diámetro molecular [93] (efecto conocido bajo el nombre de *confinamiento* [95, 96]), la distribución de los diámetros de los poros permite estimar el potencial aporte del confinamiento en la adsorción y la utilidad de un material en la separación y almacenamiento de gases [97, 98, 99, 35].

Finalmente, para una caracterización estructural detallada es indispensable la identificación de los *centros de adsorción*. Esta información es útil tanto para la mejora como para el diseño de nuevos materiales adsorbentes. La técnica expe-

¹Expresada experimentalmente a través de la gráfica de la distribución estadística de los diámetros de cavidades/poros en un rango determinado.

2.1. Aproximación macroscópica

rimental empleada para la determinación de los centros de absorción/adsorción y reacción de hidrógeno tanto en hidruros y materiales microporosos [94] como en complejos metálicos y enzimas [53], consiste en el análisis de los patrones de difracción obtenidos mediante difracción de neutrones a bajas temperaturas (~ 25 - 33 K) o difracción de rayos X a temperatura variable [77]. Cabe mencionar que la determinación de los centros de adsorción de H_2 en MOFs a través de difracción de rayos X se realiza de manera indirecta, tomando como adsorbato argón, el cual interactúa con la superficie del material a través de interacciones similares a las que gobiernan la adsorción de H_2 .

Como resultado del análisis de los patrones de difracción se obtienen mapas de ocupación que indican las regiones de alta densidad de hidrógeno (o de electrones en el caso de las medias con rayos X) los cuales, luego de una superposición [75, 76] brindan una idea de las posiciones de adsorción y de la ocupación total de los microporos del material a diferentes presiones [100]. Mediante la aplicación de estas técnicas se han identificado y confirmado aspectos claves para la mejora de la adsorción de H_2 en MOFs tales como: la topología de la superficie y de los centros de adsorción, el efecto de los ligandos y de la accesibilidad de los centros metálicos [53, 77, 88, 76, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 86, 107, 108, 100].

Es importante mencionar que a las condiciones ideales de funcionamiento de un dispositivo para el almacenamiento de gases, y debido a: que los experimentos de difracción de neutrones se realizan a bajas presiones y temperaturas (22-33K) y a que a mayores temperaturas las interacciones están limitadas por el incremento de la energía cinética molecular, los centros de adsorción de hidrógeno -determinados empleando estas técnicas-, varían. Sin embargo, la caracterización de los centros de adsorción más fuertes y los efectos de la topología de la red cristalina en la adsorción permiten identificar las condiciones adecuadas para superar esta barrera, la cual constituye el principal reto en el diseño de materiales microporosos útiles para el almacenamiento de hidrógeno por fisisorción.

2.1.3. Determinación de la capacidad máxima de adsorción.

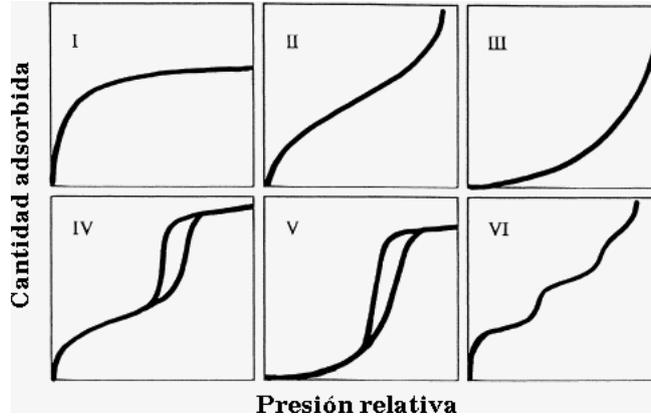
Como se menciona en el apartado anterior, las isotermas de adsorción son la herramienta fundamental para la determinación tanto de algunas propiedades estructurales de un sólido microporoso, como de la máxima capacidad de adsorción de gas de un material. En la práctica, la determinación de esta última está estrechamente relacionada con el comportamiento de la curva de adsorción, lo cual a su vez depende de la naturaleza del material y del tipo de interacciones adsorbato-adsorbente.

Tomando como referencia la clasificación de las diferentes curvas de adsorción propuestas por la IUPAC (ver Figura 2.1.1), la mayoría de isotermas de adsorción de hidrógeno obtenidas para materiales microporosos como los MOFs se clasifican como isotermas de tipo I².

²Es importante mencionar que las isotermas de fluidos en estado supercrítico no necesariamente se ajustan a los tipos de isoterma presentados en la Figura 2.3.1 [109]. Sin embargo, en el caso de las

2. Caracterización de la adsorción de gases en sólidos microporosos.

Figura 2.1.1.: Clasificación de las isothermas de adsorción de acuerdo a la IUPAC [110, 10]



En este tipo de isothermas, la saturación del material adsorbente o capacidad máxima de adsorción corresponde al límite superior de la curva. Este límite se determina como paso posterior al ajuste de la curva experimental a un modelo teórico de isoterma como el de Langmuir o de BET, mencionados anteriormente.

Un aspecto importante a tener en cuenta en la interpretación de las capacidades de adsorción determinadas experimentalmente es que el valor obtenido corresponde a la cantidad de gas en exceso, sin incluir el gas que bajo las mismas condiciones ocuparía el volumen libre de los poros del material. Por lo tanto, esta medida representa el efecto de la red cristalina y específicamente de la superficie del material en el almacenamiento de un gas. Matemáticamente, esta relación entre adsorción en exceso y adsorción absoluta se expresa como:

$$N_{exc} = N_{abs} - \rho V_{poro} \quad (2.1.1)$$

donde N_{exc} es la cantidad en exceso de gas adsorbido, N_{abs} representa la cantidad absoluta (o total) de gas adsorbida y retenida en el volumen que contiene la muestra, ρ representa la densidad del gas a las condiciones de presión y temperatura del experimento y V_{poro} es el volumen de poro o libre de la material.

Sin embargo, en la evaluación de un material para el almacenamiento de un gas para su uso como combustible en medios de transporte, la capacidad de adsorción absoluta es el valor más importante a tener en cuenta, pues este representa el contenido total de combustible disponible en el depósito. Adicionalmente, otro valor de gran utilidad es la cantidad de gas liberable a partir del depósito lleno. Este último valor se determina descontando la carga de gas adsorbida en el material, a las condiciones establecidas para la liberación, de la capacidad de adsorción

isothermas de adsorción de hidrógeno se ha observado de manera general un buen ajuste a pesar de que los rangos de presión y temperatura (normalmente 77 K o mayor) a los que se alcanza la saturación son superiores a la presión (~13 bar) y temperatura (~33K) críticas del fluido.

2.1. Aproximación macroscópica

absoluta determinada previamente.

Como se mencionó en el capítulo anterior, la capacidad de adsorción de H_2 en un material se expresa como el porcentaje en peso o densidad gravimétrica, $\%peso_{H_2}$ (ver ecuación 1.2.1), y como la relación de peso de gas almacenado por unidad de volumen o densidad volumétrica ρ_{H_2} (g_{H_2}/cm^3 , ver ecuación 1.2.2). La detallada valoración de estas dos cantidades y la energía de adsorción, discutida en el siguiente apartado, representan el objeto central de estudio en la valoración de materiales para el almacenamiento de gases.

2.1.4. Propiedades termodinámicas y cinéticas.

El conjunto de propiedades termodinámicas útiles en la caracterización de un sólido con potencial utilidad para el almacenamiento (y separación) de gases son:

- La estabilidad térmica de la red.
- Los coeficientes de difusión.
- La entalpía de adsorción.

La *estabilidad de la red*, determinada experimentalmente con técnicas termogravimétricas, es clave en la evaluación del potencial uso del material a condiciones de presión y temperatura particulares y ante la presencia de sustancias que pueden afectar la estabilidad del material tales como moléculas de solvente, residuos de síntesis o contaminantes presentes en las corrientes de H_2 y en la atmósfera.

Un material útil para el almacenamiento de hidrógeno debe ser estable a las condiciones establecidas como objetivos para su uso en medios de transporte (presión máxima 100 bar y temperatura de -40 a 85 °C, Tabla 1.3). Si bien aunque la estabilidad térmica de la red depende directamente de la composición, muchos MOFs soportan temperaturas superiores al máximo valor establecido y hasta 573 y 773 K [111]. Por lo anterior, la resistencia a la temperatura en principio no representa un mayor inconveniente en cuanto a la utilidad de los MOFs para almacenamiento de gases. Sin embargo, otros factores como la humedad o la presencia de contaminantes adsorbidos al interior de los microporos, si imponen limitantes importantes respecto a la estabilidad y a la adsorción selectiva del gas. Por lo anterior, no es posible realizar una generalización en este aspecto para todos los MOFs debido a la estrecha dependencia de esta propiedad con la composición y a la naturaleza reactiva de los componentes del material.

Por otra parte, otro aspecto a considerar es la *cinética de carga y descarga* del dispositivo. Este aspecto está íntimamente relacionado con la difusividad del adsorbato al interior de los canales y cavidades del material [70, 112, 113]. La difusividad de un gas en un material microporoso depende de la topología de la red y de la relación de su diámetro cinético con los diámetros de las ventanas más estrechas del material [99]. Esta propiedad se evalúa experimentalmente a través de la determinación tanto de los coeficientes de difusión, como de las barreras energéticas que limitan la difusión del adsorbato.

2. Caracterización de la adsorción de gases en sólidos microporosos.

Respecto a la difusión de H_2 al interior de los microporos del material, los coeficientes de difusión -obtenidos empleando dispersión quasi-elástica de neutrones [114, 112, 94]- sugieren que la movilidad de las moléculas al interior de los canales del material no representa una limitante importante para la adsorción y desorción del H_2 . Por lo cual este factor, si bien es interesante para valorar la utilidad de un MOF en la separación cinética de gases, no ha sido abordado detalladamente desde el punto de vista experimental con un enfoque a la evaluación de las propiedades de almacenamiento de H_2 .

Desde el punto de vista computacional la valoración de las dos primeras propiedades mencionadas (estabilidad de la red y cinética de carga y descarga), que dependen tanto de la composición como de la estructura, requieren del uso de metodologías de alto costo como lo son las técnicas fundamentadas en aproximaciones químico-cuánticas o de técnicas de simulación molecular fundamentadas en campos de fuerza. A pesar de que el uso de estas últimas, particularmente de la dinámica molecular, es de gran utilidad y permiten el tratamiento de sistemas de gran tamaño con bajos costos computacionales, la principal limitante, para el estudio de la estabilidad estructural de los MOFs, es la carencia de campos de fuerza que permitan hacer una representación precisa de la amplia variedad de estructuras. Cabe mencionar que la amplia variedad de estructuras imposibilita la generación sistemática de parámetros de forma computacionalmente eficiente y de bajo costo [115].

Finalmente, *la entalpía de adsorción* cuantifica la fortaleza con la que una cantidad de gas se adsorbe sobre una superficie, bajo ciertas condiciones de presión y temperatura. Esta variable representa en la actualidad uno de los aspectos claves a mejorar para alcanzar las metas establecidas de almacenamiento de H_2 en MOFs [48]. Experimentalmente, el método más usado para la determinación de las entalpías de adsorción de H_2 en MOFs es el método isostérico. Este método proporciona la energía de adsorción asociada a una cantidad definida de gas adsorbida sobre una muestra, lo cual se denomina técnicamente calor isostérico de adsorción.

Alternativamente, una determinación de la fortaleza de la interacción adsorbato-adsorbente puede obtenerse mediante espectroscopia infrarroja [83, 116, 117]. Esta técnica permite la caracterización de los diferentes centros de adsorción presentes en la superficie de un material en función de la fortaleza de la interacción. En el caso de la adsorción de hidrógeno, molécula inicialmente inactiva en el infrarrojo, la aplicación de esta técnica es posible gracias al efecto polarizante de las interacciones de dispersión que promueven la fisisorción del gas. La alta sensibilidad de esta técnica permite adicionalmente valorar efectos adicionales que influyen en la adsorción como lo son las interacciones laterales, el ambiente próximo a los centros de adsorción y la incidencia de la concentración de adsorbato en las energías de adsorción de centros particulares de la superficie [118].

Como se mencionó en el capítulo anterior, las mayores entalpías de adsorción de H_2 en MOFs (a 77 K) se encuentran al rededor de $\sim 10-13$ kJ/mol para materiales como el PCN-9 y el CPO-27 respectivamente [49, 88]. Estos materiales presentan como característica común la presencia de centros metálicos expuestos

2.2. Aproximación Químico-Computacional

a la superficie del material. Sin embargo, a partir de estimaciones experimentales y teóricas, se ha planteado que para almacenar cargas significativas de H_2 en materiales microporosos a temperatura ambiente se requiere de interacciones con energías superiores a 15 kJ/mol e inferiores a 25 kJ/mol, para favorecer la desorción [42, 43]. La obtención de energías de adsorción en el rango mencionado, en un material con las propiedades físicas adecuadas para el almacenamiento de las cargas de gas establecidas como objetivos (5,5 % en peso y 40 g/L para 2017) a condiciones óptimas de presión y temperatura (100 bar max. y 233 K min.), es el objetivo principal que orienta las investigaciones en el área actualmente.

2.2. Aproximación Químico-Computacional

En la sección anterior se mencionaron brevemente las propiedades y variables que permiten caracterizar un material microporoso con potencial utilidad para el almacenamiento de H_2 y la utilidad de la información obtenida a partir de los experimentos de adsorción. A continuación, se expondrán los fundamentos conceptuales de un conjunto de técnicas computacionales que permiten realizar una aproximación teórica a las propiedades mencionadas, aportar información adicional a nivel molecular y predecir las propiedades de adsorción de materiales.

La gran mayoría de las propiedades mencionadas en la sección anterior pueden ser estimadas empleando técnicas computacionales. Dichas técnicas tienen como fundamento desde simples teoremas geométricos, útiles para la determinación de propiedades estructurales, hasta una serie de postulados físico-químicos que hacen posible el cálculo de propiedades que dependen tanto de la estructura como de la composición del material, tales como las energías de adsorción o las capacidades máximas de adsorción.

Tomando como referencia la idea anterior, el conjunto de métodos computacionales empleados en el presente estudio pueden ser clasificados en dos grupos de acuerdo al fundamento conceptual sobre el que reposan los algoritmos de cálculo implementados: i. Los métodos geométricos y ii. los métodos para el cálculo de la energía del sistema.

Previamente, es importante resaltar que para estimar el valor de alguna propiedad, como las mencionadas, empleando alguna técnica computacional es indispensable conocer la composición y la estructura del material. En otras palabras, la composición del material y su estructura cristalográfica representan el conjunto de datos de partida del estudio computacional. Sin embargo, cabe mencionar que los resultados obtenidos a partir de los cálculos o simulaciones pueden contribuir a la corrección o mejora de los parámetros estructurales reportados para un material. Por ejemplo, esta práctica es útil en la asignación de las posiciones de los átomos de hidrógeno de los ligandos del material o en la corrección de desorden en las estructuras reportadas.

2. Caracterización de la adsorción de gases en sólidos microporosos.

2.2.1. Métodos geométricos.

Los métodos geométricos permiten el cálculo de propiedades estructurales que si bien dependen en alguna medida de la composición, su cálculo es posible empleando relaciones geométricas simples, como las distancias inter-moleculares e inter-atómicas, partiendo de valores estándar de radios atómicos y/o moleculares. Por lo anterior resulta claro que los métodos geométricos permiten la valoración teórica de propiedades que dependen principalmente de la posición de los átomos y de la topología de la red.

De las propiedades mencionadas en la sección anterior (Tabla 2.1), el área superficial, el volumen de poro y la distribución de diámetros de poro son propiedades que se estiman con cierto grado de precisión a través de: (i) la simple aplicación de un análisis geométrico de la estructura [99] o (ii) la aplicación de metodologías más sofisticadas como las técnicas Monte Carlo (MC) [119, 120], en las que las relaciones geométricas se combinan con postulados probabilísticos para la obtención de valores estadísticamente consistentes.

De manera similar a un experimento de adsorción, la variable clave para calcular las propiedades mencionadas, empleando métodos geométricos, es la cantidad de partículas que pueden ser ubicadas al interior de los poros del material. Desde el punto de vista computacional, para esta estimación se requiere en primer lugar de metodologías eficientes para la localización del volumen ocupable por las partículas de prueba [120]. En segundo lugar, un conjunto de parámetros y algoritmos para la cuantificación de la variable puntual a determinar. A continuación se describen dos alternativas empleadas en el presente estudio para valorar los diámetros de los poros y el área superficial.

i. Discretización del espacio intracristalino.

Un análisis geométrico simple puede realizarse superponiendo una red homogénea de puntos a una porción significativa del cristal que contenga todos los tipos de cavidades y poros presentes en el material, o a la celda unidad aplicando condiciones periódicas. Cada punto de la red así definida representa una posición, y a su vez un volumen, del espacio intracristalino. El espacio libre y la potencial ocupabilidad de este volumen por parte de una molécula de adsorbato puede definirse en función del diámetro cinético/molecular del adsorbato y de los radios atómicos (por lo general se emplean los radios de van der Waals) de los átomos que componen el material.

Alternativamente, la identificación de los puntos de la red localizados en el volumen libre correspondiente a los microporos del material puede realizarse en función de la energía. De esta manera, empleando una función de energía potencial, los puntos para los cuales la energía es superior a un determinado límite o en los que la distancia es menor a la definida por el mínimo del potencial, se consideran como puntos que se superponen con los átomos de la estructura; de manera contraria, los puntos restantes corresponden a aquellos localizados en los poros del material. Cabe mencionar que el volumen libre determinado con esta

2.2. Aproximación Químico-Computacional

metodología requiere de un análisis detallado posterior, pues la accesibilidad a las regiones del volumen libre encontradas para un determinado adsorbato depende del tamaño del adsorbato y de las ventanas de los microporos [120].

Una vez identificadas las regiones del espacio correspondientes al volumen libre de van der Waals es posible calcular propiedades estructurales tales como los diámetros de las cavidades, poros y ventanas mediante la inserción de partículas esféricas de diferentes diámetros. En la actualidad la implementación de esta estrategia, combinada con postulados teóricos adicionales tales como la teoría de percolación [120, 99] han permitido la identificación cualitativa de los diámetros de poro limitantes para la difusión de adsorbatos de tamaños particulares, los diámetros de las cavidades más grandes de un material y las regiones del volumen libre inaccesibles.

La calidad y comparabilidad de los resultados obtenidos empleando esta aproximación, respecto a los valores calculables a partir del análisis de las isotermas de adsorción, dependen estrictamente del tamaño de la red de puntos empleada para representar el espacio intracristalino. Sin embargo, el tamaño de una red de puntos es proporcional al tiempo de cálculo requerido, por lo cual el uso de una alta densidad de puntos requiere de tiempos de ejecución largos y por lo tanto de la implementación de algoritmos y/o estrategias de programación más eficientes como las usadas en el código PLATON para la estimación del volumen libre [121] o las áreas accesibles al solvente [122].

ii. Combinación con el método Monte Carlo (MC).

Por otra parte, Düren et. al [65, 119] implementaron una estrategia para el cálculo del área superficial accesible de un material microporoso que, de acuerdo a recientes evaluaciones [123, 65], proporciona una aproximación cualitativa de gran calidad en comparación con las áreas superficiales determinadas experimentalmente, empleando una isoterma de adsorción y el método de BET.

Con este método, se realiza una generación aleatoria de puntos sobre una superficie esférica definida por los radios de van der Waals de los átomos del material y el radio de una partícula de prueba. Posteriormente, luego de la valoración de la superposición de cada uno de estos puntos con la superficie generada de forma similar para todos los átomos de la celda unidad del material, se define la fracción de puntos que no se solapan y este dato se usa para estimar el área accesible como la sumatoria de dichas fracciones de área.

Es importante resaltar que mientras el costo computacional y la calidad de los resultados obtenidos empleando una red homogénea de puntos depende de las dimensiones de la matriz de puntos generada, la calidad de los resultados obtenidos empleando las metodologías descritas en este apartado depende del número de ciclos -en el caso de la primera aproximación- o del número de puntos sobre la superficie de cada átomo evaluados durante el cálculo.

2. Caracterización de la adsorción de gases en sólidos microporosos.

2.2.2. Cálculo de la energía de un sistema de partículas.

Para la determinación de las propiedades que dependen estrechamente tanto de la estructura como de la composición del material se requiere del uso de metodologías que contemplen dentro de sus fundamentos una representación precisa de la naturaleza fisico-química de los componentes del material y de las interacciones moleculares.

Desde el punto de vista teórico, más allá del cálculo de cualquier propiedad particular del sólido, el problema central en torno al cual se definen las diferentes aproximaciones químico-computacionales es la localización de los estados que un sistema de partículas, ya sea finito o periódico, puede adoptar dentro de un conjunto de postulados teóricos y bajo ciertas condiciones que representan de manera aproximada el ambiente real del sistema. Para identificar estos estados, se requiere de una evaluación precisa y eficiente de la superficie de energía³ definida por el espacio configuracional del sistema.

La energía total de un sistema está definida como la sumatoria de las contribuciones a la energía cinética de cada uno de los componentes del sistema y de la energía potencial generada por las diversas interacciones entre partículas. De forma general, para un sistema en equilibrio bajo ciertas condiciones termodinámicas, los estados configuracionales más probables corresponden a aquellos en los que la energía total del sistema alcanza valores mínimos.

Partiendo de esta idea y tomando como referencia el conjunto de postulados a partir de los cuales se realiza una descripción teórica de las partículas que componen el sistema y sus interacciones, las diferentes aproximaciones computacionales para el cálculo de la energía y propiedades del sistema se pueden clasificar en dos grupos: i. los métodos para la simulación de colectivos moleculares y ii. los métodos químico-cuánticos.

Por otra parte, un aspecto fundamental para la evaluación computacional de los procesos de adsorción, que depende estrechamente de la composición y estructura del adsorbente y del adsorbato, es la naturaleza de las interacciones no enlazantes que se presentan entre las partículas (átomos y moléculas) del sistema. Si bien, a través de un estudio computacional es posible caracterizar los tipos de interacciones presentes en un sistema, un conocimiento previo razonable de este aspecto es clave para la selección de un método particular de cálculo, la selección de los parámetros a utilizar y la interpretación de los resultados obtenidos.

Por lo anterior, de forma adicional a la exposición de los dos grupos de métodos químico-computacionales empleados para la caracterización de las propiedades de adsorción de un material microporoso, se presentará una descripción general de los conceptos asociados a la interpretación de las fuerzas interacción molecular.

³Ya sea energía interna, libre o las entalpías de formación obtenidas luego de la aplicación de las correcciones térmicas correspondientes.

2.2.2.1. Simulación de colectivos moleculares.

Las técnicas computacionales para la simulación de colectivos moleculares permiten la caracterización de las propiedades de adsorción de un material microporoso a través de la simulación de un fenómeno físico, empleando un modelo microscópico del sistema real, definido bajo ciertas aproximaciones. La combinación de una técnica particular con el modelo microscópico, que representa las partículas del sistema, permite la construcción del conjunto de estados del sistema que conforman un colectivo termodinámico.

La aplicación de este tipo de técnicas tiene como objetivos principales: la obtención una imagen del comportamiento del sistema a escala molecular y el cálculo de propiedades macroscópicas haciendo uso de los postulados de la mecánica estadística. A partir de estos postulados se define el principio general que orienta una simulación molecular:

Si el objetivo es calcular el valor de una propiedad observable A , que depende de las posiciones de un número de partículas y de las variables termodinámicas (P, V, T), el promedio de los valores de A calculados -luego de explorar las posibles configuraciones del sistema o de observar como evoluciona el sistema en el tiempo- dentro del espacio de fase definido, puede ser comparable con el valor experimental de dicha propiedad dependiendo de su naturaleza y de la calidad de la simulación.

En términos matemáticos, para un observable A , cuyo valor es medido durante un tiempo t_o y que depende de las coordenadas de los átomos (x, y, z) y de las variables de estado (P, V, T), lo anterior puede expresarse como [124]:

$$\langle A \rangle_t = \langle A(\Gamma(t)) \rangle_t = \lim_{t_o \rightarrow \infty} \frac{1}{t_o} \int_0^{t_o} A(\Gamma_{PVT}^{x,y,z}(t)) dt \quad (2.2.1)$$

donde $\Gamma_{PVT}^{x,y,z}$ representa un punto del espacio de fase determinado a un tiempo t .

Sin embargo, no es posible evaluar el valor de A por un tiempo infinito, ni explorar todas las configuraciones posibles de un sistema complejo de partículas. Por lo cual, es necesario definir unas condiciones de simulación particulares que permitan la exploración de una región significativa del espacio de fase del sistema.

Esta exploración puede realizarse a través de dos aproximaciones diferentes: (i) de forma determinística, simulando la evolución de un modelo del sistema en un tiempo finito, empleando dinámica molecular (DM) [125], o (ii) de forma estocástica, seleccionando estados que el modelo del sistema puede adoptar, dentro del espacio de fase, en función de la probabilidad, empleando una técnica Monte Carlo (MC) [124].

Un aspecto común a las dos técnicas de simulación molecular mencionadas es que la exploración o selección de los estados del espacio de fase se realiza a partir de la evaluación de la energía del sistema. Esta energía es calculada en función

2. Caracterización de la adsorción de gases en sólidos microporosos.

de la posición de las partículas empleando un sistema de ecuaciones paramétricas que en su conjunto reciben el nombre de campo de fuerza.

Los campos de fuerza, comprenden el conjunto de expresiones y constantes que, combinados con la mecánica estadística, permiten localizar las conformaciones estructurales del sistema en equilibrio bajo ciertas condiciones termodinámicas [124]. Estas expresiones describen el perfil de energía que caracteriza las diferentes interacciones (enlazantes y no enlazantes) que ocurren entre los átomos que componen un sistema y que dependen estrechamente de la naturaleza química de los átomos involucrados.

Por lo anterior, para el uso de un campo de fuerza en la evaluación de las propiedades de adsorción de un gas en un material, es clave tener una idea clara de la capacidad de los potenciales interatómicos para representar, explícita o implícitamente, las interacciones no enlazantes entre las moléculas de adsorbato y el material adsorbente [126].

Particularmente, para la selección y uso de un campo de fuerza en la evaluación de la adsorción de hidrógeno en MOFs, se deben tener en cuenta principalmente dos aspectos: en primer lugar, debido a que la fortaleza de la interacción $H_2 \cdots MOF$ no incide significativamente en la estructura de la gran mayoría de MOFs⁴ con potencial utilidad en el almacenamiento de H_2 , la simulación de la flexibilidad de la red no es un factor crítico a contemplar. Por lo cual, los términos que representan las interacciones enlazantes de los átomos que componen el material pueden ser omitidos, o los parámetros requeridos para su representación pueden ser tomados de campos de fuerza generalizados como DREIDING [129] o UFF [130].

Esta aproximación se ha empleado en el análisis de la capacidad de adsorción y la difusión del H_2 en diversos MOFs [131], con resultados muy próximos a los experimentales, particularmente para una gran variedad de IRMOFs⁵ [70, 66, 42]. Sin embargo, como se mencionará a continuación, el uso de parámetros generales no es útil para la evaluación de la adsorción en MOFs con centros metálicos expuestos a la superficie.

El segundo aspecto a considerar para el uso de campos de fuerza en la simulación de la adsorción de H_2 es la precisión con la que un potencial particular representa las interacciones $H_2 \cdots MOF$ y $H_2 \cdots H_2$. Particularmente, debido a que la interacción del H_2 con los centros metálicos es significativa (comparada con otras interacciones), los parámetros del potencial que representa esta interacción juegan un papel fundamental en la calidad de la simulación. Sin embargo, la diversidad de entornos de coordinación y estereoquímicas para un mismo átomo metálico limita el uso de parámetros generalizados para la representación de estas interacciones.

⁴Aspecto no aplicable para materiales con alta flexibilidad tales como los ELM [127] o el MIL-47 [128].

⁵Materiales microporosos metal-orgánicos iso-reticulares, IRMOFs de sus siglas en inglés. Conjunto de materiales descendientes del ampliamente conocido MOF-5 (IRMOF-1), sintetizados por Yaghi *et. al* [132, 133], que comparten la misma topología de red y la misma UEI, pero presentan diferente UEO. Ver más detalles en el Capítulo 3.

2.2. Aproximación Químico-Computacional

En este sentido, se ha observado que el uso de parámetros extraídos de los campos de fuerza generalizados da como resultado una subvaloración de la adsorción de H_2 a bajas presiones (~ 1 bar) en materiales con centros metálicos expuestos, como el HKUST-1 y el PCN-12 [134]. Esto se debe principalmente a la débil fortaleza de la interacción $H_2 \cdots Cu(II)$ obtenida con parámetros derivados a partir del campo de fuerza UFF.

Este último aspecto resalta una de las principales limitantes para la aplicación a gran escala de técnicas de simulación molecular en la valoración de la adsorción de gases en MOFs. Pues para lograr una descripción detallada de las interacciones con los centros metálicos, se hace necesario la parametrización de nuevos potenciales. Para lo cual se requiere información experimental del sistema particular adsorbato-adsorbente o cálculos químico-cuánticos.

Por otra parte, la aplicación de una técnica de simulación particular depende puntualmente del fenómeno que se quiere simular y de la información que se desea obtener. Por lo cual, a continuación se describirá el tipo de información que proporciona cada una de las técnicas mencionadas y su utilidad en la evaluación de las propiedades de adsorción de gases de un material microporoso.

Métodos Monte Carlo (MC)

Como se mencionó en el apartado anterior, los métodos MC posibilitan la exploración de un espacio de fase de manera estocástica. Lo cual sugiere que en una simulación MC, la integral de la ecuación 2.2.1 se resuelve de manera aproximada asumiendo la ergodicidad del sistema. De esta manera, el valor de una propiedad se calcula como el promedio de los valores obtenidos en un número determinado de medidas independientes, las cuales se realizan sobre estados configuracionales del sistema seleccionados dentro del espacio de fase definido por las variables de estado.

La selección de las configuraciones a incluir en el colectivo estadístico se obtienen a partir de la aplicación de ciclos de movimientos (inserción, rotación, translación y eliminación [135]) sobre cada partícula que constituye el sistema, en función de una probabilidad de ocurrencia o aceptación. Esta probabilidad que depende entre otros factores del peso estadístico asignado a cada movimiento, de las configuraciones previas (empleando la cadena de Markov [124]) y por supuesto de la energía.

Dentro de las diferentes metodologías MC, se resalta para nuestros propósitos el método gran canónico (GCMC de sus siglas en inglés), ampliamente usado para el cálculo de isothermas de adsorción. Como su nombre lo indica, con este método la exploración del espacio configuracional se realiza dentro de un colectivo gran canónico, en el cual el potencial químico (μ), el volumen (V) y la temperatura del sistema (T) se mantiene constante.

De manera práctica, en una simulación GCMC para el cálculo de una isoterma de adsorción se requiere de la definición de la celda unidad del material microporoso y de la molécula de adsorbato. Mientras el volumen de la celda unidad del material define el valor de V para la simulación, μ debe ser calculado de manera

2. Caracterización de la adsorción de gases en sólidos microporosos.

previa⁶ y su valor depende de la temperatura definida para la simulación y de las presiones a las cuales se realizará la simulación.

Una vez definido el sistema y las variables μ , V y T , durante la simulación las moléculas de adsorbato se insertan dentro de la celda unidad del material en posiciones aleatorias definidas por los diferentes tipos de movimientos aplicados, la función de probabilidad y el campo de fuerza. La saturación del material con moléculas de adsorbato se realiza tantas veces como números de ciclos de simulación se hayan definido. A su vez, el número de ciclos determina el tiempo de simulación y la calidad de los resultados arrojados por la simulación; por lo general, para el cálculo de isothermas de adsorción de H_2 , el número de ciclos mínimo empleado para el cálculo de los promedios estadísticos de las variables es mayor a 1×10^7 [134, 136]. Cabe resaltar que el número de ciclos óptimos para una simulación depende tanto de la complejidad del sistema, como de los algoritmos implementados para realizar los movimientos.

Por otra parte, las simulaciones MC también son útiles en la definición de las conformaciones estructurales en equilibrio requeridas para iniciar una simulación MD. En este caso, el colectivo dentro del cual se realiza la selección de configuraciones depende, aunque no estrictamente, del tipo de colectivo a usar en la simulación DM.

Dinámica Molecular (DM)

A diferencia de los métodos MC, con la DM el espacio configuracional se evalúa observando la evolución del sistema por un tiempo, t_{obs} . Tiempo durante el cual el espacio configuracional debe explorado de forma significativa para lograr así capturar todos los efectos físicos posibles que ocurren en la interacción. La evolución del sistema se obtiene a partir de las fuerzas que surgen de la interacción molecular, que dependen del campo de fuerza y de la integración de las ecuaciones de movimiento de Newton [125].

En la práctica, para una simulación MD se requiere principalmente de un modelo del sistema en equilibrio a las condiciones de simulación, el campo de fuerza que describe las interacciones entre partículas, las variables macroscópicas de simulación como la temperatura, presión y volumen y la definición del colectivo termodinámico para simulación.

En la simulación, las partículas se aceleran de acuerdo a la temperatura, su posición y el campo de fuerza, de esta manera viajan por la celda de simulación pasando por posiciones que se definen en función de la velocidad y de las fuerzas que experimentan en cada punto. El número de posiciones, que cada partícula del sistema visita durante la simulación, depende del número de pasos de simulación y la distancia de desplazamiento depende del tiempo que transcurre entre cada paso (timestep). Los pasos de simulación y el tiempo de transición entre pasos son variables que se definen al inicio de la simulación.

La exploración del espacio configuracional en una simulación de DM depende

⁶ver Anexo I

2.2. Aproximación Químico-Computacional

estrechamente de estas dos últimas variables mencionadas. Por lo cual, la combinación del número de pasos y del tiempo de transición debe ser óptima para que durante la evolución del sistema se explore el mayor número posible de configuraciones. El valor óptimo para estas variables depende en términos generales del tipo de sistema y de los efectos que se desean observar durante la simulación. Sin embargo, se debe tener en cuenta que tiempos de transición cortos requerirán de mayores pasos de simulación para lograr una exploración significativa, lo cual implica tiempos de cálculo mayores.

Como resultado de una simulación de DM se obtienen las trayectorias seguidas por cada partícula del sistema durante el tiempo de simulación. Lo cual, para el estudio del comportamiento de gases al interior de un material microporoso, permite la identificación y cálculo de barreras de difusión, la estimación coeficientes de difusión y la localización de centros de adsorción.

Respecto a la adsorción de H_2 en MOFs, empleando de esta técnica se ha observado que la difusividad del gas no presenta mayores barreras en estos materiales [70, 137, 112] lo cual favorece la cinética de carga y descarga del gas almacenado. Adicionalmente, a partir del análisis de las trayectorias obtenidas por DM se han identificado centros de adsorción inducidos por confinamiento, lo cual se expondrá con mayor detalle en el Capítulo 5.

2.2.2.2. Métodos químico-cuánticos.

A diferencia de las técnicas anteriores, con las cuales se calcula el valor de una propiedad a partir de la simulación de un fenómeno real, empleando potenciales interatómicos y los postulados de la mecánica estadística, los métodos cuánticos tienen como principal objetivo el cálculo de propiedades moleculares tomando como punto de partida la estructura electrónica del conjunto de partículas (átomos y/o moléculas) que componen el sistema. A diferencia de las técnicas anteriores, con métodos cuánticos la determinación del valor de una propiedad se realiza para un estado determinado que, para nuestros propósitos, corresponde al estado fundamental de mínima energía.

Los diferentes métodos para la determinación de la estructura electrónica de un sistema de átomos se enmarcan dentro de los postulados de la teoría de orbitales moleculares y de la mecánica cuántica. A continuación se describe de manera general las bases conceptuales sobre las que se definen los metodos químico-cuánticos y el cálculo de la energía del sistema.

Teoría de orbitales moleculares.

Las bases conceptuales y matemáticas de los métodos mecano-cuánticos útiles para el cálculo de la energía de un sistema, a partir de la determinación de la estructura electrónica de átomos y/o moléculas, se desarrollaron durante la primera mitad del siglo XX . Al rededor del primer cuarto de siglo existían dos posturas diferentes frente a la manera de interpretar la estructura electrónica y el enlace

2. Caracterización de la adsorción de gases en sólidos microporosos.

químico bajo los postulados de la emergente mecánica cuántica molecular. La primera postura, concebida desde una perspectiva química a partir de los aportes de Heitler, London y Pauling, denominada método del enlace de valencia, explicaba la formación de los enlaces covalentes a partir del acople de pares de electrones presentes en los orbitales de valencia de los átomos que participaban en el enlace [138]. Esta idea, aún presente y útil, proporciono las primeras aproximaciones cualitativas y cuantitativas a la distribución electrónica de un sistema y a la forma en que se enlazan los átomos en una molécula. Cabe mencionar que tuvo gran acogida debido a su estrecha relación con los postulados de la teoría de Lewis ampliamente aceptada.

La segunda postura, la teoría de orbitales moleculares (OM), surgió conceptualmente hacia 1926 bajo una perspectiva más física que química (particularmente desde la espectroscopia), con los postulados de Hund sobre la existencia de los cuatro números cuánticos de un electrón en un átomo y su conservación durante la formación de una molécula; demostración realizada a través de la construcción de diagramas de correlación orbital en función de la distancia interatómica. Posteriormente, Mülliken amplió estos postulados aplicando las consideraciones de la teoría de grupos y la clasificación de los enlaces (π , σ y δ) formulada por Hund [139]; clasificación hoy comúnmente empleada en el lenguaje químico. Posteriormente, se realizaron cálculos para moléculas diatómicas homonucleares y para átomos polielectrónicos con orbitales de valencia totalmente ocupados (gases nobles). Estos cálculos fueron realizados combinando algunas ideas de la teoría del enlace de valencia, como el hecho de que los orbitales moleculares estaban constituidos solamente por los electrones de las capas externas, mientras que los electrones de las capas internas se conservaban dentro de orbitales atómicos. Sin embargo, los resultados permitieron establecer las primeras correlaciones cuantitativas entre las energías de los niveles electrónicos en función de la distancia interatómica.

La formulación matemática de estos postulados se concreto con la ecuación de onda, independiente del tiempo y para núcleos fijos, formulada por Schrödinger en 1926,

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.2.2)$$

donde H representa el operador Hamiltoniano

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2m_Z} \sum_A \nabla_A^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A e^2}{R_{A,i}} + \sum_{j < i} \frac{e^2}{r_{i,j}} + \sum_{j < i} \frac{e^2 Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2.2.3)$$

y Ψ_i representa la función de onda que contiene las coordenadas de los núcleos y de los electrones. Esta ecuación supuso uno de los avances claves hacia la comprensión de la estructura electrónica de la materia en términos cuantitativos.

Sin embargo, la primera formulación matemática que hizo a la ecuación de Schrödinger un sistema de ecuaciones aplicable a moléculas de varios átomos no sur-

2.2. Aproximación Químico-Computacional

gio sino hasta 1951. Roothaan [139], luego de la aparición de algunas aproximaciones de resolución, como la formulada por Hartree y Fock, propuso un esquema de resolución matricial. Este esquema de resolución tuvo aun un mayor valor al ser este automatizable a través de algoritmos implementables en programas de cálculo.

Método Hartree-Fock y las ecuaciones de Roothaan.

Una de las aproximaciones propuestas, previa a la formulación de las ecuaciones de Roothaan [139], fue formulada por Hartree en 1928 (metodología del campo auto-consistente, SCF) en la cual se proponía la resolución iterativa de la ecuación de Schrödinger a partir de la función de onda total propuesta para un átomo (esta aproximación luego se amplió para moléculas) construida a partir de una combinación lineal de funciones mono-electrónicas (denominada producto Hartree) y asumiendo la aproximación de Born-Oppenheimer. De esta manera se evitaba el cálculo puntual de cada una de las interacciones entre electrones (correlación electrónica), las cuales fueron remplazadas por un término potencial promedio obtenido a partir de las densidades de probabilidad y eliminaba del hamiltoniano real el término asociado a la energía cinética de los núcleos. Esta aproximación presentaba dos inconvenientes, el primero era el tratamiento de la correlación electrónica y el segundo correspondía a la ausencia del principio de antisimetría que deberían cumplir los electrones en el mismo OM debido a la diferencia de espines, conocido como principio de exclusión de Pauli.

Un año después (1929), Slater implementó el principio de antisimetría en la función de onda construida por Hartree tomando como base la propiedad de los determinantes en la cual ante una variación de filas inducida por un operador se produce un cambio en el signo del determinante. De esta manera, la función de onda total del sistema paso a ser una combinación lineal de espín-orbitales expresados como elementos del determinante de Slater en el cual ningún par de partículas pueden estar en un mismo orbital con el mismo espín. Adicionalmente, esta variación condujo a la aparición de un nuevo término adicional al potencial de Coulomb dentro de la expresión del potencial interelectrónico, cuando se presentan dos electrones con espines iguales (o paralelos) en diferentes orbitales, denominado potencial de intercambio, el cual cuantifica la correlación entre el movimiento de este par de electrones. Posteriormente, Fock combinó las funciones de onda expresadas como determinantes de Slater con el procedimiento SCF propuesto por Hartree para el cálculo de la función de onda y la energía de un sistema molecular. De esta manera, surgió el método denominado Hartree-Fock, ampliamente usado en el desarrollo de paquetes de cálculo luego de la formulación de las ecuaciones de Roothaan. El método Hartree-Fock constituye la primer metodología teórica empleada en la solución de la ecuación de Schrödinger para sistemas moleculares complejos y la base de los métodos semi-empíricos (como como MNDO, PM3, AM1 y PM6).

Como se mencionó, la forma final aplicable del método Hartree-Fock fue desarrollada por Roothaan y publicada en 1951[139]. En su publicación, Roothaan pre-

2. Caracterización de la adsorción de gases en sólidos microporosos.

senta un planteamiento matricial para la resolución de las ecuaciones del método SCF fundamentado en los postulados del álgebra lineal. La sistematización del procedimiento SCF propuesta por Roothaan supuso la superación de las primeras barreras matemáticas encontradas a la aplicación de la ecuación de Schrödinger para sistemas de varios electrones, sin embargo, es importante destacar que con este tratamiento de la ecuación de valores propios, se plantearon dos aspectos interesantes a tener en cuenta en el desarrollo de un cálculo SCF. La forma final de la ecuación planteada por Roothaan, alternativa a la original de Schrödinger, es la siguiente:

$$Fc = \epsilon Sc \quad (2.2.4)$$

donde c representa la matriz compuesta por los coeficientes de los espín-orbitales, ϵ corresponde a la energía del sistema, S representa una matriz denominada matriz de solapamiento y F representa el operador de Fock:

$$F = H + G \quad (2.2.5)$$

para el cual H corresponde al hamiltoniano aplicado sobre funciones mono-electrónicas y G contiene los operadores J y K correspondientes a las energías de repulsión de Coulomb y de intercambio entre los electrones del sistema. Conociendo la forma general de las ecuaciones propuestas, el primer aspecto clave a destacar es que con estas ecuaciones surge la matriz de solapamiento, S , que actúa como operador identidad en las transformaciones matriciales que permiten tanto la ortonormalización de las funciones orbitales,

$$\int \varphi_i \varphi_j dv = c_i^* S c_j = \delta_{ij} \quad (2.2.6)$$

a partir de las cuales se construye la función de onda, como el cálculo de los valores propios de la ecuación de Schrödinger a través de la ecuación característica:

$$\text{Det}(F - \epsilon S) = 0 \quad (2.2.7)$$

Esto implica la aparición de una nueva integral que, sumada a las requeridas en la aplicación del operador de Fock para el cálculo de la energía, hace matemáticamente intratable el problema empleando los orbitales propuestos por Slater (STO). Frente a esto, como segundo aspecto clave de la propuesta de Roothaan, se planteó el uso de una combinación lineal de orbitales atómicos, tomados de la forma que tendrían estos orbitales en sus estados fundamentales, para la construcción de los orbitales moleculares. Este último aspecto abrió paso a la formulación e implementación de manera sencilla de diferentes modelos de orbitales, hoy conocidas como funciones bases, las cuales representan un punto clave en la obtención de resultados cuantitativamente significativos.

Aproximación semi-empírica.

A continuación se mencionaran los aspectos más relevantes que han hecho a los métodos semi-empíricos una de las estrategias más útiles en química computacional y aunque la exactitud de sus resultados es discutida; no cabe duda que su aplicación no solo a permitido la descripción de diferentes propiedades moleculares sino también, como se observará en los resultados de este trabajo, permiten la identificación de tendencias que orientan la resolución de problemas con metodologías más sofisticadas.

Como se mencionó, los métodos semi-empíricos constituyeron los primeros métodos desarrollados para la determinación de la estructura electrónica y de propiedades moleculares tales como potenciales de ionización, geometrías moleculares, intensidades y longitudes de onda de las bandas de absorción, entre otras. Como propiedades generales aplicables a los métodos semi-empíricos se pueden mencionar:

- La función de onda molecular se construye a partir de la combinación lineal de orbitales atómicos tipo Slater (CLOA) de los electrones de las capas externas de los átomos, debido a que la incidencia en la formación de enlace de los electrones presentes en la capas internas se asume como mínima[139]. El efecto de los electrones de niveles internos en la interacción con el núcleo es incluida modificando la carga del núcleo por la que experimentarían los electrones de los niveles exteriores (iner shell model) y sumado a esto, se realiza un ajuste de la distancia núcleo-electrón normalmente con un parámetro experimental o teórico.
- El cálculo de la energía se realiza a través de la aplicación de la aproximación de Hartree-Fock para los electrones de las capas de valencia con modificaciones en el tratamiento de las integrales mono-electrónicas presentes en el operador de energía cinética, el cual es aproximado al potencial de ionización.
- Dependiendo del tipo de aproximación semi-empírica, todas las integrales de solapamiento entre dos orbitales son descartadas (CNDO-Compleat neglect of differential overlap) o algunas integrales de solapamiento orbital como las integrales de uno y dos centros para dos electrones son tenidas en cuenta (INDO-intermediate neglect of differential overlap, NDDO-neglect of diatomic differential overlap) como parámetros extraídos de cálculos con metodologías más sofisticadas o de resultados experimentales, lo cual simplifica los cálculos SCF de la energía del sistema.
- El cálculo de propiedades moleculares tales como calores de formación, distancias y ángulos de enlace, entre otros, se realizan en función de la parametrización del sistema. Donde la parametrización consiste en el establecimiento de reglas de ajuste definidas a partir de la comparación de los valores finales calculados con el método semi-empírico con los resultados experimentales o teóricos para un grupo de moléculas con propiedades conocidas[140].

2. Caracterización de la adsorción de gases en sólidos microporosos.

Evaluación de la correlación electrónica.

Aunque la aproximación de Hartree-Fock (HF) permite tratar sistemas de varias partículas, lo hace contemplando la interacción entre electrones de forma aproximada, mediante la aplicación sobre cada partícula de un potencial efectivo que promedia el efecto de todos los electrones del sistema. Esta aproximación presenta grandes limitaciones en el estudio de fenómenos en los cuales la correlación electrónica (correlación dinámica y estática) contribuyen significativamente a la energía de estados particulares del sistema [141]; como en el caso de sistemas que interactúan por fuerzas de dispersión.

Con el objetivo de cuantificar la correlación electrónica existen diferentes aproximaciones teóricas clasificadas en dos: (i) métodos de función de onda, como la aproximación del enlace de valencia generalizado (GVB), el método auto-consistente multiconfiguracional (MCSCF), la interacción de configuraciones (IC) y el método de clusters acoplados (CC) y (ii) los métodos basados en la teoría de perturbaciones, como el propuesto por Møller y Plesset (MP [142]). Este último es uno de los más empleados debido a su grado de precisión y bajo costo computacional en comparación con los otros métodos mencionados.

El método perturbacional propuesto por Møller y Plesset en 1934 [142] fue desarrollado a partir de la teoría de las perturbaciones propuesta algunos años antes por Rayleigh y Schrödinger. Esta teoría tiene como objetivo cuantificar el efecto de perturbaciones (como las generadas por campos eléctricos o la correlación entre partículas) en el cálculo de la energía de un sistema, a través de la resolución de la ecuación de Schrödinger, empleando un hamiltoniano aproximado y aplicando pequeñas perturbaciones sobre este. Esta metodología permite obtener los valores de energía que surgen como producto de la perturbación y que sumados a la energía inicialmente calculada, generan un resultado más preciso. De manera general, el operador propuesto en la teoría de perturbaciones es

$$H = H_0 + \lambda V \quad (2.2.8)$$

en donde H representa el hamiltoniano total que, de ser posible su aplicación, permitiría el cálculo de la energía exacta del sistema, H_0 corresponde al hamiltoniano aproximado que se emplea en la resolución de la ecuación de Schrödinger a través del método SCF, V es el operador que representa la perturbación y λ es un factor adimensional que toma valores entre 0 y 1 en función de la incidencia de la perturbación en el sistema.

Tomando como referencia la ecuación anterior, Møller y Plesset plantearon el uso del operador de Fock (ecuación 2.2.5) como operador sobre el cual aplicar la perturbación. De esta manera, el resultado de la aproximación HF corresponde a la perturbación de orden cero (H_0), para el cálculo perturbacional. Por otra parte, el operador que representa la perturbación propuesto por Møller y Plesset surge como diferencia del hamiltoniano H total y el hamiltoniano aproximado H_0 ⁷.

De acuerdo a lo anterior, el procedimiento a seguir para realizar un cálculo

⁷La expresión exacta propuesta por Møller y Plesset es:

2.2. Aproximación Químico-Computacional

perturbacional para un sistema molecular se resume en dos pasos:

1. Resolución de las ecuaciones HF empleando el método SCF para obtener la energía y la función de onda del sistema, teniendo en mente que existe un compromiso entre la calidad del operador H_0 y las funciones bases seleccionadas con los valores de energía resultantes de la perturbación.
2. Aplicación de la perturbación (Γ_μ) sobre el operador y sobre la función de onda obtenida por el método HF con el objeto de obtener los valores de λ y las energías correspondientes a cada orden de la perturbación.

Respecto al orden de la perturbación, es importante mencionar que de manera similar a como se emplea el esquema matemático propuesto por Roothaan para la aplicación del método HF, el cálculo perturbacional se realiza de forma práctica a través de la aplicación de una expansión de Taylor .

Conceptualmente, mediante la expansión se realiza una aproximación a la energía exacta (en este caso la energía con correlación electrónica) a partir de un estado inicial denominado perturbación de orden cero; mientras mayor sea el orden de la expansión más próxima será el valor de energía resultante al exacto.

De esta manera, asumiendo como estado inicial para la expansión de Taylor el resultado (operadores, valores propios y la función de onda del sistema) obtenido a partir del paso 1 y aplicando el operador de la perturbación, se obtiene una aproximación a la energía exacta del sistema como la suma de n factores; siendo n el orden al cual es truncada la expansión. Cada factor representa un aporte a la energía HF que sumados proporcionan un valor de energía más preciso que el obtenido sin contemplar la perturbación.

Como se mencionó anteriormente, el método MP2 es uno de los más empleados para la evaluación de la energía de correlación electrónica debido a su simplicidad y eficiencia computacional en la cuantificación de las fuerzas de dispersión y a la similitud de los resultados con respecto a los obtenidos con una perturbación de tercer orden (MP3), de mayor costo computacional. Sin embargo, a pesar de ser la aproximación más simple, su aplicación a sistemas complejos (por ejemplo: complejos metálicos de capa abierta) o de gran tamaño es restrictiva, principalmente por la demanda de recursos de cálculo en la evaluación de las integrales de repulsión electrónica.

Respecto a este aspecto, la reciente formulación e implementación de técnicas como la "resolución de identidad" (RI, de sus siglas en inglés [143]) para la resolución de las integrales de repulsión electrónica y el "intercambio de cadena de esferas" (COSX, de sus siglas en inglés [144]), han permitido ampliar significativamente el rango de aplicación de los cálculos HF y perturbacionales,

$$\Gamma_\mu = H - H_\mu = \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} V_{ik} - \sum_{i=1}^n (B_\mu^{(i)} - A_\mu^{(i)}) + \frac{1}{2} D\{\rho_\mu(B_\mu - A_\mu)\} \quad (2.2.9)$$

donde A y B corresponderían a los operadores originales de correlación y de intercambio presentes en el operador de Fock obtenidos para el estado μ . D representa la suma diagonal de los valores propios obtenidos para los orbitales ocupados[142].

2. Caracterización de la adsorción de gases en sólidos microporosos.

sin pérdida de precisión y con un aumento importante en la eficiencia computacional. En la actualidad el método RI-MP2 es ampliamente usado incluso para sistemas simples.

Teoría del funcional de densidad (DFT).

Otro paradigma de cálculo, empleado para obtener la energía y la estructura electrónica aproximada de un sistema molecular, surgió posteriormente a la formulación de la teoría de orbitales moleculares; también desde una perspectiva física. La idea fundamental que abrió paso a esta teoría fue:

“Un conocimiento de la densidad del estado fundamental de $n(r)$ para cualquier sistema electrónico, (con o sin interacciones) determina de forma única el sistema”⁸

Con lo anterior, dentro del marco de la teoría del funcional de densidad, la energía del sistema se calcula a partir del ajuste de una función de onda -formulada para un sistema de partículas no interactuantes- a la densidad electrónica del sistema. Este proceso se realiza de manera similar a la resolución de la expresión 2.2.4, empleando las ecuaciones de Kohn-Sham (KS) y el método SCF [145].

De esta manera, la energía del sistema se calcula aplicando las expresiones adecuadas para estimar las interacciones electrónicas, despreciadas en gran medida con el método de HF, sobre un sistema de partículas que no interactúan, pero que como resultado de la optimización, reproducen la densidad electrónica del sistema. Cabe mencionar que a diferencia del método HF, en el cual el criterio de auto-consistencia es principalmente la diferencia en la energía, los métodos DFT tienen como principal criterio de auto-consistencia la diferencia en las densidades electrónicas calculadas en el proceso de optimización.

De lo anterior, se resalta que el problema central en la teoría del funcional de densidad es la obtención de expresiones precisas y eficientes para estimar las contribuciones de la correlación electrónica, denominada energía de correlación-intercambio. Estas expresiones se denominan funcionales de correlación e intercambio y dependen también de la densidad electrónica. Por otra parte, los métodos DFT se diferencian en el tipo de funcionales incluidos y en los criterios de optimización empleados en la valoración de la calidad de la densidad electrónica calculada en un ciclo SCF.

Estos funcionales pueden ser clasificados en 4 grupos [146]: (i) funcionales con los que la energía depende de la variación local de la densidad electrónica (LDA), (ii) funcionales con los que la energía dependen también del gradiente de la densidad electrónica (GGA), (iii) funcionales con los que la energía depende del Laplaciano de la densidad electrónica y/o de la energía cinética (meta-GGA) y (iv) funcionales híbridos que incluyen una porción del intercambio exacto obtenido con el método HF.

⁸Walter Kohn, en lectura ofrecida en la entrega del premio nobel de química 1998.

2.2. Aproximación Químico-Computacional

Los dos primeros grupos mencionados, funcionales de tipo LDA y GGA, corresponden a las primeras aproximaciones desarrolladas dentro del marco de la teoría DFT. A diferencia de los funcionales meta-GGA y los híbridos, estos funcionales no presentan una dependencia paramétrica y por lo tanto se consideran funcionales *ab initio*. Por el contrario, los funcionales meta-GGA y los híbridos, han sido optimizados mediante la inclusión de parámetros ajustados a partir de la comparación de los resultados que brindan con datos experimentales. Por lo cual estos últimos funcionales tienen cierto carácter semi-empírico y su aplicación es altamente dependiente del tipo de sistemas a tratar.

Respecto al uso y a la interpretación de los resultados obtenidos a través de métodos DFT, se pueden resaltar las siguientes características:

- Debido a que la interacción electrónica está implícita en la densidad electrónica, la contribución puntual de la energía de correlación-intercambio a la energía total del sistema, obtenida a partir de las ecuaciones de KS, depende estrictamente del funcional de correlación-intercambio empleado. Lo cual, debido a la formulación de la mayoría de funcionales, indica que los efectos de correlación electrónica puntuales capturados con el funcional no son claros, ni sistemáticamente deducibles. Por el contrario, la cantidad de energía de correlación capturada si puede ser estimada comparando los resultados con métodos de alto nivel fundamentados en la optimización de la función de onda.
- En sentido estricto, la función de onda calculada a partir de un cálculo DFT (orbitales KS), no corresponde a la función de onda exacta del sistema, por lo cual no se le puede asignar un sentido físico directo [147]. De manera similar, los valores propios obtenidos tampoco poseen un sentido físico y solo el valor del estado ocupado de mayor energía se interpreta como la energía de ionización.

Por otra parte, es importante mencionar para nuestros propósitos que debido a que los efectos de correlación electrónica capturados por los diferentes funcionales corresponden al intercambio e interacciones de coulomb de corto alcance [147, 148], la representación cuantitativa de las interacciones de dispersión presentes en complejos de van der Waals (tales como puentes de hidrógeno, interacciones $\pi \cdots \pi$, interacciones $H_2 \cdots \text{Metales}$) no es posible sin la adición de correcciones a la energía.

En este sentido, durante los últimos 10 años se han propuesto diversos métodos para incluir las contribuciones de las interacciones de dispersión a la energía a través de: (i) la reformulación o combinación de funcionales o (ii) la adición de correcciones a la energía obtenidas a partir de expresiones empíricas [149, 148] y/o ajuste de parámetros [150].

2.2.2.3. Métodos cuánticos en la adsorción de H_2 .

Aunque como se mencionó anteriormente, técnicas experimentales como la adsorción cuantitativa de gases proporcionan información fundamental para la eva-

2. Caracterización de la adsorción de gases en sólidos microporosos.

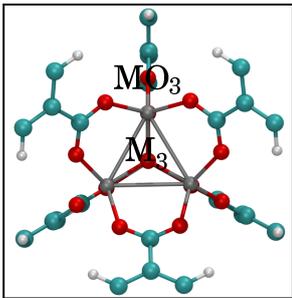
luación de la utilidad de un MOF para el almacenamiento de gases, los métodos químico-cuánticos -combinados con técnicas como la espectroscopia infrarroja o la difracción de neutrones [69, 75, 116, 101, 83, 117, 100, 151]- representan una herramienta clave para la identificación y caracterización detallada de los centros de adsorción de H_2 .

Puntualmente, a partir de este tipo de cálculos se obtienen energías de adsorción, distancias de enlace/interacción, frecuencias vibracionales y la estructura electrónica de los complejos de interacción en regiones particulares de la superficie de los microporos del material.

Desde el punto de vista teórico, para la caracterización precisa de la interacción con métodos químico-cuánticos se requiere de metodologías que incluyan las contribuciones de la correlación electrónica de largo alcance a la energía, dada la importancia de las interacciones de dispersión en la adsorción de H_2 sobre la superficie del material. Este aspecto limita el uso de métodos DFT estándar que aunque proporcionan resultados cualitativamente consistentes, no permiten una determinación cuantitativa de las energías de adsorción.

2.2. Aproximación Químico-Computacional

Tabla 2.2.: Comparación de energías de adsorción (kJ/mol) obtenidas con diferentes métodos químico-cuánticos para una molécula de H_2 adsorbida sobre diferentes modelos (cluster y modelo periódico) del MOF-5.



Modelo	Método	Posición ^a	E_{ads}
MOF-5 (periodic) [152]	LDA	M_3	⊥ 12,09
			15,19
		MO_3	⊥ 8,70
			10,63
	PW91	M_3	⊥ 1,80
			3,14
MO_3		⊥ 4,06	
		2,01	
PBE	M_3	⊥ 0,81	
		1,63	
	MO_3	⊥ 2,13	
		1,30	
MOF-5 (Cluster) [153]	HCTH	M_3	4,52
			⊥ 3,01
		MO_3	2,93
	PW91	M_3	4,27
			⊥ 3,18
		MO_3	3,05
PBE	M_3	2,83	
		⊥ 2,00	
	MO_3	1,50	
MOF-5 (Cluster) [154]	MP2	M_3	5,09
			⊥ 2,55
		MO_3	3,09
		⊥ 1,27	

a. || : posición paralela, en la cual los átomos de la molécula de H_2 están equidistantes a la zona de adsorción. ⊥ : posición perpendicular, en la cual un átomo de la molécula de H_2 está más cerca del centro de adsorción que el otro.

La Tabla 2.2 presenta una comparación de las energías de adsorción calculadas con funcionales LDA y GGA y con el método MP2, para una molécula de H_2 adsorbida en diferentes posiciones de la unidad secundaria inorgánica del MOF-5 (Figura anexa).

Estos resultados indican que las energías de adsorción obtenidas con la aproximación de la densidad local (LDA, 8,70 - 12,09 kJ/mol) son superiores a las obtenidas con los otros métodos. Respecto a los funcionales GGA, los ordenes de magnitud de las energías obtenidas con los funcionales PW81, HCTH y PBE, presentan valores significativamente inferiores (0,81-4,27 kJ/mol) a los obtenidos con funcionales LDA.

Estos últimos valores se encuentran en un rango de energías de adsorción más próximo al reportado con cálculos MP2 (1,27-5,09 kJ/mol, [154]). Los cuales brindan

2. Caracterización de la adsorción de gases en sólidos microporosos.

una aproximación más significativamente más precisa para la representación de las interacciones de dispersión. Por lo anterior, y de la observación de los resultados reportados por otros autores, se puede mencionar que mientras los funcionales LDA sobre-estiman las energías de adsorción, los funcionales GGA subestiman la interacción [155]. Sin embargo, de forma cualitativa los dos tipos de funcionales proporcionan información de valor para localizar los centros de adsorción más fuertes.

Un aspecto clave en la estimación detallada de las energías de adsorción de H_2 con métodos cuánticos que emplean combinaciones lineales de funciones de base gaussianas para la representación de los orbitales atómicos y moleculares, es la corrección del error de superposición de bases (BSSE de sus siglas en inglés). Este error, generado por la insuficiencia de las bases empleadas para representar los orbitales de las especies involucradas en la interacción, genera una sobreestimación de las energías de adsorción y configuraciones estructurales ligeramente diferentes al mínimo local (distorción no significativa para el caso de la adsorción de H_2).

Para eliminar los efectos de este error, se requiere del uso de una base completa, de la extrapolación de los resultados obtenidos con series crecientes de bases o de la aplicación de algún método de corrección durante la optimización o sobre la configuración final del complejo de van der Waals [156]. el uso de una base completa o la extrapolación de las energías resulta computacionalmente costoso debido a las dimensiones de los centros de adsorción y a la presencia de metales. Por lo cual, la corrección se realiza generalmente de forma parcial empleando el método de contraposición [157].

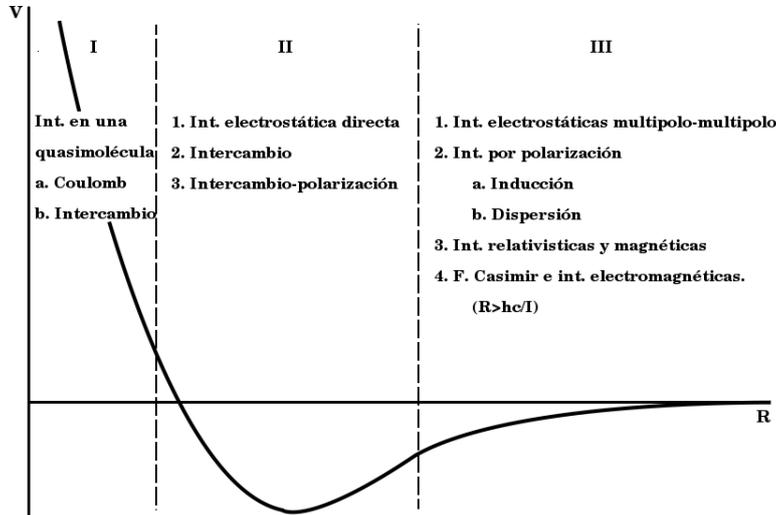
Los efectos del tamaño de las bases y del error de superposición en la evaluación con métodos cuánticos en la interacción de las moléculas de H_2 han sido estudiados ampliamente [158, 154]. Estos reportes indican que el efecto del BSSE es menor en las energías de interacción calculadas con métodos DFT. Sin embargo, se ha demostrado que con el uso de bases suficientemente grandes -bases cc-pVTZ más funciones de polarización [156, 154, 159] como mínimo- y la posterior corrección de las energías se obtienen energías de interacción con una diferencia de ~ 0.2 kJ/mol a las obtenidas con bases próximas al límite.

2.3. Fuerzas intermoleculares.

El desarrollo de una teoría sólida para la explicación de las fuerzas existentes entre moléculas estuvo estrechamente relacionada con la aparición y desarrollo de la mecánica cuántica. En años previos, gracias a la observación de diversos fenómenos como la capilaridad, la densidad y viscosidad de líquidos, las propiedades de los gases o la interacción entre cuerpos con cargas eléctricas, se desarrollaron los primeros postulados en torno a la naturaleza de la interacción entre moléculas. Estas primeras aproximaciones teóricas se realizaron empleando modelos de potenciales, los cuales estaban definidos con términos obtenidos a partir del ajuste de datos experimentales a formas de potenciales atractivos.

2.3. Fuerzas intermoleculares.

Figura 2.3.1.: Clasificación de las fuerzas intermoleculares de acuerdo a la distancia de separación [Figura original en ref.[126] y editada por el autor].



Durante la segunda mitad del XIX, gracias a los trabajos de Clausius, Maxwell y Boltzmann en cinética molecular, se formularon nuevas expresiones de potenciales para describir la repulsión (en el caso de Maxwell) y la repulsión-atracción (en el caso de Boltzman) entre moléculas. Posteriormente, estas fuerzas atractivas entre átomos y moléculas neutras a grandes distancias recibieron el nombre de fuerzas de van der Waals [126] en conexión con la ecuación de estado

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT \quad (2.3.1)$$

formulada para explicar las desviaciones en el comportamiento de los gases ideales, en la cual "a" representa una constante que cuantifica la atracción entre moléculas de gas. Durante los años siguientes, diversas formas paramétricas de potenciales semi-empíricos fueron propuestos con el objeto de describir de forma detallada el comportamiento de gases, líquidos y átomos. De forma paralela a este desarrollo teórico, surgieron los primeros conceptos asociados a la descripción de la naturaleza de las fuerzas de interacción intermolecular.

En una clasificación presentada por Kaplan [126] las fuerzas de interacción pueden ser clasificadas de acuerdo a su contribución a la interacción entre dos partículas en función de la distancia que las separa (Figura 2.3.1). En el rango de interacción I las fuerzas son principalmente repulsivas generadas por la interacción entre nubes electrónicas superpuestas y son cuantificadas a través de potenciales de Coulomb y de intercambio. Las interacciones de intercambio corresponden a las repulsiones entre partículas con espines paralelos y surgen

2. Caracterización de la adsorción de gases en sólidos microporosos.

matemáticamente a partir de la inclusión del principio de exclusión de Pauli o de antisimetría en la construcción del operador y de la función de onda molecular. En el rango de interacción II, las interacciones repulsivas y atractivas se compensan generando un mínimo de energía en el potencial de interacción. La energía de interacción a estas distancias puede ser descompuesta en interacción electrostática (ε_{el}), interacción de intercambio e interacciones debidas a polarizaciones e intercambio de acuerdo con la expresión:

$$E_{int} = \varepsilon_{el}^{(1)} + \varepsilon_{intc.}^{(1)} + \sum_{n=2}^{\infty} \varepsilon_{pol.Intc.}^{(n)} \quad (2.3.2)$$

donde los superíndices representan el orden de la expansión en la teoría de perturbaciones.

En el rango de interacción III, debido a la gran distancia, las interacciones provenientes del intercambio electrónico resultan despreciables y son principalmente atractivas. En esta región aparece un nuevo conjunto de fuerzas de interacción como las fuerzas de dispersión, las fuerzas electromagnéticas y las fuerzas de Casimir. De las interacciones presentes en este grupo, son de particular interés las generadas por multipolos, por polarización y las magnéticas, debido a que son las principales fuerzas que gobiernan los fenómenos de adsorción molecular.

Las atracciones obtenidas por la interacción de multipolos representan las interacciones entre especies con momentos multipolares permanentes y son cuantificadas dentro del término de energía electrostática. La atracción por polarización se debe principalmente a dos fenómenos, la inducción y la dispersión. La inducción se presenta cuando el momento dipolar de una molécula es alterado por la incidencia de un campo eléctrico proveniente de otra molécula, y de la misma manera, esta variación en el momento dipolar de la primer molécula induce también un cambio en la segunda, así, la determinación de la energía de interacción entre dos especies en este rango requiere contemplar las inducciones recíprocas entre las especies que interactúan.

Por otro lado, existe un aporte a la energía de interacción proveniente de la dispersión, cuyo origen es la fluctuación de las densidades electrónicas de dos moléculas interactuantes. Estas fluctuaciones generan redistribuciones instantáneas de la densidad electrónica de cada molécula ocasionando un momento dipolar o multipolar instantáneo, en el caso de especies neutras, los cuales a su vez inducen dipolos o multipolos en otras moléculas. La expresión, producto de la aplicación de la teoría de perturbaciones, para cuantificar la interacción en este rango es:

$$E_{int} = \varepsilon_{el}^{(1)} + \sum_{n=2}^{\infty} \left[\varepsilon_{ind}^{(n)} + \varepsilon_{disp}^{(n)} \right] + \sum_{n=3}^{\infty} \varepsilon_{ind.disp} \quad (2.3.3)$$

de donde se deduce que a partir del segundo término de la expansión del operador de interacción electrostática se cuantifica la dispersión y la inducción.

De manera general, el origen de todas las interacciones intermoleculares se encuentra en los fenómenos electromagnéticos para los cuales existen expresiones

2.3. Fuerzas intermoleculares.

teóricas que permiten determinar su valor de forma clásica, como el potencial de Coulomb, o expresiones más abstractas, como los operadores de correlación-intercambio, que requirieron del desarrollo y aplicación de la mecánica cuántica, en particular de la teoría de perturbaciones, para lograr ser comprendidos y cuantificados y aún siguen siendo objeto de investigación. En la actualidad, las fuerzas atractivas y repulsivas existentes entre átomos o moléculas, diferentes a las fuerzas de enlace o de interacciones con una especie iónica, se clasifican dentro de las interacciones de van der Waals y se resumen en interacciones dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y dipolo inducido-dipolo inducido (fuerzas de London o dispersión).

Parte II.

Resultados

3. Interacción $H_2 \cdots$ MOF-5 y capacidad de adsorción.

En los diferentes reportes teóricos publicados a la fecha de la realización del presente estudio, la caracterización de los centros de adsorción de H_2 en MOFs, empleando métodos químico-cuánticos, se había realizado ubicando una molécula de adsorbato sobre diferentes regiones de interés de la superficie del material, determinando así las energías y configuraciones de adsorción. Esta metodología permite identificar de forma detallada los centros de adsorción de mayor interés y los diferentes efectos que limitan y/o promueven la adsorción en zonas específicas del material. Sin embargo, para el almacenamiento de gases también es clave conocer el efecto de la adsorción de múltiples moléculas en las energías y conformaciones de adsorción. Con esta información es posible estimar las concentraciones de adsorbato en la saturación de los centros de adsorción relevantes, identificar aspectos estructurales que limitan la adsorción y evaluar el efecto de las repulsiones intermoleculares.

Por otra parte, como se menciona en el capítulo anterior, la evaluación teórica detallada de la naturaleza y fortaleza de las interacciones no enlazantes, con contribuciones significativas de fuerzas de dispersión, requiere del uso de métodos químico-cuánticos que incluyan, explícita o implícitamente, una adecuada representación de las contribuciones de la correlación electrónica a la energía. Sin embargo, el uso de métodos cuánticos de alta precisión resulta restrictivo debido al tamaño de los sistemas que representan los centros de adsorción de H_2 en un MOF.

Por lo tanto, para la valoración de las interacciones del H_2 con la superficie de un MOF a nivel cuántico se hace necesario el uso de métodos de cálculo menos precisos en la cuantificación de los efectos de correlación electrónica y de modelos simplificados de los diferentes centros de adsorción del material; lo anterior teniendo siempre presente el compromiso entre la calidad de los resultados y el costo computacional.

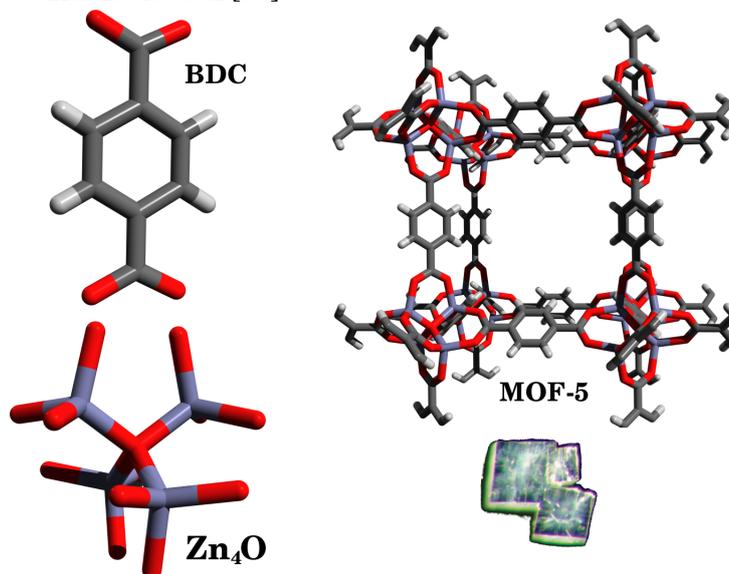
Siguiendo una metodología similar, en esta etapa de la investigación se identificaron los centros de adsorción de H_2 en el MOF-5 a través de la evaluación de la adsorción de una molécula de adsorbato. Esta caracterización de los centros de adsorción se realizó en función de energías de adsorción (E_{ads}), calculadas con el método semi-empírico PM6, y confirmadas cálculos HF/MP2. Posteriormente, a partir del cálculo del efecto de la adsorción simultánea de múltiples moléculas de adsorbato, se estimó la capacidad gravimétrica (% en peso) y densidad volumétrica (g/L) de adsorción del material. Ésta evaluación se realizó empleando modelos finitos de la unidad estructural inorgánica (UEI) del material y un modelo perió-

3. Interacción H_2 ··· MOF-5 y capacidad de adsorción.

dico del sistema en el que se contemplaron todos los átomos de la celda unidad.

El MOF-5 [132] (o IRMOF-1, *Isorecticular Metal-Organic Framework 1*, ver Figura 3.0.1) representa el primer material organometálico cristalino microporoso, sintetizado bajo los postulados de la química reticular. Como se mencionó en el capítulo 1, bajo este concepto las redes cristalinas comprenden un conjunto de unidades estructurales secundarias interconectadas en función de su topología. Estas unidades secundarias pueden ser seleccionadas a priori con el objetivo de obtener materiales con propiedades estructurales particulares y bien definidas. En el MOF-5 las UES están conformadas por el complejo Zn_4O y el ligando 1,4-benzendicarboxilato (BDC). Particularmente, la síntesis de este material y de la serie de los IRMOFs abrió una nueva línea de investigación en torno a la síntesis de materiales microporosos con propiedades particulares en adsorción, separación de gases y catálisis, que en principio había sido dominada por las zeolitas y los materiales poliméricos.

Figura 3.0.1.: Unidades estructurales secundarias, UESs, del MOF-5, composición de la celda unidad y microcristales del material sintetizado por Hafizovic et al [67].



Respecto a PM6 (Parametric Method 6), este método corresponde a una mejora de los métodos químico-cuánticos parametrizados que ha desarrollado Stewart et al. [140] por alrededor de 35 años. PM6 contiene parámetros para la gran mayoría de elementos de la tabla periódica (70 elementos) y es el primer método semi-empírico que permite el tratamiento de sistemas periódicos. Como con todos los métodos semi-empíricos, la calidad de la representación de los efectos de correlación electrónica, incluidos de forma implícita en la parametrización, depende de

la calidad de los parámetros atómicos, los cuales son generados a partir de ajustes numéricos realizados para minimizar los errores obtenidos en el cálculo de propiedades tales como los calores de formación y geometrías moleculares. Estos errores se calculan tomando como referencia datos termoquímicos y estructurales experimentales u obtenidos por cálculos ab initio.

En el presente capítulo, teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente y como primera aproximación al estudio de la adsorción de H_2 en MOFs, se evaluó i. la aplicabilidad de un método químico-cuántico de bajo costo computacional (PM6), ii. el efecto del uso de modelos finitos y periódicos del sistema en la estimación de las energías y posiciones de adsorción y iii. el efecto de la adsorción simultánea de múltiples moléculas de adsorbato sobre los centros de adsorción más fuertes, a partir de lo cual se estimó la capacidad de adsorción del material. La validación de los resultados obtenidos se realizó mediante la comparación con cálculos realizados con un método de mayor precisión y con los resultados reportados por otros estudios teóricos y experimentales. Como información adicional para estudios posteriores, con esta metodología se identificaron las variables claves implicadas en la valoración teórica de la fortaleza de las interacciones de hidrógeno con MOFs.

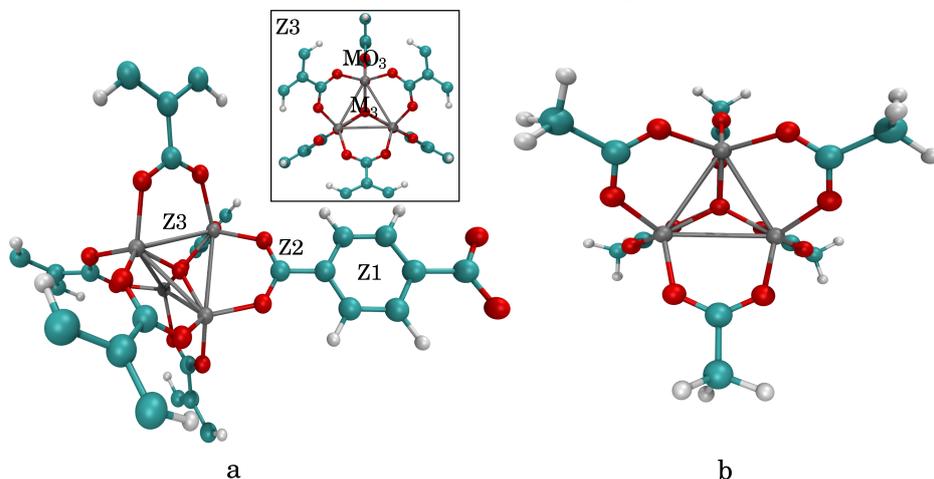
3.1. Metodología.

En la primera etapa del estudio se realizaron cálculos semi-empíricos con el método PM6 [140, 160], implementado en el programa MOPAC2009 [161], empleando como modelos estructurales los sistemas presentados en la Figura 3.1.1. Con éstos cálculos se evaluó la fortaleza de la interacción en las posiciones de adsorción entre el hidrógeno molecular y el MOF-5, prestando particular atención al efecto de la carga de hidrógeno adsorbida en las energías de adsorción en cada posición. Este ejercicio permitió determinar la capacidad de adsorción de cada centro y así la estimación de la adsorción total de hidrógeno expresada en términos de capacidad gravimétrica y densidad volumétrica. Posteriormente, los resultados obtenidos fueron comparados con resultados experimentales y teóricos reportados en la literatura con el objetivo de establecer la calidad de los resultados obtenidos con el método PM6.

Finalmente, se realizaron cálculos a nivel MP2 con el con el objetivo de confirmar que la adsorción máxima de las n moléculas de hidrógeno, determinada en la fase previa, tenía lugar. Adicionalmente, a partir de estos cálculos se observó el efecto del tamaño del conjunto de funciones base en las energías de adsorción, las cuales fueron corregidas por el error de superposición de bases (BSSE).

3. Interacción $H_2 \cdots$ MOF-5 y capacidad de adsorción.

Figura 3.1.1.: Zonas del MOF-5 sobre las cuales fue evaluada la energía de adsorción de una molécula de hidrógeno. La zona 3 está dividida en MO_3 y M_3 en referencia a los vértices y las caras del tetraedro conformado por los átomos de Zn en la unidad inorgánica.



El modelo estructural empleado en los cálculos periódicos consistió en una celda unidad del MOF-5, compuesta por 8 unidades inorgánicas de $[Zn_4O]^{+6}$ unidos por seis ligandos 1,4-benzendicarboxilato, $[C_6H_4(COO)_2]^{-1}$ (Figura 3.1.1a). El modelo empleado para simular la UEI (Figura 3.1.1b) consistió en una unidad del complejo metálico $[Zn_4O]^{+6}$ y seis grupos metil carboxilato, $CH_3(COO)^{-1}$.

Inicialmente, se realizaron cálculos a nivel PM6 de las energías de adsorción de hidrógeno en diferentes posiciones del MOF-5 empleando el sistema MOF-5 + nH_2 (3.1.1a), con $n=1$, simulado bajo condiciones periódicas. Los valores de energía de adsorción (E_{ads}) fueron determinados empleando la expresión:

$$E_{ads} = E_{MOF-nH_2} - (E_{MOF} + nE_{H_2}) \quad (3.1.1)$$

en donde E_{MOF-nH_2} corresponde a la energía total obtenida para el modelo estructural del MOF (una celda unidad del MOF-5 en este caso) con n moléculas de hidrógeno adsorbidas en la superficie después de la optimización del sistema. E_{MOF} y nE_{H_2} representan las energías totales del MOF y de las n moléculas de hidrógeno respectivamente, optimizadas de manera aislada. A partir de estos resultados se determinaron las posiciones de adsorción más favorables para una molécula de hidrógeno.

Posteriormente, se realizaron cálculos a nivel PM6, con el modelo periódico, para determinar las E_{ads} (ecuación 3.1.1) y las energías de adsorción promedio (E_{ads}/n) para el sistema MOF-5 + nH_2 , con $1 < n < 6$ moléculas de hidrógeno al rededor de la posición MO_3 , posición en la cual se localizaron los centros de adsorción más fuertes de la superficie a partir de los cálculos con $n=1$. Con estos resultados,

3.2. Resultados y discusión.

se determinó el número máximo de moléculas de H_2 adsorbibles sobre una UEI del MOF-5. Adicionalmente, se analizaron, de forma preliminar, posibles transferencias electrónicas empleando el análisis de población de Mülliken obtenido de los cálculos semi-empíricos.

Luego de determinar el número máximo aproximado de moléculas de hidrógeno adsorbibles sobre una UEI y la respectiva energía de adsorción promedio, se evaluó la posible saturación de las 8 UEIs de la celda unidad del MOF-5. Este mismo cálculo se realizó sobre un cluster de la UEI, en el cual los anillos de benceno fueron reemplazados por grupos metilo (Figura 3.1.1b). Adicionalmente, empleando este modelo se determinaron las energías de adsorción individuales, $E_{ads(i)}$, para cada una de las n moléculas adsorbidas sobre la UEI. Finalmente, se calcularon las capacidades gravimétricas y volumétricas teóricas para el MOF-5 en función de la carga máxima de H_2 adsorbida sobre la UEI.

Por otra parte, en vista de la importancia de la topología de la UEI y con el objetivo de evaluar el efecto de la accesibilidad del centro metálico en la adsorción, de forma cualitativa se evaluó la adsorción en una UEI hipotética (UEIh) en la que las distancias Zn-O se incrementaron en 0,5 Å, partiendo de las estructuras optimizadas.

Finalmente, se calcularon las E_{ads} al nivel teórico MP2/6-31G//MP2/6-31++G(d,p) implementado en el paquete GAUSSIAN03 [162], para el cluster de la UEI del MOF-5 con 16 moléculas de H_2 adsorbidas simultáneamente. Esta carga corresponde a la adsorción de H_2 máxima estimada para cada UEI. A estas E_{ads} se les adicionó el error de superposición de bases, calculado empleando el método “cunterpoise”.

3.2. Resultados y discusión.

3.2.1. Optimización de la celda unidad del MOF-5.

Los resultados estructurales obtenidos luego de la optimización de la celda unidad del MOF-5 con el método semi-empírico PM6 (Tabla 3.1) presentan una excelente correlación con los reportados experimentalmente y son comparables con los obtenidos con modelos teóricos DFT de tipo GGA y LDA, para los cuales, los valores reportados con los funcionales PW91 y PBE para el parámetro de celda a del MOF-5 son 26,10 y 26,12 Å respectivamente y con LDA 25.63 Å. Este resultado, indica una clara ventaja del método PM6 sobre los DFT en la optimización estructural de MOFs respecto al tiempo de cálculo requerido.

3. Interacción $H_2 \cdots$ MOF-5 y capacidad de adsorción.

Tabla 3.1.: Parámetros estructurales experimentales para la celda unidad del MOF-5 [132] y H_2 [163] y optimizados con PM6.

Parámetro evaluado	Experimental	Calculado (PM6)
Parámetro de celda (a) (Å)	25,669	26,08
Distancia Zn-Zn (Å)	3,160	3,135
Distancia en C-C anillo (Å)	1,39- 1,46	1,39 – 1,40
Ángulo O-C-O (Å)	125°	126°
Distancia H-H (Å)	0,741	0,763

Sin embargo, el uso generalizado de este método para la optimización de otros MOFs requiere especial cuidado, pues debido a su dependencia paramétrica y a la diversidad de entornos de coordinación, los resultados pueden no ser satisfactorios para todas las estructuras que se presentan en estos materiales.

3.2.2. Centros de adsorción de H_2 en el MOF-5.

La identificación teórica de los centros de adsorción de H_2 en MOFs (Tabla 3.2), empleando métodos cuánticos, se realiza evaluando la adsorción de una molécula sobre la superficie accesible del material. Empleando esta metodología se realizaron cálculos de la adsorción de una molécula de adsorbato sobre un modelo periódico del MOF-5, con el objetivo de identificar los centros de adsorción más fuertes y de esta manera evaluar la calidad de los resultados obtenidos con PM6.

Las E_{ads} calculadas para una molécula de H_2 (Tabla 3.2) indican que la adsorción es más favorable en posiciones cercanas a la UEI, identificadas como MO_3 y M_3 (ver Figura 3.1.1a). Particularmente, el centro de adsorción más fuerte (-4,3 kcal/mol) se observó en el vértice del tetraedro sobre el cual los dos átomos de la molécula de H_2 se ubican de manera equidistante (2,48 Å) al átomo de Zn. La E_{ads} correspondiente a la zona sobre la cara del tetraedro (M_3), donde la molécula de H_2 se orienta de forma paralela a una distancia de 3 Å, fue -1,5 kcal/mol. Estos resultados indican claramente que las moléculas de hidrógeno tienden a adsorberse preferentemente en posiciones cercanas a los átomos de Zn con orientaciones en las que la interacción con la superficie de la UEI sea máxima.

Como se puede observar de los resultados de la tabla 3.2, las energías de adsorción calculadas con PM6 en posiciones cercanas a la UEI se encuentran en un rango entre -1,1 a -4,3 kcal/mol. Comparando estos valores con los citados en el capítulo anterior (Tabla 2.2), obtenidos a partir de cálculos DFT, donde los rangos de rangos de E_{ads} son: -1,9 a -3,6, -0,4 a 1,0 y -0,2 a -0,5 kcal/mol con los funcionales LDA, PW91 y PBE [152] respectivamente, se observa que los valores calculados con PM6 están en el rango de valores reportados con el funcional LDA. Sin embargo, la mejor posición encontrada con PM6 fue la $MO_3 \parallel$, lo cual difiere de los resultados reportados a nivel LDA (Tabla 2.2), para los cuales las mejores E_{ads} se obtuvieron cuando la molécula se adsorbe sobre la cara del tetraedro y en orientación perpendicular ($M_3 \perp$).

3.2. Resultados y discusión.

Cabe mencionar, que los resultados reportados con funcionales GGA (PW91 y PBE) para el sistema periódico son cualitativamente comparables con los obtenidos con PM6. Con estos funcionales, la mejor E_{ads} se obtiene para la molécula de H_2 ubicada sobre la posición MO_3 , aunque orientada perpendicularmente ($MO_3 \perp$).

Tabla 3.2.: Valores de E_{ads} (kcal/mol) obtenidos con PM6 y distancias H-Zn y H-H (Å) obtenidos para la celda unidad del MOF-5 y una molécula de H_2 .

Zona	E_{ads}	H-Zn	H-H
MO3	-4,3	2,48	0,780
M3	-1,5	3,00	0,766
Z2	-1,1	3,30	0,765
M3 T	-1,1	3,30	0,769
Z1 T	-0,5	-	0,764
Z1	-0,3	-	0,764
H2	-	-	0,764
MOF-5	-	-	-
Exp.	-	-	0,741

|| = posición paralela en la que los 2 átomos de hidrógeno se encuentran equidistantes a la Zona. T = posición perpendicular en la que un átomo de hidrógeno está mas cerca a la Zona que el otro.

Adicionalmente, la fortaleza de las interacciones evaluada con PM6 es superior a la reportada por Lee et al. [153] y Kuc et al. [154], quienes reportaron cálculos DFT y HF/MP2 respectivamente (Tabla 2.2) para clusteres de la UEI similares al empleado en este estudio. Como se mencionó anteriormente, las energías de adsorción reportadas en estos estudios son menores que las obtenidas con LDA. Adicionalmente, los rangos de valores obtenidos para las diferentes posiciones y orientaciones de adsorción son similares a los obtenidas con cálculos periódicos e inferiores al estimado con PM6.

Es importante mencionar, que la posición de adsorción preferente reportada en diferentes estudios similares es la posición $M_3 ||$. Esto indica que con PM6, no se representan de manera adecuada los efectos electrónicos que inducen la interacción, a pesar de que se asume que la correlación electrónica esta implícita dentro de la parametrización del método.

Sin embargo, se debe resaltar que las energías y posiciones finales de adsorción también dependen de las interacciones laterales entre moléculas de adsorbato y por ende, del número de moléculas adsorbidas al rededor de un mismo centro. Este aspecto, de acuerdo a nuestro conocimiento no estudiado en detalle previamente, resulta clave no solo para la caracterización detallada de las interacciones presenten en los centros de adsorción, sino también para la determinación de las concentraciones de saturación que cada centro puede alcanzar.

Parte del argumento que sustenta la falta de información teórica reportada sobre este aspecto se encuentra en el costo computacional, pues es claro

3. Interacción $H_2 \cdots$ MOF-5 y capacidad de adsorción.

que la evaluación simultánea de varias moléculas se requiere del uso de modelos más grandes a los empleados generalmente (para el caso de clusteres) que permitan reproducir los efectos del entorno.

En este sentido, si bien a partir de cálculos DFT con modelos periódicos -los cuales resultan ideales para la evaluación de las interacciones laterales- se han reportado resultados para la adsorción de una molécula en diferentes estructuras, la falencia de los funcionales DFT en la descripción de las interacciones de dispersión, mencionada en el capítulo anterior, limitan su aplicabilidad a la identificación cualitativa de los centros de adsorción.

Recientemente, Nijem et al. [116] evaluaron la dependencia de la energía de adsorción con la carga de H_2 combinando espectroscopia infrarroja y cálculos DFT con correcciones de van der Waals. Los resultados reportados en este estudio aparte de que sugieren un efecto significativo de las interacciones laterales en los desplazamientos de las bandas espectrales asignadas a la vibración intramolecular -generalmente relacionada con las energías de adsorción-, ofrecen una idea de la complejidad de la valoración detallada de este aspecto por métodos tanto computacionales, como experimentales.

Esta complejidad es remarcada por el estudio de Fitzgerald et al. [117], quienes a partir de estudios IR similares concluyen que los desplazamientos de las bandas espectrales asignadas al H_2 adsorbido, responden principalmente a las interacciones con la superficie del material y en menor medida a la incidencia de la adsorción en centros próximos.

3.2.3. Adsorción de varias moléculas de hidrógeno sobre el MOF-5.

Resulta claro que para el almacenamiento de gases, es fundamental que los centros de adsorción retengan el máximo número de moléculas de adsorbato posible. Para lo cual, tanto la naturaleza del metal como la del entorno de coordinación juegan un papel fundamental. De la misma manera, la adsorción simultánea de varias moléculas de adsorbato sobre un mismo centro promueve la aparición de efectos adicionales que potencian (efectos cooperativos) o afectan (efectos repulsivos) la fortaleza de las interacciones, alterando en cierta medida la imagen obtenida a partir de los cálculos con una molécula. Computacionalmente, no existe una descripción detallada de estos efectos y aunque recientemente se han reportado algunos estudios experimentales al respecto [116, 164, 117, 100], algunos efectos observados aún requieren estudios detallados para su completa comprensión.

Con el objetivo de realizar una primera estimación de los efectos de la adsorción simultánea en las energías y configuraciones de adsorción, y como paso posterior a la identificación de los centros de adsorción más fuertes de la superficie del MOF-5, se realizó la evaluación de la adsorción de múltiples moléculas de H_2 sobre la UEI del MOF-5. Esta evaluación se realizó empleando un modelo periódico del sistema y calculando las energías de adsorción (con el método PM6) de 1 a 5 moléculas de adsorbato adsorbidas sobre el centro más fuerte, identificado pre-

3.2. Resultados y discusión.

viamente. Los resultados de la adición consecutiva de moléculas de H_2 sobre la posición MO_3 se presentan en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3.: Resultados obtenidos para n moléculas de H_2 sobre la posición MO_3 de la celda unidad del MOF-5.

	n				
	1	2	3	4	5
E_{ads} (kcal/mol)	-4,3	-4,4	-5,2	-4,9	-4,9
E_{ads}/n (kcal/mol)	-4,3	-2,2	-1,74	-1,2	-0,9
$H - H$ (Å)	0,78	0,77	0,77	0,76	0,76
$H_2 \cdots Zn$ (Å)	2,48	3 - 3,2	3 - 3,3	3,1 - 3,7	3 - 3,6
$H_2 \cdots O$ (Å)	2,42	2,2 - 2,8	2,2 - 2,6	2,3 - 3,1	2,3 - 2,7
$H_2 \cdots H_2$ (Å)	-	2,6	2,8 - 2,8	2,2 - 2,7	2,6 - 2,8

Los resultados obtenidos indican que la adición de una segunda molécula de H_2 genera un incremento de 0,6 Å en las distancias entre las moléculas de hidrógeno y los átomos de Zn. Este incremento en la distancia de interacción se conserva con la adición de moléculas, hasta alcanzar una diferencia de 0,8 Å luego de la adición de la cuarta y quinta molécula; punto en el cual la distancia alcanza un valor significativamente superior ($n=4$, 3,7 Å) comparado con el observado a bajas concentraciones ($n=1$, 2,4 Å).

Por otra parte, se observa que en la medida en que se incrementa el número de moléculas de H_2 la energía de adsorción por molécula (E_{ads}/n) disminuye. Lo cual se argumenta en el efecto generado por la repulsión entre moléculas de H_2 , la cual, para dos moléculas próximas, presenta un valor aproximado de 0,2 kcal/mol. Adicionalmente, esta repulsión genera un reacondicionamiento de las moléculas previamente adsorbidas para favorecer la interacción. Por lo cual, la posición final de adsorción cuando $n > 1$, donde las moléculas de adsorbato tienden a ubicarse entre los átomos de oxígeno, difiere del resultado obtenido para una molécula.

De los valores de E_{ads} total se observa que para $n=3$, se alcanza un valor máximo de $E_{ads} = -5,2$ kcal/mol. Adicionalmente, se resalta que la cuarta molécula ubicada sobre la posición MO_3 no interactúa directamente con la estructura del MOF-5 sino con las 3 moléculas previamente adsorbidas sobre esta posición. Este resultado argumenta el incremento de las distancias $H \cdots Zn$, para la cuarta y quinta molécula añadida. Finalmente, los resultados anteriores y la geometría de la UEI indican que en la saturación, un total de 3 moléculas de H_2 pueden ser adsorbidas sobre la posición MO_3 y una sobre la posición M_3 (ver Figura 3.2.2).

A partir de lo anterior, saturando las 4 posiciones de cada tipo (MO_3 y M_3) para la UEI del MOF-5, se obtiene un total de 16 moléculas de H_2 , distribuidas en 12 H_2 sobre las posiciones finales MO_3 y 4 moléculas adsorbidas sobre las 4 posiciones M_3 de una UEI. Teniendo en cuenta esta carga, se calcularon los valores de E_{ads} y E_{ads}/n .

Adicionalmente, con el ánimo de explorar las energías de adsorción en las posi-

3. Interacción $H_2 \cdots MOF-5$ y capacidad de adsorción.

ciones finales luego de la saturación, se calculó la energía de adsorción individual, $E_{ads(i)}$, para cada molécula en su posición de equilibrio en la saturación. El valor $E_{ads(i)}$ se calculó de acuerdo a la expresión:

$$E_{ads} = \left(\sum_{i=1}^n E_{ads(i)} \right) + E_{repH_2-H_2} \quad (3.2.1)$$

donde $E_{repH_2-H_2}$ representa la repulsión entre todas las moléculas de hidrógeno ($n=16$) adsorbidas en la posición de equilibrio.

Con el objetivo de encontrar la máxima carga de H_2 adsorbible, estos mismos cálculos se realizaron para sistemas con $n=20$ y $n=24$, donde la distribución de las moléculas de hidrógeno en las posiciones MO_3 y M_3 es indicada en la Tabla 3.4. Por otro lado, para facilitar el análisis de los valores de $E_{ads(i)}$, los resultados de energías de adsorción individual se presentan de forma gráfica en la Figura 3.2.1.

Tabla 3.4.: Valores de E_{ads} , E_{ads}/n y $E_{rep(H_2-H_2)}$ (kcal/mol) calculados con el método PM6 para el MOF-5 con n moléculas de H_2 en las posiciones MO_3 y M_3 de la UEI (distribuidas de acuerdo a $n(MO_3)$ y $n(M_3)$). Distancia promedio de interacción $\langle d(H - Zn) \rangle$ (Å).

	n		
	16	20	24
E_{ads}	-21,5	-21,5	-19,1
E_{ads}/n	-1,3	-1,1	-0,8
$E_{repH_2-H_2}$	2,8	3,9	6,7
$n(MO_3)$	12	12	12
$n(M_3)$	4	8	12
$\langle d(H - Zn) \rangle (MO_3)$	2,5	3,1	3,3
$\langle d(H - Zn) \rangle (M_3)$	3,4	3,7	3,5

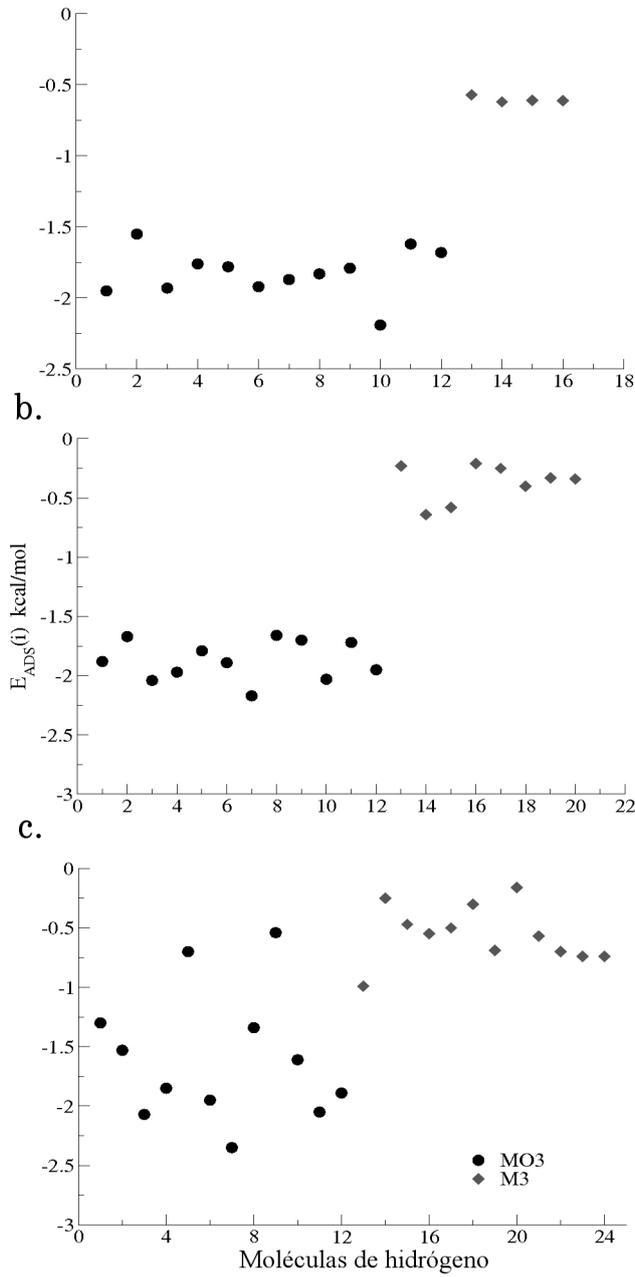
De los valores de E_{ads} presentados en la Tabla 3.4 se observa un mismo valor para los sistemas con 16 y 20 moléculas (-21,5 kcal/mol), por lo cual la energía de adsorción promedio es ligeramente mayor para el sistema con $n=16$. Un valor menos favorable de E_{ads} es observado para el sistema con 24 moléculas de H_2 (-19,1 kcal/mol).

Por otra parte, en la medida en que se incrementa el número de moléculas de H_2 las distancias $H \cdots Zn$ se incrementan ($\langle d(H - Zn) \rangle$, Tabla 3.4) y la E_{ads}/n disminuye, siendo más favorable el valor obtenido para el sistema con 16 moléculas. Esta misma tendencia se observa en los valores de $E_{repH_2-H_2}$ calculados a partir de la ecuación 3.2.1, para el sistema con 16 moléculas de H_2 (2,8 kcal/mol) la repulsión es menor que a la obtenida para el sistema con 20 (3,9 kcal/mol) y 24 moléculas (6,7 kcal/mol).

De manera general se puede mencionar que la adsorción más favorable corresponde al sistema donde $n=16$; sistema para el que la energía de adsorción promedio obtenida fue, $E_{ads}/n = -1,3$ kcal/mol. Adicionalmente, es importante men-

3.2. Resultados y discusión.

Figura 3.2.1.: $E_{ads(i)}$ para cada molécula de H_2 calculadas para el sistema con a. 16 moléculas, b. 20 moléculas y c. 24 moléculas.



3. Interacción $H_2 \cdots$ MOF-5 y capacidad de adsorción.

cionar que el centro adsorción más fuerte localizado con los cálculos PM6 (MO_3) difiere del reportado con cálculos DFT y MP2, como se mencionó anteriormente, y por lo tanto este método no es lo suficientemente preciso.

Sin embargo, en la medida en que el número de moléculas adsorbidas se incrementa, este aspecto resulta menos relevante que la repulsión intermolecular y la disponibilidad de sitios de adsorción al rededor de la superficie de la UEI. Esta idea puede ser corroborada con los resultados obtenidos para un sistema en el cual la distribución de las 16 moléculas de H_2 adsorbidas sobre una UEI fue invertida (3 H_2 sobre cada centro M_3 y 1 H_2 sobre cada centro MO_3), tal y como se discute en la el siguiente apartado.

Por otro lado, comparando estos resultados con las energías de adsorción individuales, $E_{ads(i)}$, para cada molécula de H_2 , determinadas de acuerdo a la ecuación 3.2.1, obtenidas para los sistemas con 16, 20 y 24 moléculas (a,b y c respectivamente, Figura 3.2.1), se observa que ante el incremento de moléculas adsorbidas la distribución de energías individuales por sitio de adsorción es más dispersa. Particularmente, la conformación con 16 moléculas de H_2 presenta mayor homogeneidad y valores de $E_{ads(i)}$ más favorables.

De otro lado, dentro de las $E_{ads(i)}$ obtenidas en los sistemas con $n=20$ y 24, se observan valores al rededor de $-0,5$ kcal/mol que comparados con los valores obtenidos para el sistema con una molécula, presentados en la Tabla 3.2, están en el orden de las E_{ads} obtenidas sobre el ligando. Esto sugiere que a adsorciones con $n > 16$ algunas moléculas se adsorberán preferentemente sobre el linker orgánico, lo cual también será favorecido con el incremento de la presión, entrando en el régimen de adsorción propuesto por Frost et al. [65] a presiones intermedias, donde la capacidad de gas almacenada depende del el área superficial del MOF. Para cargas inferiores, $n < 16$, es posible asumir que la capacidad de adsorción dependa de las energías de adsorción y que estos resultados corresponden al régimen de bajas presiones.

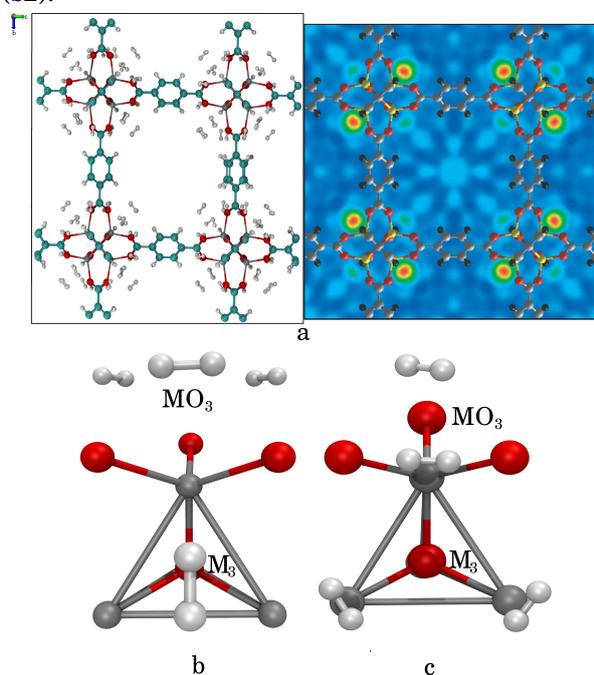
Con el objetivo de evaluar la posible saturación de las 8 UEIs de una celda unidad del MOF-5 con 16 moléculas de H_2 cada una y contrastar los resultados obtenidos con la UEI, se calculó la E_{ads} para el sistema con 128 moléculas de H_2 (16 por cada UEI) en condiciones periódicas y para la UEI en condiciones no periódicas (Tabla 3.5). Es de resaltar, que como se observa en la Figura 3.2.2a, la saturación con esta carga de H_2 por UEI, con la ocupación de los centros de adsorción obtenida, presenta una correlación interesante con la superposición de los centros de adsorción de H_2 de la superficie del MOF-5 reportados experimentalmente.

3.2. Resultados y discusión.

Tabla 3.5.: Valores de E_{ads} y E_{ads}/n (kcal/mol) calculados con el método PM6 para: i) una celda unidad del MOF-5 con 16 y 128 moléculas de H_2 empleando condiciones periódicas y ii) un cluster de la UEI con 16 moléculas de H_2 .

n	16 (no-periódico)	16 (periódico)	128 (periódico)
E_{ads}	-20,4	-21,5	-164,5
E_{ads}/n	-1,37	-1,34	-1,28

Figura 3.2.2.: a. Celda unidad del MOF-5 saturada con 128 moléculas H_2 y comparado con el reporte experimental obtenido por difracción de neutrones [75]. b. Simetría de adsorción 1 (s1) y c. Simetría de adsorción 2 (s2).



De la Tabla 3.5 se observa una diferencia de 0,06 kcal/mol entre los valores de E_{ads}/n obtenidos para el sistema simulado en condiciones periódicas con 16 y 128 moléculas de H_2 . Adicionalmente, se observa una diferencia de 0,07 y 0,01 kcal/mol entre el sistema simulado en condiciones aisladas y los sistemas periódicos con 16 y 128 moléculas respectivamente. De estos valores se pueden rescatar dos aspectos: i) en primer lugar, en el sistema saturado (128 H_2) no se presenta una incidencia significativa de las repulsiones intermoleculares entre moléculas adsorbidas en UEIs diferentes y por ende los valores de E_{ads}/n no presentan dife-

3. Interacción $H_2 \cdots MOF-5$ y capacidad de adsorción.

rencias drásticas. ii) En segundo lugar, los valores de E_{ads}/n y de E_{ads} calculados con PM6 no son significativamente dependientes de las condiciones periódicas impuestas en el cálculo, lo cual indica que la interacción $H_2 \cdots MOF$ es altamente localizada; lo cual hace posible el cálculo de energías de adsorción en modelos razonablemente reducidos (clusteres) de los centros de adsorción, sin la pérdida significativa de los efectos del entorno.

3.2.4. Simetrías de Adsorción de H_2 .

A partir de las tendencias observadas en la Figura 3.2.1, de los resultados de la Tabla 3.4 y con el objetivo de encontrar la disposición estructural de adsorción más favorable, se propusieron 2 tipos de simetría de adsorción, s1 y s2 (Figura 3.2.2b y c), para las 16 moléculas de H_2 adsorbidas sobre la unidad inorgánica y en cada una de estas se identificaron dos tipos de moléculas, t1 y t2. En la simetría-1 (Figura 3.2.2b), el conjunto de moléculas tipo-1 (t1) está constituido por las 3 moléculas de H_2 adsorbidas entre los átomos de oxígeno de la posición MO_3 ; las moléculas tipo-2 (t2) son aquellas adsorbidas sobre la posición M_3 . En la simetría-2 (s2, Figura 3.2.2c), el conjunto de moléculas tipo-1 (t1) corresponde a las adsorbidas sobre las posiciones MO_3 y las moléculas tipo-2 (t2) al conjunto de moléculas adsorbidas sobre las posiciones M_3 .

Tabla 3.6.: Valores calculados con PM6 de E_{ads} , E_{ads}/n y E_{ads-tx} ($x= 1$ o 2) por tipo de molécula, para cada tipo de simetría (kcal/mol) y distancias $H \cdots Zn(\text{Å})$.

	Simetría-1	Simetría-2
E_{ads}	-20,2	-20,3
E_{ads}/n	-1,3	-1,3
E_{ads-t1}	-1,8	-3,4
E_{ads-t2}	-0,6	-0,8
$H_2 \cdots Zn(t1)$	3,1	2,5
$H_2 \cdots Zn(t2)$	3,6	3,4

Los resultados obtenidos para cada simetría de adsorción se presentan en la Tabla 3.6. De estos resultados se observa que los valores de E_{ads} y E_{ads}/n para el cluster con 16 moléculas de H_2 en simetría-1 o simetría-2 son similares (se observa una diferencia de 0,1 kcal/mol en los valores de E_{ads}). Sin embargo, comparando los valores de $E_{ads(i)}$ para cada tipo de molécula, se observa que para el sistema con simetría-1 las 12 moléculas tipo-1 presentan valores más positivos (-1,8 kcal/mol) que las 4 moléculas tipo-1 en el sistema con simetría-2 (-3,4 kcal/mol). Esto se justifica en las mayores distancias $H_2 \cdots Zn$ (3,1 Å y 2,5 para s1t1 y s2t1 respectivamente) que se presentan en el sistema con simetría-1.

De otro lado, las moléculas tipo-2 también presentan una $E_{ads(i)}$ más positiva en el sistema con simetría-1 (-0.6 kcal/mol) en comparación con el sistema con

3.2. Resultados y discusión.

simetría-2 (-0,8 kcal/mol). Por lo tanto, aunque las dos conformaciones estructurales de adsorción son probables, el sistema bajo simetría-2 representaría una mejor estabilidad puesto que en este se observan menores distancias $H_2 \cdots Zn$, valores de E_{ads} más favorables para los dos tipos de moléculas y distancias intermoleculares $H_2 \cdots H_2$ mayores; pues para el sistema con simetría-1 las distancias $H_2 \cdots H_2$ son de 3,0 Å para moléculas t1 y 3,3 Å entre las moléculas t1 y t2, mientras que para el sistema bajo simetría-2 las distancias son de 3,2 Å entre moléculas t1 y t2 y 3,4 Å entre moléculas t2.

Es importante resaltar que las cortas distancias $H_2 \cdots Zn$ y las menores distancias intermoleculares $H_2 \cdots H_2$ observadas para la molécula t1 del sistema con simetría-2 pueden estar inducidas por la sobreestimación de la adsorción y subestimación de la repulsión obtenida con PM6. Por lo cual, a partir de los valores reportados y debido las pequeñas diferencias entre energías de adsorción para las dos simetrías propuestas, no es posible discriminar a partir de estos resultados cual simetría sería la más favorable.

Sin embargo, estos resultados pueden correlacionarse con los reportados por Yildirim et. al.[75] quienes a partir de estudios de difracción de neutrones determinaron que de los 4 sitios de adsorción observados en torno al cluster inorgánico del MOF-5, el sitio correspondiente al centro de las caras triangulares, aquí denominado M_3 , es el de mayor fortaleza. Adicionalmente, se resalta la incidencia de la estructura del cluster inorgánico en la adsorción de H_2 , ante lo cual es claro que la tendencia de las orientaciones de las moléculas de adsorbato y la concentración adsorbida está en gran medida definida por las posiciones de los átomos metálicos en la UEI y por su estéreo-química de coordinación.

3.2.5. Efecto de la distancia Zn – O en la Interacción $H_2 \cdots Zn$.

Los resultados obtenidos anteriormente y los reportados en estudios tanto experimentales como teóricos, indican que los centros preferentes de adsorción de H_2 en MOFs corresponden a posiciones cercanas a los centros metálicos. Sin embargo, a partir de las distancias de interacción obtenidas se observa que los átomos coordinados al metal -átomos de oxígeno para el caso del MOF-5-, juegan un papel importante en la adsorción. Por lo cual, surge como pregunta, que sucedería en una UEI hipotética en la que las distancias de enlace Zn-O fueran mayores?, esto aunque físicamente improbable para este sistema, ofrece una idea de la incidencia de los átomos del ligando y del grado de exposición de los átomos de Zn en la adsorción.

A partir de los resultados obtenidos con la unidad inorgánica hipotética (UEIh) se observa una relación de los valores de $E_{ads(i)}$ cualitativamente similar a la observada en la UEI normal, pero cuantitativamente más acentuada, pues las $E_{ads(i)}$ para las moléculas t1 y t2 bajo la simetría-2 son dos veces mayores que las obtenidas para estas moléculas en la simetría-1, lo cual va acompañado con una disminución de las distancias $H_2 \cdots Zn$ que en el caso de la molécula t1 en el sistema con simetría-2 genera un leve incremento en la distancia H-H (0,8 Å). Como conclusión de lo observado con esta variación se puede decir que el aumento

3. Interacción $H_2 \cdots MOF-5$ y capacidad de adsorción.

Tabla 3.7.: Valores de energía total (E_{MOF-nH_2}), E_{ads} , E_{ads}/n y $E_{ads(i)}$ por tipo de molécula, para cada tipo de simetría (kcal/mol) y distancias H-Zn(Å) calculados con PM6 en la unidad inorgánica hipotética (UEIh).

	Simetría-1	Simetría-2
E_{ads}	-44,05	-57,70
E_{ads}/n	-2,75	-3,61
$E_{ads(i)}(t1)$	-5,67	-12,56
$E_{ads(i)}(t2)$	-0,12	-1,18
H \cdots Zn (t1)	2,6	2,2
H \cdots Zn (t2)	4,4	3,3

en la distancia Zn-O favorece la adsorción, pues se aumenta la accesibilidad los átomos de Zn y a su vez disminuye el efecto apantallante de los oxígenos en la interacción $H_2 \cdots Zn$, el cual, como es mencionado por Barbosa et. al.[165], depende de la conformación estructural que tenga el sitio de adsorción, en otras palabras, de la coordinación del átomo metálico.

3.2.6. Efectos de la Adsorción de H_2 en la Estructura Electrónica.

Como análisis preliminar al efecto de la adsorción de hidrógeno en la estructura electrónica, tanto del H_2 como de los átomos del material, se analizaron las cargas de Mülliken obtenidas a partir de los cálculos con PM6. Es importante hacer énfasis en que un análisis detallado de este aspecto no solo requiere el uso de un método más preciso para el cálculo de la estructura electrónica del sistema, sino también un esquema de análisis de la función de onda o de la densidad electrónica mucho más riguroso. Por lo cual, los resultados obtenidos a partir del análisis expuesto en este apartado corresponden a una evaluación preliminar de los posibles efectos de transferencia de carga que eventualmente se podrían presentar en la interacción $H_2 \cdots Metal$, teniendo en mente que con el método PM6 ésta interacción se sobrevalora.

En la Tabla 3.8 se presentan las cargas de la molécula de hidrógeno, adsorvida en las UEI y EUIh del MOF-5, obtenidas a partir de la suma de las cargas atómicas individuales obtenidas para cada átomo de hidrógeno en cada uno de los sistemas evaluados. De manera general, se observa que en todos los casos la molécula de H_2 presenta densidad de carga positiva, lo cual indica una pequeña pérdida de densidad electrónica por parte del H_2 , proporcional a la interacción. La máxima carga se observó para las molécula t1 en la simetría-2 (0,085) que como se mencionó en el apartado anterior presentaba la $E_{ads(i)}$ más favorable. Esta misma tendencia se obtuvo para el caso de la adsorción en la UEIh.

3.2. Resultados y discusión.

Tabla 3.9.: Diferencia de número de electrones, Δe^- calculada de acuerdo a la ecuación 3.2.2, para los átomos etiquetados e indicados en la Figura 3.2.3.

		UEI				UEIh			
		t1s1	t2s1	t1s2	t2s2	t1s1	t2s1	t1s2	t2s2
1	O	0,0014	0,0009	0,0026	0,0008	0,0054	0,0001	0,0011	0,0014
2	Zn	0,0005	-0,0012	0,0014	-0,0014	0,0024	-0,0001	0,0434	-0,0031
3	Zn	-0,0003	0,0002	-0,0006	0,0000	0,0010	0,0001	0,0033	0,0005
4	Zn	0,0000	-0,0016	-0,0005	-0,0001	0,0025	-0,0002	0,0049	0,0001
5	Zn	-0,0003	-0,0017	-0,0005	-0,0001	0,0010	-0,0002	0,0034	0,0000
8	O	0,0035	0,0011	0,0181	0,0014	0,0072	0,0001	0,0385	0,0022
9	O	0,0007	0,0013	0,0029	0,0005	0,0007	0,0002	0,0050	0,0012
10	O	0,0000	0,0016	0,0000	0,0001	-0,0017	0,0002	-0,0035	0,0000
11	O	0,0002	0,0016	0,0000	0,0002	-0,0030	0,0002	-0,0061	0,0000
12	O	0,0013	0,0011	0,0180	0,0011	0,0353	0,0002	0,0693	0,0051
13	O	0,0013	0,0014	0,0030	0,0005	0,0069	0,0001	0,0088	0,0013
14	O	0,0011	0,0004	0,0173	0,0011	0,0334	0,0000	0,0666	0,0017

Ubicación de la molécula de H_2 (ver Figura 3.2.3): t1s1, entre átomos 8 y 12; t2s1 frente a átomos 2, 3 y 4; t1s2 entre átomos 8, 14 y 12; t2s2 entre átomos 8 y 12.

Tabla 3.8.: Carga y distancias Zn \cdots H, Zn \cdots O y H-H (Å) para el H_2 adsorbido sobre la unidad inorgánica.

Tipo de molécula	UEI				UEIh			
	t1s1	t2s1	t1s2	t2s2	t1s1	t2s1	t1s2	t2s2
Carga H_2	0,021	0,007	0,085	0,007	0,115	0,001	0,248	0,012
Distancia Zn \cdots H_2	3,1	3,6	2,5	3,4	2,6	4,4	2,2	3,3
Distancia H-O	2,3	3,0	2,4	2,5	2,3	3,6	2,3	2,4

Con el objetivo de identificar el aceptor de la densidad de carga electrónica cedida por la molécula de H_2 , se calculó para cada átomo de la UEI la diferencia en el número de electrones a partir de la expresión:

$$\Delta e^- = N_{xi} - N_{x0} \quad (3.2.2)$$

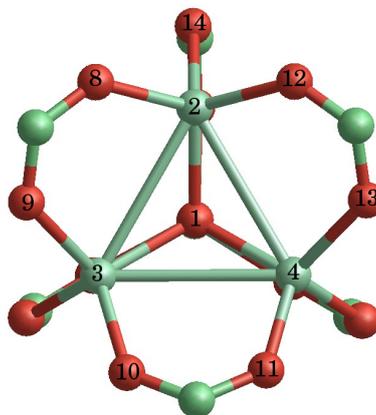
Donde N_{xi} representa el número de electrones del átomo x en el sistema evaluado i (i = tipo de molécula y simetría), obtenido a partir del análisis poblacional de Mülliken calculado con PM6, y N_{x0} representa el número de electrones del átomo x en el estado inicial (sin moléculas adsorbidas). Los valores de Δe^- para los átomos más próximos a los sitios de adsorción evaluados (Figura 3.2.3) se presentan en la Tabla 3.9, en la cual los valores positivos representan la ganancia y valores negativos la pérdida de densidad electrónica por parte del átomo x .

A partir de los valores de Δe^- se observa que los átomos de oxígeno cercanos a

3. Interacción $H_2 \cdots MOF-5$ y capacidad de adsorción.

los sitios de adsorción ganan densidad electrónica, contrario a lo observado para algunos átomos de Zn. Esto sugiere un efecto inductivo generado por la adsorción. Sin embargo debido a la escasa variación en densidades de carga y a la imprecisión de la metodología de cálculo, resulta complejo la localización de la carga cedida del H_2 , pues aunque se podría pensar que los átomos de Zn son los principales aceptores de carga, son los átomos de oxígeno los que presentan valores más positivos (ganancia) de e^- .

Figura 3.2.3.: Átomos próximos a los sitios de adsorción evaluados en la UEI y en la UEIh. La numeración corresponde a la asignada en la primer columna de la Tabla 3.9.



Este efecto se puede ver más claramente a partir de los valores de Δe^- obtenidos para la molécula t1 en la simetría-2 (t1s2) en la IBUh, molécula que presenta menores valores en distancias con los átomos de Zn y O y por consiguiente corresponde a la máxima interacción $H_2 \cdots Zn$ observada. Esta molécula se adsorbe entre los átomos de oxígeno 8, 12 y 14 (ver Figura 3.2.3). De acuerdo a la Tabla 3.9, estos átomos (incluyendo el Zn-2), presentan los valores más positivos de Δe^- , pero particularmente los átomos 12 y 14 presentan las máximas ganancias de densidad de carga.

Este comportamiento puede estar también relacionado con las pequeñas distancias $O \cdots H_2$ (Tabla 3.8), las cuales resultan ser ligeramente más cortas que las distancias $Zn \cdots H_2$. Por lo tanto aunque las posiciones de adsorción de las moléculas de H_2 están determinadas por los átomos de Zn, el análisis realizado sugiere que hay una pequeña transferencia de carga electrónica hacia los átomos de oxígeno, ocasionada hipotéticamente por efectos inductivos. Las Transferencias directas de carga electrónica son descartadas debido a los bajos valores de energías de adsorción y a la ausencia, luego del análisis de los orbitales localizados, de orbitales de tres centros que indiquen una interacción $H_2 \cdots O$ enlazante.

3.2.7. Adsorción a nivel MP2

De los resultados obtenidos respecto a la máxima capacidad de adsorción de H_2 en el MOF-5 se estimó que el número máximo aproximado de moléculas adsorbidas por cada celda unidad era 128 (16 por cada UEI). Esta carga representa una capacidad gravimétrica y volumétrica de 3,9 % en peso y 25,1 g/L respectivamente.

Estas capacidades de adsorción son comparables con reportes experimentales para este MOF[166], para el que se reportan capacidades gravimétricas en un rango de 4,5 a 5,2 % a 50 bar y 77 K. Aunque el resultado obtenido a partir de los cálculos presentados es inferior a los experimentales, cabe resaltar que en la estimación del número de moléculas adsorbidas no fue tomada en cuenta la adsorción sobre el ligando. Adicionalmente, resulta claro que más del 50 % del hidrógeno adsorbido en el MOF-5 a estas presiones se adsorbe sobre la UEI.

Por otra parte, debido a la sobrevaloración de la interacción $H_2 \cdots$ metal obtenida empleando el método PM6, se realizaron cálculos a nivel MP2 empleando las bases 6-31G, 6-31G(d,p) y 6-31++G(d,p), incluyendo la corrección del error de superposición de bases. Para los cálculos, se tomo como punto de partida la configuración obtenida a partir de los cálculos semi-empíricos, correspondiente a la UEI con 16 moléculas de hidrógeno adsorbidas de acuerdo a la simetría-1 (ver Figura 3.2.2b). Este sistema fue optimizado con la base 6-31G y sobre la configuración final obtenida se estimaron los valores de E_{ads} . Los resultados obtenidos para estos cálculos se presentan en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10.: E_{ads} (kcal/mol) obtenidas a partir de los cálculos a nivel HF y MP2 para la UEI del MOF-5 con 16 moléculas de H_2 adsorbidas.

Nivel de teoría	E_{ads}
E_{ads} (HF/6-31G)	-3,2
E_{ads} (HF/6-31G+BSSE)	-1,5
E_{ads} (MP2/6-31G)	-11,5
E_{ads} (MP2/6-31G+BSSE)	-2,2
E_{ads} (MP2/6-31G(d,p)+BSSE)	-5,3
E_{ads} (MP2/6-31G++(d,p)+BSSE)	-9,2

De acuerdo a los resultados de la Tabla 3.10 se observa que la adsorción de las 16 moléculas de hidrógeno es mayor que la repulsión intermolecular (E_{ads} negativas), independientemente de la base empleada. Lo cual confirma la posibilidad de la adsorción de este número de moléculas en la conformación estructural inicialmente determinada con cálculos semi-empíricos. De otro lado, respecto a la incidencia de la evaluación de la correlación electrónica en la adsorción, se observa que para el cálculo a nivel HF/6-31G se obtuvo una energía de adsorción (-3,2 kcal/mol) significativamente menor que la obtenida con el método MP2 con la misma base (-11,5 kcal/mol). Este comportamiento, también evidente en las energías corregidas, confirma que la interacción entre las moléculas de hidrógeno y la UEI

3. Interacción $H_2 \cdots$ MOF-5 y capacidad de adsorción.

presentan una contribución importante de las fuerzas dispersión.

La incidencia del error de superposición de bases en las energías de adsorción de H_2 es claramente observada a partir de la comparación de los valores obtenidos entre los cálculos MP2/6-31G y MP2/6-31G-BSSE, para los cuales los valores de E_{ads} obtenidos fueron -11,5 y -2,2 kcal/mol respectivamente. Adicionalmente, con el incremento del tamaño de la base se observa un incremento significativo en las E_{ads} corregidas, hasta un valor máximo de -9,2 kcal/mol al nivel MP2/6-31G++(d,p)+BSSE, lo que hace evidente la insuficiencia de la base para una estimación precisa de las energías de adsorción.

El máximo de energía de adsorción obtenido corresponde a una E_{ads}/n de -0,5 kcal/mol; valor que equivale a la mitad del ΔH_{ads} experimental (-1,0 kcal/mol [167]) y que presenta una diferencia de -0,8 kcal/mol del obtenido a partir de los cálculos semi-empíricos (-1,3 kcal/mol).

3.3. Conclusiones.

De la comparación de los resultados obtenidos para los cálculos periódicos y con la UEI a nivel PM6, a bajas y altas cargas de hidrógeno adsorbido, se observa que la interacción del hidrógeno con el MOF-5 es altamente localizada y por lo tanto no se observa una incidencia significativa del entorno periódico del sistema. Este aspecto posibilita la aproximación teórica a la determinación de la adsorción de hidrógeno en un MOF tomando como referencia la adsorción en las UEIs, la cual para el caso del MOF-5 corresponde a más del 50 % del hidrógeno total adsorbido.

A pesar de que el método PM6 sobrevalora las energías de adsorción, con este método se identificaron las posiciones de adsorción preferentes en correspondencia con la evidencia experimental. Por otra parte, se demostró cualitativamente el efecto de la carga de hidrógeno en los valores de E_{ads} . Los resultados indican que las disminuciones de los valores de E_{ads} con la carga de moléculas están principalmente asociados con las repulsiones $H_2 \cdots H_2$.

A partir de la saturación de los centros de adsorción de una celda unidad del MOF-5 se determinó una densidad gravimétrica de 3,9 % en peso. De igual manera, se obtuvo un valor de -1,3 kcal/mol para la energía de adsorción promedio. Estos resultados representan una buena aproximación a los reportados experimentalmente [68].

En los centros de adsorción más fuertes, no se observaron alteraciones significativas de las distancias de enlace H-H ni transferencias electrónicas de la molécula de adsorbato al metal o viceversa. De forma cualitativa se observó una polarización de las moléculas de H_2 y posibles efectos inductivos en los centros de adsorción del MOF-5. Sin embargo, estos resultados y las posibles conclusiones que de estos se puedan obtener deben ser confirmados empleando métodos de cálculo más precisos.

Como ha sido reportado y confirmado por los resultados presentados en este estudio, para la valoración cuantitativa de las E_{ads} de H_2 sobre MOFs por métodos químico-cuánticos *ab initio* se debe prestar especial atención a los efectos de

3.3. Conclusiones.

correlación electrónica, al tamaño del base y al error de superposición de bases.

Por otra parte, los valores finales de las energías, las posiciones y las conformaciones finales de adsorción dependen en gran medida de la repulsión intermolecular. Sin embargo, debido al tamaño de los sistemas, un tratamiento *ab initio* de este aspecto resulta complejo, por lo cual la metodología presentada en este estudio representa una alternativa viable a la identificación de tendencias en el proceso de adsorción de H_2 en condiciones próximas a la saturación.

4. Saturación de centros de adsorción de H_2 y capacidades de adsorción.

Como se menciona en el capítulo 1, una de las propiedades más interesantes de los MOFs, aparte de la microporosidad, es la posibilidad de un diseño racional de estructuras con propiedades particulares a través de la selección de las unidades estructurales secundarias (UEIs y UEOs). Estas unidades pueden ser seleccionadas a partir de un extenso número de posibilidades que a su vez da paso a un número infinito de posibilidades.

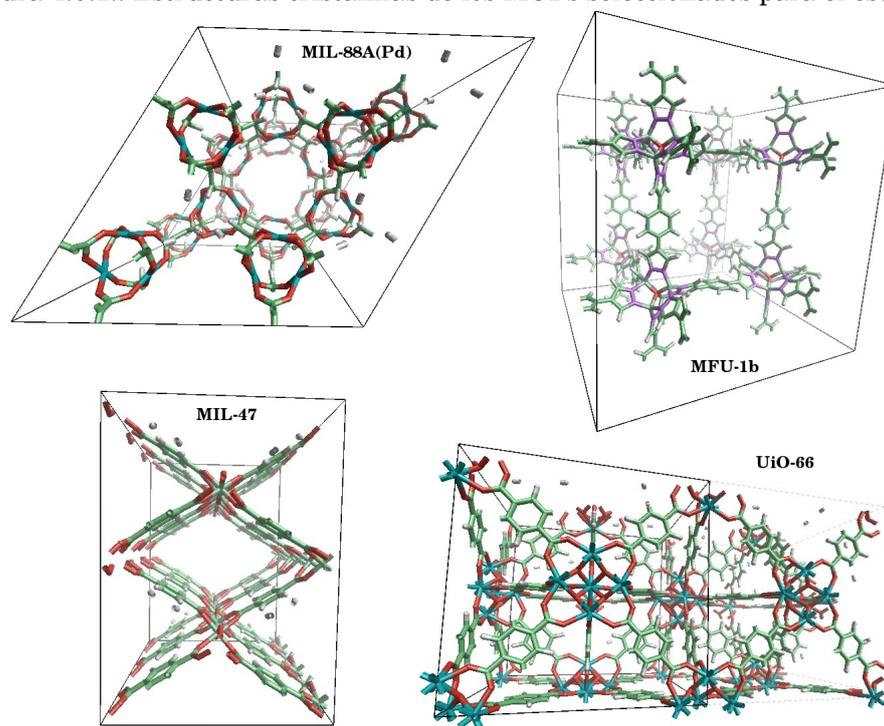
Este aspecto, combinado con las conclusiones del capítulo anterior, que sugieren que la fortaleza de la interacción en los centros de adsorción más fuertes y la concentración de H_2 adsorbida a bajos recubrimientos están íntimamente relacionados con el ambiente químico del metal y con la densidad de centros metálicos en la superficie, plantean la siguiente inquietud: ¿cual es el efecto de la naturaleza del centros metálicos en las energías de adsorción y en la concentración de moléculas de H_2 adsorbibles en la saturación?

A partir de este cuestionamiento, en esta etapa del estudio se planteo como objetivo la evaluación de las relaciones presentes entre el tipo de coordinación, la estereoquímica, las densidades de centros de adsorción y el número de moléculas adsorbibles por centro, a partir del análisis de la adsorción en diferentes tipos de centros metálicos presentes en algunos MOFs. Como se expondrá en el capítulo, la comprensión de estas relaciones permite definir algunas características que a si vez permiten orientar la búsqueda de materiales con propiedades adecuadas para mejorar la adsorción de H_2 a valores próximos a las metas de adsorción establecidas para su almacenamiento y uso en medios de transporte.

Con este propósito, se evaluaron 4 tipos diferentes de centros metálicos, correspondientes a las unidades secundarias inorgánicas (UEIs) del UiO66, MFU1b, MIL47 y MIL48A(Pd) (ver Figura 4.0.1). Luego de determinar por cálculos químicos cuánticos (MP2) el número máximo de moléculas de H_2 adsorbibles por centro metálico, se calcularon las capacidades gravimétricas y volumétricas de adsorción empleando propiedades físicas de los materiales, como la densidad de centros metálicos y la densidad de material, y las expresiones comúnmente empleadas para el cálculo de las capacidad gravimétrica y volumétrica.

4. Saturación de centros de adsorción de H_2 y capacidades de adsorción.

Figura 4.0.1.: Estructuras cristalinas de los MOFs seleccionados para el estudio.



4.1. Metodología

En la etapa anterior se realizó una primera evaluación cualitativa de la adsorción de hidrógeno en el MOF-5 empleando el método químico-cuántico semiempírico PM6. Estos resultados fueron comparados con los obtenidos con el método MP2 y los reportados por otros autores a partir de estudios teóricos y experimentales.

Los resultados reportados indicaron que si bien con el método PM6 es posible obtener información cualitativa relevante de las tendencias en la adsorción, debido a que este sobrestima las interacciones con los centros metálicos, se hace necesario el uso de métodos que cuantifiquen con mayor precisión los efectos de la correlación electrónica y con ello los efectos dispersivos que promueven la adsorción.

Por lo tanto, en esta fase del estudio se realizaron cálculos preliminares con el método PM6 con el objetivo de identificar tendencias en la adsorción y definir configuraciones iniciales para los cálculos MP2. Posteriormente, con estos valores se estimaron las capacidades máximas de adsorción por centro metálico y para cada estructura (ver anexo II).

Tomando como punto de partida las configuraciones obtenidas con los cálculos PM6, se realizaron cálculos MP2, empleando la aproximación de resolución de identidad (RI) para aquellos casos en los que las dimensiones del conjunto de funciones bases requerido superaba las 800 funciones. El uso de éste método representa una metodología apropiada para mantener el balance entre precisión y costo computacional, siempre y cuando el conjunto de funciones base y el de bases auxiliares, requerido para los cálculos RI-MP2, sean lo suficientemente grandes y precisos para capturar los efectos electrónicos implicados. Con tal fin y teniendo en mente los sistemas bajo estudio se adicionaron las funciones difusas y polarizadas respectivas.

Por otra parte, como se observo en los resultados presentados en el Capítulo 3, la evaluación del error de superposición de bases (BSSE) es clave en la estimación de las energías y conformaciones de interacción molecular, particularmente de tipo van der Waals. La evaluación/corrección de este error, en el caso ideal, se debe realizar durante la optimización estructural del complejo de interacción, con el objeto de explorar una superficie de energía potencial mas precisa.

Sin embargo, para sistemas con dimensiones similares a los de los modelos empleados en este estudio, esta práctica requiere de cálculos computacionalmente costosos. Por consiguiente, la corrección del BSSE a las energías de interacción fue aplicada sobre las geometrías finales obtenidas en los cálculos MP2.

De acuerdo a lo anterior, la adsorción de hidrógeno fue evaluada al nivel MP2 (o RI-MP2) sobre los modelos de los centros de adsorción extraídos de las UEIs (ver Figura 4.1.1, Tabla 4.1, numeral 2) de los MOFs: MIL-88(A), UiO-66, MIL-47 y MFU-1. En primer lugar, las UEIs fueron optimizadas con el método UHF (Hartree-Fock no restringido) empleando el conjunto base 6-31G(d,p) y el potencial de electrones internos LanL2DZ para los átomos de Zr y Pd. Luego de la optimización, las estructuras finales fueron comparadas con las experimentales observando una buena correlación (Tabla 4.2).

Los modelos de los centros de adsorción extraídos de las UEIs y empleados en los cálculos MP2 se caracterizan por tener un solo centro de adsorción¹, sobre el cual múltiples moléculas de H_2 pueden ser adsorbidas. Una vez calculado el máximo número de moléculas adsorbible para cada centro, una suma sobre: (i) tipos de modelos (identificados como 'a' y 'b' en la Tabla 4.1, sección 2), (ii) número de centros de cada tipo contenidos en cada UEI (identificados como 'S_a' y 'S_b' en la Tabla 4.1, sección 2) y (iii) número de moléculas de H_2 adsorbidas en cada modelo (identificado como 'n_a' y 'n_b' en la Tabla 4.1, sección 3); proporciona la carga máxima de hidrógeno adsorbida por UEI. Finalmente, con el número de UEIs por celda unidad (Tabla 4.1, sección 2) es posible estimar las capacidades de adsorción gravimétricas y volumétricas de cada material.

Para cada centro de adsorción 'x' ($x = a$ o b), la energía de adsorción de hidrógeno, $E_{ads+ESSB}^x$, es calculada con la expresión:

¹Con excepción de modelo empleado para representar los centros del MIL-48A(Pd), para el cual se empleo la UEI definida en la Figura 4.1.1

4. Saturación de centros de adsorción de H_2 y capacidades de adsorción.

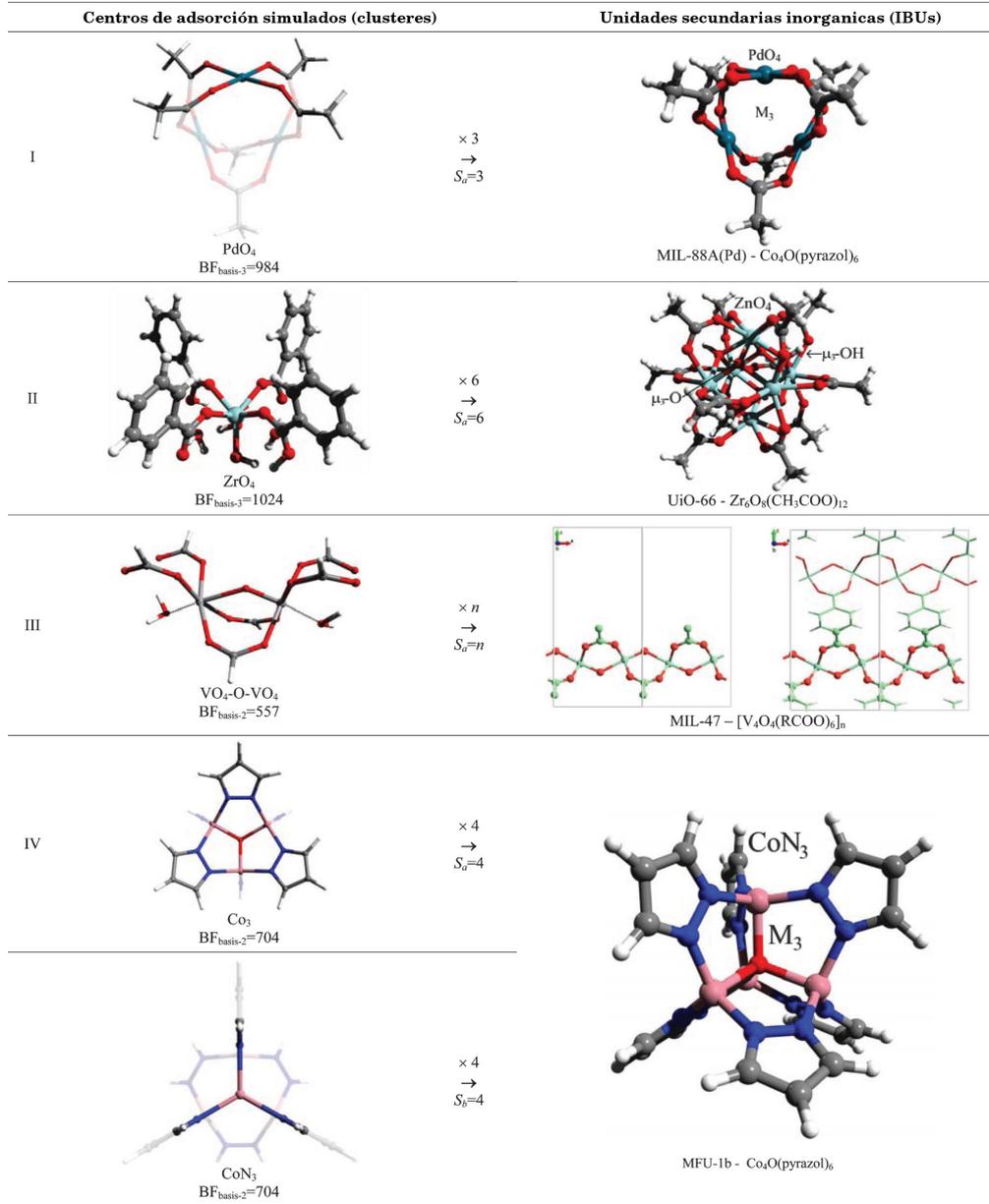
Tabla 4.1.: Propiedades del UiO-66, MIL-47, MFU-1 y MIL-88A(Pd) (sección 1), descomposición de las UEIs en centros de adsorción (cluster, sección 2). Número de moléculas de hidrógeno adsorbidas a saturación por centro n_x^c (n_x) y por UEI (n_{max}) (sección 3).

MOF	UEI I		UEI II		UEI III		UEI IV	
	UiO-66	MIL-47	MFU-1b	MIL-88A(Pd)				
Celda unidad	$Zr_2O_4O_{120}C_{192}H_{66}$	$V_4O_{20}C_{32}H_{16}$	$Co_3N_{36}C_{288}H_{192}$	$Pd_6C_{24}O_{24}H_{12}$				
Volumen (\AA^3)	8870,3	1534,2	32541,2	1580,6				
Masa (a.m.u.)	6656,2	924,2	7011,1	1322,9				
Densidad (g/cm^3)	1,24	1	0,36	1,39				
At. M./ \AA^3 ^a	0,0027	0,0026	0,001	0,0038				
UEI	$Zr_6O_8(CH_3COO)_{12}$	$V_4O_3(OH)_6(RCOO)_6$	$Co_4O(\text{pyrazol})_6$	$Pd_3(CH_3COO)_6$				
Cluster	$Zr(HCO_2)_2(HCO_2H)_2(OH)_2(H_2O)_2$	$V_2O(HCO_2)_6(H_2O)_2$	$Co_4O(\text{pyrazol})_3(NH)_6$	$Pd_3(CH_3COO)_6$				
UEIs \times U.C. ^b	6	2	8	2				
S_x^c (Fig. 1)	a	ZrO_4 ($S_a=6$)	VO_4-O-VO_4 ($S_a=1$)	Co_3 ($S_a=4$)	PdO_4 ($S_a=3$)			
	b	-	-	CoN_3 ($S_b=4$)	-			
$n_{H_2}^d$	n_a	5	2	2	4			
	n_b	-	-	1	-			
3	$S_a n_a + S_b n_b$	n_{max}	30	2	12	12	12	12
	$n_{H_2}/\text{At. M.}^e$		5	2	3	3	4	4

^a Número de átomos metálicos por anstrom cúbico, ^b n_x en ecuación 4.3.2.; ^c Número de UEIs por celda unidad; ^e Nombre y número (S_x) de centros de adsorción; ^d Moléculas de H_2 adsorbidas por centro (cluster); ^e Número de moléculas de H_2 adsorbidas por átomo metálico, n_x en ecuación 4.3.2.

4.1. Metodología

Figura 4.1.1.: Unidades secundarias inorgánicas (UEIs) y modelos de los centros de adsorción empleados en el estudio. El número de funciones de base es indicado (BF).



4. Saturación de centros de adsorción de H_2 y capacidades de adsorción.

Tabla 4.2.: Parámetros estructurales experimentales (Exp.) y calculados con el método PM6 y al nivel de teoría UHF/6-31G(d,p), para las UEIs seleccionadas para el estudio.

UEI		Exp.	PM6	UHF
I	Pd ··· Pd	3,168	3,453	3,531
	Pd-O	1,995	2,006	2,043
II	Zr-OCOO	2,232	2,282	2,226
	Zr-O μ 3	2,108	2,249	2,095
III	V - O*	1,672	1,720	1,591
	V - O*	2,102	2,266	2,137
	V - O - V	129,4	131,3	140,8
IV	O-Co	1,868	1,942	1,944
	Co-N	2,050	1,910	2,025
	N-N	1,375	1,358	1,362
	N-C	1,324	1,396	1,333
	O-Co-N	101,1	97,3	98,7
	N-Co-N	116,4	119,2	117,8

* Distancias de enlace V-O, para 2 átomos de vanadio unidos por un oxígeno (ver Figura 4.1.1).

$$E_{ads+BSSE}^x = E_{modelo+nH_2}^x - (E_{modelo} + E_{n_x H_2}) + E_{BSSE} \quad (4.1.1)$$

donde $E_{modelo+nH_2}^x$ corresponde a la energía del modelo y las ' n ' moléculas de H_2 adsorbidas, E_{modelo} representa la energía del modelo del centro de adsorción, $E_{n_x H_2}$ representa la energía de las n_x moléculas de H_2 adsorbidas (adsorción a saturación) y E_{BSSE} corresponde al error de superposición de bases mencionado anteriormente.

La estructura de los modelos de los centros de adsorción fue optimizada inicialmente empleando el mismo nivel de teoría usado para la optimización de las UEIs (UHF/6-31G(d,p) con el potencial de electrones internos LanL2DZ en el caso de los modelos con átomos de Zr y Pd). Posteriormente, se evaluó la adsorción de un número ascendente de moléculas de H_2 sobre cada centro, manteniendo fijas las coordenadas de los átomos de este y optimizando las coordenadas de las moléculas de adsorbato al nivel de teoría RI-MP2/def2-TZVP (empleando el programa ORCA [168]) o MP2/6-31G (empleando el programa GAUSSIAN09 [162]); el número de funciones base para cada sistema se indica en la Figura 4.1.1). Finalmente, como se mencionó anteriormente, las energías de interacción calculadas fueron corregidas respecto al BSSE calculado empleando el método de contraposición y aplicado sobre las conformaciones estructurales finales obtenidas a partir de los cálculos MP2.

Como se comentó anteriormente, una vez calculada la energía de adsorción a saturación para cada tipo de centro (ecuación 4.1.1), la energía total de adsorción por UEI puede ser estimada aproximadamente de acuerdo a la expresión:

$$E_{ads} = \sum_x S_x E_{ads+BSE}^x \quad (4.1.2)$$

donde S_x representa el número de centros de adsorción de tipo x . Esta aproximación, es aplicable a sistemas con centros metálicos lo suficientemente aislados, de tal manera que las moléculas adsorbidas no interactúan simultáneamente con dos centros adyacentes.

Con el objetivo de establecer la calidad de la metodología aplicada para la evaluación de la adsorción de H_2 , se realizaron un conjunto de optimizaciones de las coordenadas de una molécula de H_2 adsorbida sobre la UEI del MOF MIL-88A(Pd), cuyas coordenadas fueron mantenidas fijas, empleando las funciones base 6-31G (base-1) y def2-TZVP (base-3). Posteriormente se calcularon las energías de adsorción empleando las funciones base 6-31G++(d,p) (base-2) y def2-QZVPP (base-4). Para representar el efecto de los electrones presentes en los orbitales próximos al núcleo del átomo de Pd se emplearon los potenciales efectivos: LanL2DZ con las bases 1 y 2 y SD(28,MWB) con las bases 3 y 4.

Por otra parte, para evaluar la incidencia de los efectos térmicos en la energía de adsorción, se calcularon las energías libres de Gibbs. Para lo cual, se estimó la variación de la energía vibracional del punto cero (ZPVE) y de la entropía, para la molécula de adsorbato en el cambio de estado de fase gas al estado adsorbido, empleando una aproximación similar a la reportada por Sillar et. al [159] (ver Anexo III).

Esta evaluación se realizó empleando dos modelos reducidos del centro de adsorción del MIL-88A(Pd) de diferentes tamaños (ver Figura 4.2.2); las frecuencias vibracionales de la molécula en el estado adsorbido se calcularon al nivel de teoría RI-MP2/def2-TZVP + SD(28,MWB) descartando la contribución a la energía de correlación electrónica de los 12 orbitales moleculares de más baja energía (comunmente conocida como “frozen core approach”).

4.1.1. Modelos empleados para los cálculos

En el presente estudio, de manera similar a estudios previos, se ha considerado que la adsorción de H_2 tiene lugar principalmente sobre la UEI, por lo cual la adsorción sobre los ligandos no ha sido tomada en cuenta para las estimaciones de las capacidades máximas de adsorción. En este sentido, si bien hay evidencia teórica y experimental de la adsorción de moléculas de hidrógeno sobre las unidades orgánicas, las energías de adsorción estimadas sugieren que los centros de adsorción más fuertes y potencialmente útiles para la adsorción a temperaturas superiores a 77 K se encuentran en regiones cercanas las UEIs. Este es uno de los principales tópicos que los estudios enfocados en la optimización de MOFs para la adsorción de hidrógeno deben tener en cuenta.

En la Figura 4.1.1 se presentan las UEIs del MIL-88A(Pd), UiO-66, MIL-47 y MFU-1. Debido a la naturaleza y número de átomos de las unidades seleccionadas, los cálculos ab initio requeridos para la evaluación de las energías de ad-

4. Saturación de centros de adsorción de H_2 y capacidades de adsorción.

sorción de H_2 tienen un alto costo computacional, por tal razón las UEIs fueron divididas en varias sub-unidades o modelos que representan los centros de adsorción de interés para el estudio.

Los modelos de los centros de adsorción empleados en los cálculos y las correspondientes UEIs se presentan en la Figura 4.1.1. En esta es posible observar diferentes topologías de centros de adsorción, cuya selección tuvo como principal objetivo tener una imagen algo generalizada de como las moléculas de H_2 son físicamente adsorbidas en los MOFs. De las estructuras seleccionadas, la estructura del MFU-1 fue la única UEI modificada (y denominada MFU-1b), con el ánimo de mejorar la capacidad de adsorción. La modificación consistió en el remplazo de grupos metilo presentes originalmente en los anillos pirazólicos por átomos de H.

Respecto a la composición química de las UEIs, con excepción de la UEI del MIL-88A, todas las estructuras corresponden a las encontradas en los MOFs reportados. En el caso particular de la UEI del MIL-88A, estructura originalmente sintetizada con Fe y Cr, los cálculos se realizaron con una UEI con átomos de Pd (denominada MIL-88A(Pd)), en vista de que la química de este metal permite la estereoquímica cuadrado-planar presente en muchos complejos organometálicos reportados con Pd(II). Con lo anterior, aparte de la diversidad estructural/topológica, también se ha abarcado cierta diversidad química con los metales de transición Pd(II), Zr(II), V(IV) y Co(II) presentes en el MIL-88A(Pd), UiO-66, MIL-47 y MFU-1.

Para mayor claridad, la composición estequiométrica y algunas características estructurales de los MOFs seleccionados para el estudio han sido indicadas en la Tabla 4.1. A continuación, se explican con más detalle algunas particularidades de cada estructura. El objetivo de esta descripción, combinada con la información proporcionada en la Tabla 4.1 y la Figura 4.1.1, es proporcionar una imagen clara de los modelos empleados en el estudio que facilite la comprensión de los resultados presentados posteriormente.

MIL-88A(Pd) (UEI-I)

El MIL-88A(Pd) corresponde a una modificación del MIL-88 en el cual la composición de la UEI ha sido modificada cambiando los átomos de Cr por Pd y el átomo central $\mu_3 - O$ ha sido removido para conservar la electroneutralidad del sistema. El centro de adsorción ha sido identificado como PdO_4 (resaltado en la Figura 4.1.1). Por cada UEI se observan tres centros PdO_4 .

UiO-66 (UEI-II)

El centro activo (a), identificado como ZrO_4 , contiene cuatro átomos de oxígeno provenientes de diferentes grupos carboxilatos enlazados a un átomo de Zr. De forma esquemática, la UEI está compuesta por 6 centros de tipo ZrO_4 . En el modelo empleado para los cálculos se adicionaron átomos de hidrógenos en las posiciones finales de los grupos carboxilatos para conservar la neutralidad y coordinación del modelo. por otra parte, un modelo reducido del centro de adsorción de esta UEI

fue estudiado con el objetivo de evaluar el efecto de los anillos de benceno de los ligandos.

MIL-47 (UEI-III)

La UEI de este MOF, denominada de tipo cadena (o tipo “rod”), corresponde a una cadena del centro de adsorción (*a*) conformado por dos átomos de vanadio conectados por un átomo de oxígeno y dos grupos carboxilato. El modelo empleado para representar este centro de adsorción corresponde al grupo $VO_4 - O - VO_4$ en el cual se han conservado los grupos carboxilato saturados con átomos de hidrógeno en las posiciones donde originalmente se encuentran unidos los anillos de benceno. Adicionalmente, una molécula de H_2O ha sido añadida a cada átomo con el objetivo de conservar el entorno de coordinación octaédrico de los átomos de vanadio. Cabe mencionar que las coordenadas de estas moléculas fueron optimizadas sin observar alteraciones significativas de la estructura del centro de adsorción

MFU-1b (UEI-IV)

Esta UEI, como se menciono anteriormente, corresponde a una modificación de la UEI presente en el MOF MFU-1. En el modelo empleado en el estudio, los grupos metilo del ligando original, 3,5-dimetil-pirazol, han sido remplazados por átomos de hidrógeno. Esta modificación, a nuestro criterio factible desde el punto de vista experimental, se realizo debido a que la presencia de estos grupos metilo limita la accesibilidad de las moléculas de H_2 en las posiciones apicales del tetraedro conformado por los átomos de Co(II).

Para esta UEI dos tipos de centros de adsorción fueron definidos: (*a*) uno correspondiente a las caras del tetraedro de átomos de Co(II), llamado aquí M_3 y (*b*) la posición apical del tetraedro, llamada CoN_3 . Esta UEI contiene cuatro centros de adsorción de cada tipo.

4.2. Resultados

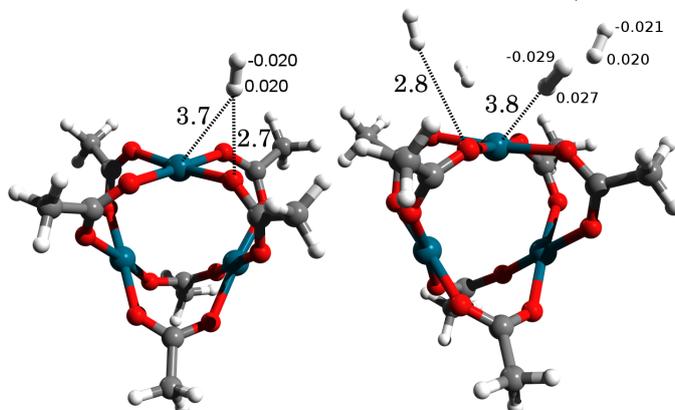
4.2.1. Descripción químico-cuántica de la adsorción de H_2

4.2.1.1. MIL-88A(Pd), (UEI-I).

La propiedad del paladio tanto como oxido, como metal para disociar moléculas de hidrógeno (adsorción) permite pensar en que un MOF con centros de adsorción con paladio, con una estereoquímica adecuada que permita la adsorción pero que restrinja la quimisorción podría ser un sistema ideal para la adsorción de H_2 con energías próximas a los valores requeridos. Con esto en mente, el complejo $Pd_3(AcO)_6$, propuesto como posible unidad estructural para MOFs, fue evaluado para la adsorción de hidrógeno teniendo en cuenta que aparte de la gran afinidad

4. Saturación de centros de adsorción de H_2 y capacidades de adsorción.

Figura 4.2.1.: Adsorción de 1 y 4 moléculas de H_2 sobre la UEI del MIL-88A(Pd), UEI-I. Distancias de interacción (Å) y cargas de Mülliken calculadas con el método RI-MP2/def2-TZVP+SD(28,MWB).



por el H_2 , la estereoquímica cuadrado planar del átomo metálico (centro metálico expuesto) puede promover interacciones fuertes y la adsorción de múltiples moléculas de adsorbato.

Inicialmente se evaluaron varias orientaciones de una molécula de H_2 sobre el centro de adsorción, particularmente orientaciones paralelas y perpendiculares respecto al plano definido por el entorno de coordinación del metal. De estos cálculos se observó que la adsorción más fuerte para una molécula se da en posiciones cercanas a los átomos de oxígeno ($H_2 \cdots O = 2.7$ Å, ver Figura 4.2.1) con una energía de adsorción -2.20 kJ/mol (Tabla 4.3, $n_a=1$), calculada con la base-2. La distancia $H_2 \cdots Pd$ observada (3.7 Å) indica que no hay una interacción directa con el átomo de paladio. Adicionalmente no se observa un incremento significativo de la distancia de enlace $H - H$ por lo cual cualquier tipo de interacción química es descartado.

En este sentido, el mayor cambio observado en la densidad electrónica de las moléculas de H_2 es una ligera polarización en los sitios donde la interacción es más fuerte (ver Figura 4.2.1). En estos centros, la molécula de H_2 adopta una orientación en la que la región parcialmente positiva está más cerca a los átomos del centro de adsorción, particularmente a los átomos de oxígeno. Este resultado sugiere que la adsorción de hidrógeno en este sistema es inducida por fuerzas de dispersión y posteriormente estabilizada por interacciones electrostáticas.

Una posterior optimización con un conjunto de funciones base de mayor tamaño (def2-TZVP, ver Tabla 4.3, base-3) dio como resultado un ligero incremento de las distancias de interacción $H_2 \cdots Pd$ y $H_2 \cdots O$ de 0.2 y 0.1 Å respectivamente, en comparación con el resultado obtenido con la base-1. De otro lado, las energías de adsorción obtenidas con las bases 3 y 4 fueron numéricamente menores (0.16 y 1.09 kJ/mol respectivamente) a las calculadas con la base-2.

Tabla 4.3.: Energías de adsorción (E_{ads} y $E_{ads+E_{SSB}}$, kJ/mol) y distancias de enlace e interacción (Å), calculadas al nivel de teoría RI-MP2/def2-TZVP + SD(28,MWB, base-3) para la UEI-I con 1 y 4 moléculas de H_2 adsorbidas. Comparación de resultados obtenidos con diferentes bases.

	$n_a=1$				$n_a=4$	
	base-1 ^a	base-2 ^a	base-3 ^b	base-4 ^b	base-2 ^a	base-3 ^b
E_{ads}	-3,69	-6,15	-3,69	-3,93	-25,58	-13,11
$E_{ads+B_{SSE}}$	-0,73	-2,20	-2,36	-3,29	-10,03	-8,60
$H_2 \cdots Pd$	3,7	3,7	3,9	3,9	3,8	3,9
$H_2 \cdots O$	2,7	2,7	2,8	2,8	2,8	2,9
$H - H$	0,739	0,739	0,738	0,738	0,739	0,739
No. B.F	322	618	984	2232	654	1020

^aOptimización realizada con el método MP2/6-31G+LanL2DZ (28 orbitales internos congelados). ^bOptimización realizada con el método RI-MP2/def2-TZVP+SD(28,MWB).

Aunque cabría esperar que un complejo organometálico con átomos accesibles de Pd y O promueva la adsorción de H_2 , en el presente estudio no se calcularon las energías de activación de tal proceso en vista de que el principal interés está centrado en la fisisorción. Sin embargo, en este sentido las energías de adsorción indican que la adsorción podría presentar altas barreras energéticas.

Finalmente, la topología del centro de adsorción sugiere que la saturación se alcanza cuando cuatro moléculas de H_2 son adsorbidas, en cuyo caso la energía de adsorción es -8.60 kJ/mol (ver Tabla 4.3, $n_a=4$, base-3). Adicionalmente, la adsorción de moléculas adicionales sobre un mismo centro de adsorción genera un ligero reacomodamiento de las moléculas previamente adsorbidas que no altera de forma significativa la interacción, esto indica que en la conformación de saturación las interacciones laterales (repulsión $H_2 \cdots H_2$) tienen poco efecto en la adsorción. Teniendo en cuenta que cada UEI presenta tres centros de adsorción del tipo evaluado ($S_a = 3$) y considerando la composición y propiedades de la celda unidad del MIL-88A (Tabla 4.1) se estima que las capacidades gravimétricas y volumétricas de adsorción, en la saturación de los centros de adsorción evaluados, son de 3,5 % en peso y 50,8 g/L respectivamente.

Efectos térmicos y el ZPVE.

Para confirmar la posible adsorción espontánea a 0 K, se hace necesario adicionar la contribución de la energía vibracional del punto cero (ZPVE) a la energía de adsorción de una molécula de H_2 . Para realizar esta evaluación, se emplearon dos modelos reducidos del centro de adsorción de la UEI-I presentados en la Figura 4.2.2. Adicionalmente, se estimaron las contribuciones térmicas a la energía de adsorción a 77 K asumiendo que luego de la adsorción la molécula de H_2 conserva sus grados de libertad rotacionales. Los resultados obtenidos se presentan en la

4. Saturación de centros de adsorción de H_2 y capacidades de adsorción.

Figura 4.2.2.: Molécula de hidrógeno adsorbida sobre dos modelos reducidos del centro de adsorción del MIL-88A(Pd). Distancias de enlace $H - H$ y de interacción (Å) obtenidas con el método RI-MP2/def2-TZVP+SD(28,MWB).

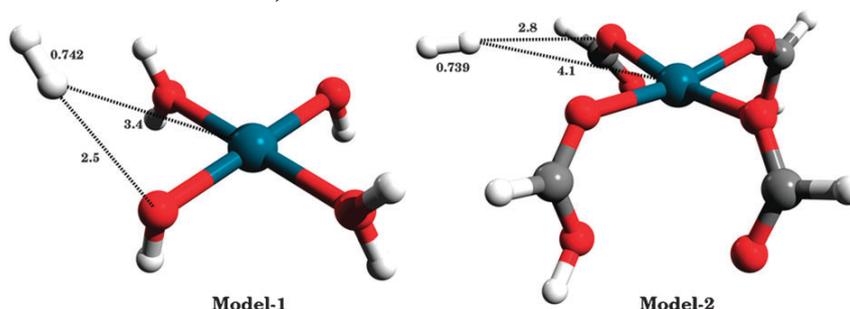


Tabla 4.4.: Energías de adsorción ($E_{ads+ESSB}$, kJ/mol) calculadas al nivel de teoría RI-MP2/def2-TZVP + SD(28,MWB, base-3). Cambio de ZPVE, la entalpía (dH), entropía (dS) y energía libre de Gibbs (dG) de adsorción calculadas a 77 K.

	Modelo 1	Modelo 2
$E_{ads+BSSE}$	-4,56	-2,66
$\Delta ZPVE$	1,21	1,65
dH	-4,18	-2,01
$-TdS$	5,50	5,91
dG	1,33	3,89

Tabla 4.4.

De los resultados se observa que la energía de adsorción para el modelo-1 (-4,56 kJ/mol) difiere significativamente del valor obtenido para la adsorción de una molécula en la UEI (-2,36 kJ/mol, base-3). Para este caso, el valor calculado del $\Delta ZPVE$ fue 1,21 kJ/mol con el cual se obtiene una entalpía de adsorción de -4,2 kJ/mol. A 77 K la contribución del término $-TdS$ (5,50 kJ/mol) genera un valor positivo de energía libre, lo cual demuestra el efecto crítico de la temperatura sobre la débil interacción de adsorción.

Empleando el modelo-2, el valor de la energía de adsorción obtenido (-2,66 kJ/mol) es más próximo al estimado con la UEI total (-2,36 kJ/mol). De otro lado, el cálculo del $\Delta ZPVE$ proporcionó un valor de 1,65 kJ/mol y, como en el caso anterior, la adición del efecto del término entrópico, $-TdS$, genera valores de energía libre positivos, en este caso 3,89 kJ/mol. En un estudio similar previo, Sillar et al. [159] reportaron una contribución del $\Delta ZPVE$ de 2,0 kJ/mol para el centro de adsorción más fuerte en el MOF-5 (-8,0 kJ/mol); adicionalmente, valores de $\Delta ZPVE$ menores fueron obtenidos en centros de adsorción más débiles.

4.2. Resultados

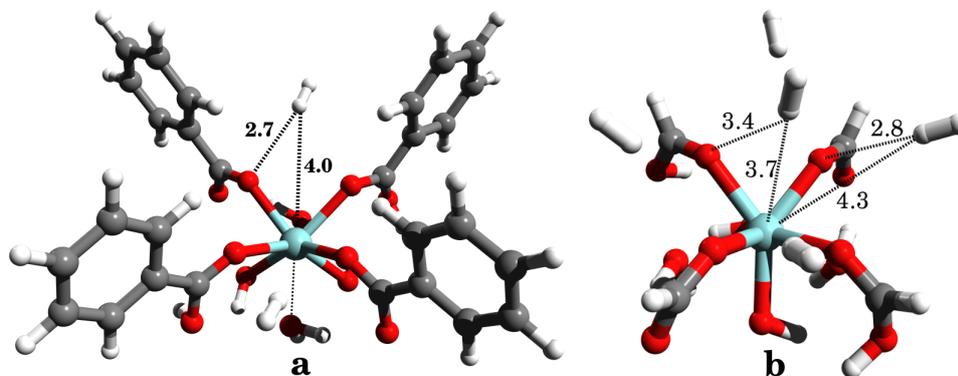
Los valores de energías de adsorción calculados con las bases-2 y -3 están al rededor de 2,3 kJ/mol (ver Tablas 4.4 y 4.4) y cave esperar que con el uso de una base de mayor tamaño estos valores sean superiores, tal como se observa en los resultados obtenidos con la base-4 (-3,29 kJ/mol, ver Tabla 4.3). Sin embargo, aunque estas interacciones débiles pueden tener lugar a muy bajas temperaturas (cerca a 0 K), a mayores temperaturas las contribuciones térmicas a la interacción, particularmente los efectos entrópicos, limitan la adsorción [43].

En general, nuestros resultados sugieren que para obtener una idea detallada de la fortaleza de las interacciones en cada posición de un centro de adsorción se requieren estimaciones más precisas de las energías de adsorción (en caso ideal con un conjuntó de funciones base completo). Sin embargo, para la localización de las posiciones de adsorción de H_2 más probables al rededor de las UEIs a bajas temperaturas y su relación con la topología de los centros de adsorción, objetivo principal del presente capítulo, las estimaciones pueden ser realizadas como mínimo con la base-2, obteniendo resultados muy próximos a los reportados experimentalmente.

4.2.1.2. UiO-66 (UEI II)

De forma preliminar, para evaluar el efecto de los ligandos en la evaluación de la adsorción de H_2 sobre el centro de adsorción 'a' de esta UEI, se emplearon dos modelos del centro de adsorción (ver Figura 4.2.3). A partir de estos cálculos se observo un efecto crítico de la presencia de los ligandos tanto en las energías de adsorción como en la carga máxima de moléculas de H_2 adsorbibles.

Figura 4.2.3.: Adsorción de 1 y 5 moléculas de H_2 sobre diferentes modelos del centro de acorción de la UEI-II. Distancias de interacción (Å).



Los resultados de la Tabla 4.5, $n_a = 1$, indican un claro efecto de los ligandos, los cuales evitan una interacción directa con los átomos de Zr, tal como la observada con el modelo de menor tamaño del centro de adsorción (ver Figura 4.2.3b). La energía de adsorción estimada ($E_{ads+bsse}$) para la adsorción de una molécula fué

4. Saturación de centros de adsorción de H_2 y capacidades de adsorción.

Tabla 4.5.: Energías de adsorción (E_{ads} y $E_{ads+ESSB}$, kJ/mol) y distancias de enlace e interacción (Å), calculadas al nivel de teoría RI-MP2/def2-TZVP + SD(28,MWB, base-3) para la UEI-II con 1 y 2 moléculas de H_2 adsorbidas.

	$n_a=1$	$n_a=2$
E_{ads}	-4.22	-8.68
$E_{ads+BSSSE}$	-1.75	-4.00
$H_2 \cdots Zr$	4.0	4.0
$H_2 \cdots O$	2.7	2.7
$H - H$	0.740	0.738

-1,75 kJ/mol (ver Tabla 4.5) a una distancia de 4,0 y 2,7 Å de los átomos de Zr y de O, respectivamente. La topología del centro de adsorción indica la presencia de otro centro de adsorción de este tipo, dando lugar a una capacidad total de adsorción de dos moléculas por centro.

Con esta carga ($n_a = 2$), la energía de adsorción alcanza un valor de -4.0 kJ/mol, lo cual corresponde aproximadamente a dos veces la energía de adsorción de una molécula. Para este mismo sistema las distancias $H_2 \cdots O$ y $H_2 \cdots Zr$ observadas fueron ~2,7 y ~4,0 Å, respectivamente, las cuales son similares a las obtenidas por el sistema con $n_a = 1$, lo cual indica que las repulsiones intermoleculares entre moléculas adsorbidas son despreciables.

A partir de estos resultados es posible asumir que con dos moléculas de H_2 se alcanza la saturación del centro de adsorción. En una UEI con 6 centros de este tipo ($S_a = 6$, Tabla 1), el número máximo de moléculas adsorbidas por UEI sería $n_{max} = 12 H_2$. Esta carga por centro de adsorción corresponde a una capacidad gravimétrica y volumétrica de 1,4 % en peso y 18,1 g/L (ver Tabla 4.8) para el UiO-66.

4.2.1.3. MIL-47 (UEI-III).

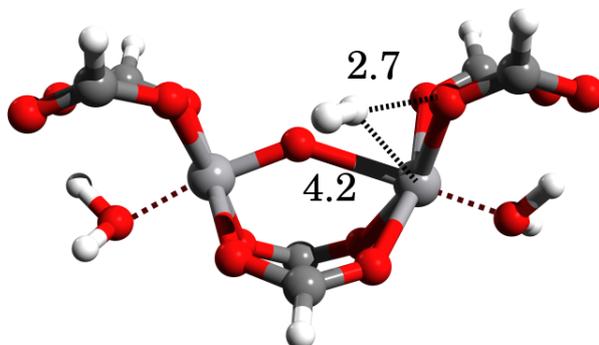
Para el caso de la UEI-III, solo se identificó una posición de adsorción, representada en la Figura 4.2.4. A bajos recubrimientos ($n_a = 1$) la energía de adsorción calculada fue -2,8 kJ/mol (Tabla 4.6), indicando una interacción más fuerte que la observada en el UiO-66 con la misma carga de adsorbato (-1,75 k/mol, Tabla 4.5). De otro lado, las distancias de interacción de la molécula adsorbida al átomo de V(II) y de oxígeno más cercanos fueron 4,2 y 2,7 Å, respectivamente (Tabla 4.6); valores similares a los observados para la UEI del UiO-66 (Tabla 4.5) a pesar de la diferencia en las topologías de los centros de adsorción; esto sugiere una similitud en cuanto a la accesibilidad al centro metálico en las dos UEIs.

Tabla 4.6.: Energías de adsorción (E_{ads} y $E_{ads+ESSB}$, kJ/mol) y distancias de enlace e interacción (Å), calculadas al nivel de teoría MP2/6-31++G(d,p)/MP2/6-31G para la UEI-III con 1 y 2 moléculas de H_2 adsorbidas. Comparación de resultados obtenidos con diferentes bases.

	$n_a=1$		$n_a=2$ (carga de saturación)	
	base-1 ^a	base-2 ^b	base-1 ^a	base-2 ^b
E_{ads}	-3.61	-5.98	-6.23	-10.71
$E_{ads+BSSE}$	-0.37	-2.81	-0.59	-4.85
$H_2 \cdots V$	4.2	4.2	4.1	4.1
$H_2 \cdots O$	2.7	2.7	2.7	2.7
$H - H$	0.738	0.738	0.738	0.738

^a6-31G, ^b6-31++G(d,p) con 39 orbitales internos congelados.

Figura 4.2.4.: Adsorción de 1 molécula de H_2 sobre la UEI-III. Distancias de interacción (Å).



Esta UEI presenta dos posiciones de adsorción similares ubicadas en caras opuestas del plano definido por los átomos V-O-V, por lo cual se estima que a saturación $n_a = 2$, caso para el que la energía de adsorción es -4,85 kJ/mol (Ver Tabla 4.6). De forma similar al caso anterior, la energía de adsorción por molécula adsorbida a saturación (-2,42 kJ/mol) es muy similar a la obtenida para el sistema con una sola molécula de H_2 (-2,81 kJ/mol), por lo cual es posible afirmar que las dos posiciones de adsorción observadas pueden ser ocupadas simultáneamente sin contribución significativa de la repulsión intermolecular.

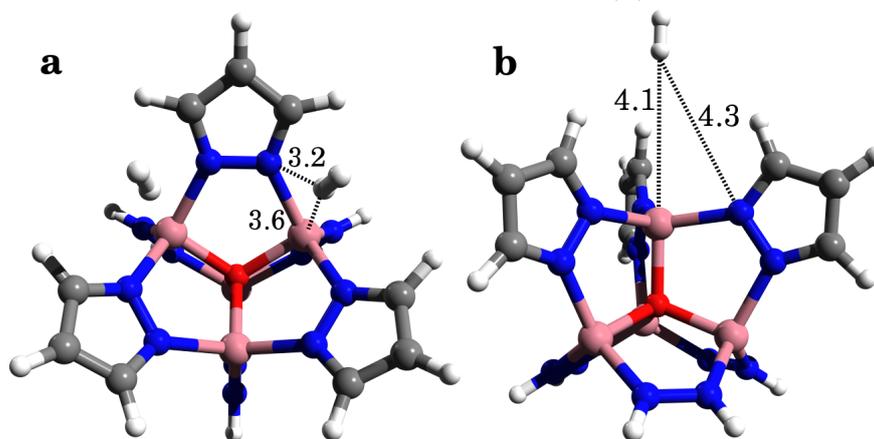
Luego de alcanzar esta carga, no se observaron más posiciones de adsorción al rededor de los centros metálicos, por lo cual se concluye que la saturación de esta UEI se logra a un recubrimiento similar de los centros metálicos como el observado para la el UiO-66 ($n_a = 2$). Con este número de moléculas adsorbidas la capacidad gravimétrica y volumétrica de adsorción es 1,7 % en peso y 17,5 g/L. Al igual que los obtenidos para el sistema anterior, estos valores resultan ser muy bajos respecto a los mínimos requeridos requeridos.

4. Saturación de centros de adsorción de H_2 y capacidades de adsorción.

4.2.1.4. MFU-1b (UEI-IV).

En esta UEI dos tipos de centros de adsorción fueron identificados. Las diferencias entre los dos tipos de centros pueden ser ilustradas por la estructura isotopológica del MOF-5 para la cual se han observado dos tipos de centros de adsorción, α y β , los cuales hemos denominado en este apartado 'a' y 'b'. Tomando como referencia el tetraedro formado por los cuatro átomos de Co (ver Figura 4.2.5), las posiciones 'a' corresponden a las caras de tetraedro y las posiciones 'b' a los vértices.

Figura 4.2.5.: Adsorción de 1 y 2 moléculas de H_2 sobre los centros de adsorción de la UEI-IV. Distancias de interacción (Å).



La adsorción más fuerte encontrada se observó sobre la posición 'a' a 3,6 y 3,2 Å de los átomos de Co y N respectivamente, con una energía de adsorción de -4,06 kJ/mol ($n_a = 1$, Tabla 4.7). Sobre la segunda posición mencionada, la adsorción tiene lugar a 4,1 y 4,3 Å de los átomos de Co y N respectivamente, con una energía de adsorción significativamente menor que la obtenida en la posición 'a', (-0,95 kJ/mol, $n_b = 1$, Tabla 4.7). Cabe mencionar que en las dos posiciones de adsorción, el eje de enlace de la molécula de H_2 está orientado hacia el átomo de Co más próximo.

La topología del centro 'a' sugiere que al menos tres moléculas podrían ser adsorbidas de forma similar al caso observado cuando $n_a = 1$, con una molécula interactuando con cada uno de los átomos de Co. Sin embargo, como se observa en la Figura 4.2.5 solo dos moléculas pueden ser adsorbidas sobre cada centro 'a', donde la energía de adsorción obtenida fue -4,21 kJ/mol ($n_a = 2$, Tabla 4.7), en posiciones que difieren significativamente de la observada para una molécula debido al efecto de las repulsiones intermoleculares.

En el caso del centro de adsorción 'b', se observó que la saturación se alcanza con una sola molécula de H_2 adsorbida con una energía de adsorción de -0,95 kJ/mol ($n_b = 1$, Tabla 4.7, Figura 4.2.5b). Se debe mencionar que las energías de adsorción

Tabla 4.7.: Energías de adsorción (E_{ads} y $E_{ads+ESSB}$, kJ/mol) y distancias de enlace e interacción (Å), calculadas al nivel de teoría MP2/6-31++G(d,p)//MP2/6-31G para la UEI-IV con 1 y 2 moléculas de H_2 . Comparación de resultados obtenidos con diferentes bases.

	$n_a=1$		$n_a=2$ (Saturación)		$n_b=1$ (Saturación)	
	base-1 ^a	base-2 ^b	base-1 ^a	base-2 ^b	base-1 ^a	base-2 ^b
E_{ads}	-4,47	-9,66	-4,99	-20,76	-1,63	-3,71
$E_{ads} + BSSE$	-0,99	-4,06	-0,72	-4,21	-0,20	-0,95
$H_2 \cdots Co$	3,6	3,6	4,1	4,1	4,1	4,1
$H_2 \cdots N$	3,2	3,2	3,5	3,5	4,3	4,3
$H - H$	0,739	0,739	0,749	0,749	0,738	0,738

^a 6-31G, ^b 6-31++G(d,p) con 58 orbitales internos congelados.

calculadas a saturación presentan una contribución significativa del BSSE, el cual fue particularmente grande para el caso donde $n_a = 2$.

Con las cargas de adsorbato por centro de adsorción mencionadas ($n_a = 2$ y $n_b = 1$) y el número de centros de adsorción por UEI ($S_a = 4$ y $S_b = 4$) se obtiene una capacidad gravimétrica de 2,7% en peso y una capacidad volumétrica de 9,9 g/L. Estos valores son menores que los reportados en el capítulo anterior para el MOF-5, par el cual se obtuvo valores de 4.0% en peso y 25,1 g/L para las capacidades gravimétricas y volumétricas respectivamente.

4.3. Discusión

4.3.1. Análisis de la adsorción de H_2 en MOFs

A partir de los resultados presentados, las energías de adsorción y las cargas máximas de H_2 por centro de adsorción, es posible extraer información interesante en torno a la adsorción de hidrógeno en MOFs. A cargas bajas (una molécula de hidrógeno), la energía de adsorción proporciona una idea de la fuerza de interacción máxima con el material, la cual disminuye con el aumento de la carga de adsorbato. De otro lado, también se obtiene una idea de la accesibilidad de cada centro de adsorción desde el punto de vista de la topología y la estructura del material.

Interacciones más fuertes (mayores a 15 kJ/mol) y capacidades de adsorción más grandes son los parámetros claves a mejorar para hacer de los MOFs materiales apropiados para el almacenamiento de hidrógeno. A partir de los resultados de la adsorción de una molécula de H_2 en los diferentes sistemas evaluados es posible identificar que las principales limitaciones hoy están relacionadas con la accesibilidad y la fuerza intrínseca de las interacciones físicas.

Se debe mencionar que los valores de las energías de adsorción encontrados en los materiales estudiados, con o sin correcciones térmicas, están lejos de las metas comerciales propuestas. Sin embargo, en casos donde la topología del material

4. Saturación de centros de adsorción de H_2 y capacidades de adsorción.

es favorable, cambios adicionales en la composición química pueden ser evaluados con el objetivo de superar algunas limitaciones y mejorar las propiedades de adsorción de H_2 de un material particular.

Las limitaciones por accesibilidad surgen por: (i) el tipo de coordinación del metal de transición, o por efecto del (ii) apantallamiento causado por sustituyentes voluminosos en los ligandos, próximos a los centros de adsorción principales.

Respecto al primer tópico, los materiales MIL-88A(Pd), UiO-66, MIL-47 y MFU-1b presentan cuatro tipos diferentes de entornos de coordinación para los metales de Pd, Zr, V y Co, respectivamente. De estos, el Pd (en el MIL-88A(Pd)) representa claramente la centro más accesible con una una estereoquímica cuadrado planar en la que el átomo metálico se encuentra altamente expuesto.

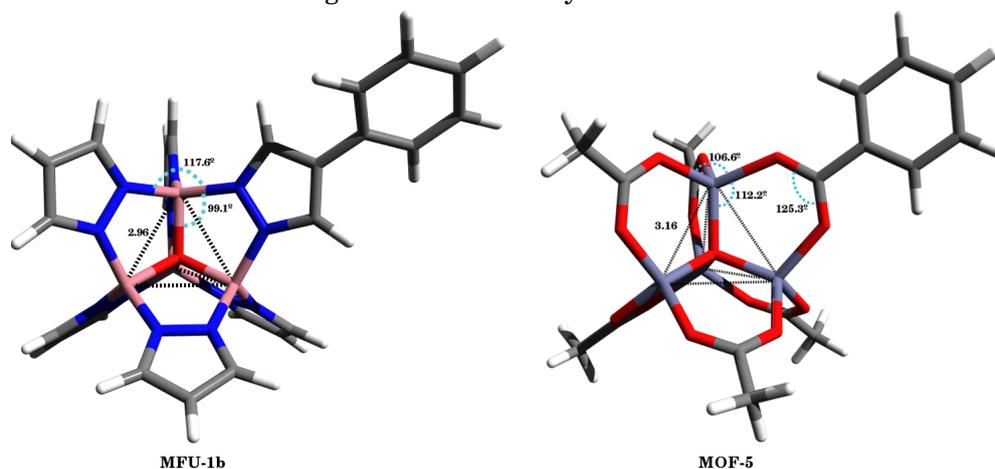
En el UiO-66, los átomos del ligando ejercen un efecto drástico un la interacción de las moléculas de H_2 con el átomo de Zr ligeramente expuesto. Sin este efecto apantallante la adsorción en esta UEI permitiría cargas de gas superiores a las observadas gracias a la densidad y coordinación de los centros metálicos.

En los otros dos casos (MIL-47 y MFU-1b), por la estereoquímica de coordinación del metal no se dispone de un centro de adsorción con superficie planar o aproximada, lo cual limita la interacción del H_2 con el centro metálico. Por su parte, los problemas estéricos debidos a las orientaciones relativas de los centros metálicos cercanos (en el MIL-47) y a la naturaleza del ligando orgánico (en el MFU-1b), limitan la accesibilidad y argumenta, en estos casos, las bajas cargas de saturación en comparación con la observada para el MIL-88A(Pd).

El caso del MFU-1b es particularmente ilustrativo en la medida en que este material es isotopológico al MOF-5, tal como se observa en la Figura 4.3.1. A pesar de que los grupos metilos han sido removidos del MFU-1 para generar la estructura aquí denominada MFU-1b, los átomos de hidrógeno de los anillos de pirazolato también limitan la accesibilidad de las moléculas de hidrógeno al átomo metálico. En vista del menor tamaño de la UEI del MFU-1b en comparación con la del MOF-5, evidente a partir de las distancias de enlace (N-Co = 1,8 Å, N-N = 1,4 Å, en en MFU-1b y O-Zn = 1,9 Å y O...O = 2,3 Å en el MOF-5), la accesibilidad de los centros de adsorción en el MFU-1b es más reducida. Lo anterior explica la baja carga de saturación obtenida en el MFU-1b ($n_a = 2$, $n_b = 1$, Tabla 4.7) en comparación con la reportada para el MOF-5 ($n_a = 2$, $n_b = 1$, ver capítulo anterior).

La segunda limitación que presentan los MOFs para el almacenamiento de hidrógeno proviene de la naturaleza intrínseca de las interacciones entre el H_2 y los centros metálicos. En la mayoría de los casos, las moléculas de hidrógeno no alcanzan un estado polarizado y por consiguiente, las interacciones débiles de dispersión son las principales contribuyentes a la fisisorción [81, 73]. En este tipo de interacciones, la densidad electrónica de las moléculas de adsorbato puede ser perturbada induciendo un momento dipolar instantáneo el cual promueve la aparición de interacciones electrostáticas débiles. También, el pequeño momento cuadrupolar de la molécula de hidrógeno puede llegar a ser importante si los átomos metálicos poseen cargas suficientes para perturbar/interactuar de una manera más fuerte. Estos efectos electrostáticos pueden proporcionar una estabilidad

Figura 4.3.1.: Comparación de la conectividad de las unidades estructurales orgánicas e inorgánicas del MOF-5 y el MFU-1b



adicional de las moléculas de hidrógeno en el estado adsorbido.

Para un análisis general, los principales resultados y propiedades calculados para los MOFs estudiados en este capítulo se han reunido en la Tabla 4.8. En esta tabla también se presenta la energía de adsorción a saturación por molécula adsorbida (E_{ads}/n); Esta cantidad puede ser asociada con el calor isostérico de adsorción y permite comparar los resultados obtenidos para las diferentes estructuras sin importar la carga de adsorbato. Como se mencionó en los primeros capítulos, el calor isostérico de adsorción, requerido para el almacenamiento de H_2 bajo las condiciones establecidas para uso comercial, está entre 15 y 22 kJ/mol [42, 43]. Nuestros resultados claramente indican que ninguno de los materiales evaluados resulta ser un buen candidato.

De acuerdo a recientes publicaciones [57, 54], los valores experimentales obtenidos para el calor de adsorción (determinados a diferentes condiciones) están un rango entre -3,8 kJ/mol para el MOF-5 y -13,5 kJ/mol para el CPO-27 [88]. De otro lado, las energías de adsorción obtenidas a partir de cálculos teóricos para la adsorción de una molécula de hidrógeno caen dentro de un amplio rango de valores. Por ejemplo, las energías reportadas para la adsorción sobre la UEI del MOF-5, obtenidas con cálculos MP2, están entre -0,7 y -15,4 kJ/mol [155], dependiendo de las funciones base y de las orientaciones de las moléculas adsorbidas. Los valores de energía de adsorción promedio (E_{ads}/n , Tabla 4.8), con valores entre -0,9 y -2,42 kJ/mol, caen dentro del rango mencionado de valores teóricos y están próximos a los valores reportados experimentalmente.

Sin embargo, tal como se mencionó anteriormente, la topología de los centros de adsorción y la baja accesibilidad de las posiciones de adsorción lleva a cargas bajas de adsorbato y por consiguiente a valores bajos de capacidades gravimétricas y volumétricas, los cuales podrían ser mejorados como en el caso del UiO-66.

4. Saturación de centros de adsorción de H_2 y capacidades de adsorción.

Tabla 4.8.: Energías de adsorción promedio (E_{ads}/n), kJ/mol, propiedades y capacidades de adsorción de H_2 obtenidas para los MOFs MIL-88(A), UiO-66, MIL-47 y MFU-1. Datos obtenidos para el MOF-5 reportados en el capítulo anterior son citados para efectos de comparación.

	MIL-88A(Pd)	UiO-66	MIL-47	MFU-1b	MOF-5
E_{ads}/n (kJ/mol) ^a	-2,15 (sitio 'a')	-2,00 (sitio 'a')	-2,42 (sitio 'a')	-2,12 (sitio 'a')	-2,38 (sitio 'a')
	-	-	-	-0,96 (sitio 'b')	-
m (At. M./Å ³) ^{b,g}	0,004	0,0027	0,0026	0,001	0,0019
ρ_{MOF} (g/cm ³) ^c	1,39	1,24	1	0,36	0,59
n (H_2 /At. M.) ^{d,g}	4	2	2	3	4
x (% en peso) ^{e,g}	3,5	1,4	1,7	2,7	3,9
(g/L) ^f	50,8	18,1	17,5	9,9	25,1

^a Energía de adsorción promedio para cada centro de adsorción; ^b densidad de átomos metálicos; ^c densidad del material; ^d H_2 adsorbidas por átomo metálico; ^e capacidad gravimétrica de adsorción; ^f capacidad volumétrica de adsorción; ^g ver ecuación 4.3.2 para la relación entre x , m y n .

De otra parte, los MOFs isotopológicos MFU-1b y MOF-5 presentan los valores mas bajos de densidad de átomos metálicos (m , 0,0010 y 0,00019 At. M./Å³, respectivamente), pero debido a la diferencia en la accesibilidad, las cargas de adsorbato máximas por átomo son diferentes (n , 3 y 4 H_2 /At. M. para el MFU-1b y el MOF-5 respectivamente). En el caso del MOF-5, el alto valor de “ m ” compensa la baja densidad de átomos metálicos, lo cual genera de forma relativa una elevada capacidad gravimétrica de adsorción de 3,9 % en peso, también favorecida por la baja densidad de la red. Sin embargo, esta baja densidad tiene un impacto negativo en la capacidad volumétrica (25,1 g/L). En el MFU-1b, la baja densidad de átomos metálicos y el valor bajo de “ n ” son solo parcialmente compensados por una densidad muy baja, generando una capacidad gravimétrica de 2,7 % en peso. Debido también a esta baja densidad, la capacidad volumétrica es apreciablemente baja (9,9 g/L).

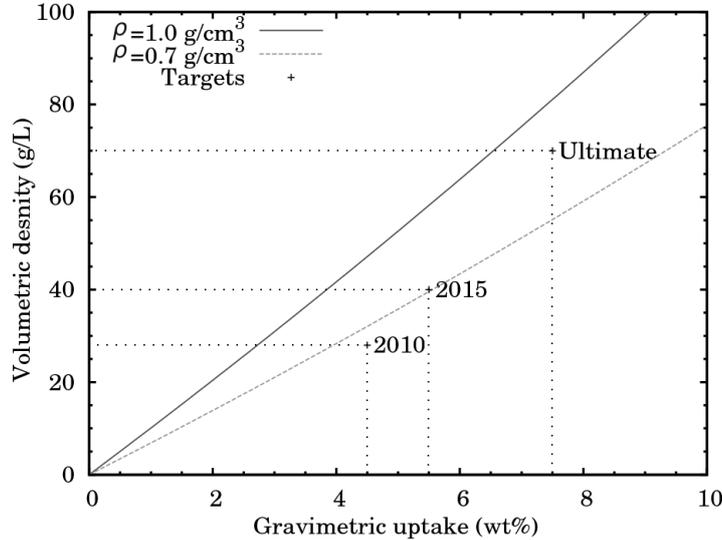
Los resultados anteriores pueden también ser racionalizados empleando las siguientes dos expresiones, cuya obtención se describe con detalle en el Anexo II:

$$\rho_{H_2} \left(\frac{gH_2}{L} \right) = \frac{\rho_{MOF}(g/cm^3) \times x(\%)}{100 - x(\%)} \times 1000 \quad (4.3.1)$$

$$x(\%) = \frac{m \times n}{m \times n + \frac{\rho_{MOF}}{3,343}} \quad (4.3.2)$$

A partir de la ecuación 4.3.1 (la cual relaciona las capacidades gravimétricas y volumétricas), es posible establecer un rango de densidades de material adecuadas para alcanzar las metas de almacenamiento en materiales sólidos propuestas. Respecto a esto, en la Figura 4.3.2 se observa que la pendiente de las curvas disminuye con la disminución de la densidad del material. La representación gráfica de la ecuación 4.3.1 presentada en la Figura 4.3.2 indica también que bajo condicio-

Figura 4.3.2.: Relación entre la capacidad volumétrica y gravimétrica de adsorción de acuerdo a la ecuación 4.3.1.



nes razonables, las metas de almacenamiento propuestas podrían no alcanzarse con materiales cuya densidad sea inferior a $0,7 \text{ g/cm}^3$ debido a que para alcanzar la capacidad volumétrica máxima propuesta para el 2015 (70 g/L) se requerirían capacidades gravimétricas superiores al 10 % en peso, lo cual aparentemente resulta bastante complicado de conseguir con MOFs tomando como referencia los resultados actuales reportados. De otro lado, si la densidad del material es $1,0 \text{ g/L}$, la capacidad volumétrica objetivo podría ser alcanzada a capacidades gravimétricas menores del 8 % en peso.

A partir de la gráfica 4.3.2, también es posible inferir erróneamente que densidades mayores de material harían posible alcanzar más fácilmente las metas de almacenamiento, lo cual claramente no es correcto. Materiales con altas densidades obviamente presentan como principal limitante un bajo volumen libre efectivo para la adsorción de múltiples moléculas. La valoración de la densidad máxima que un material debe tener para lograr conservar un volumen libre adecuado para la fisisorción no es punto de análisis en este trabajo, sin embargo valores inferiores a $1,39 \text{ g/cm}^3$ (densidad del MIL-88A(Pd)) a primera vista parecen ser útiles.

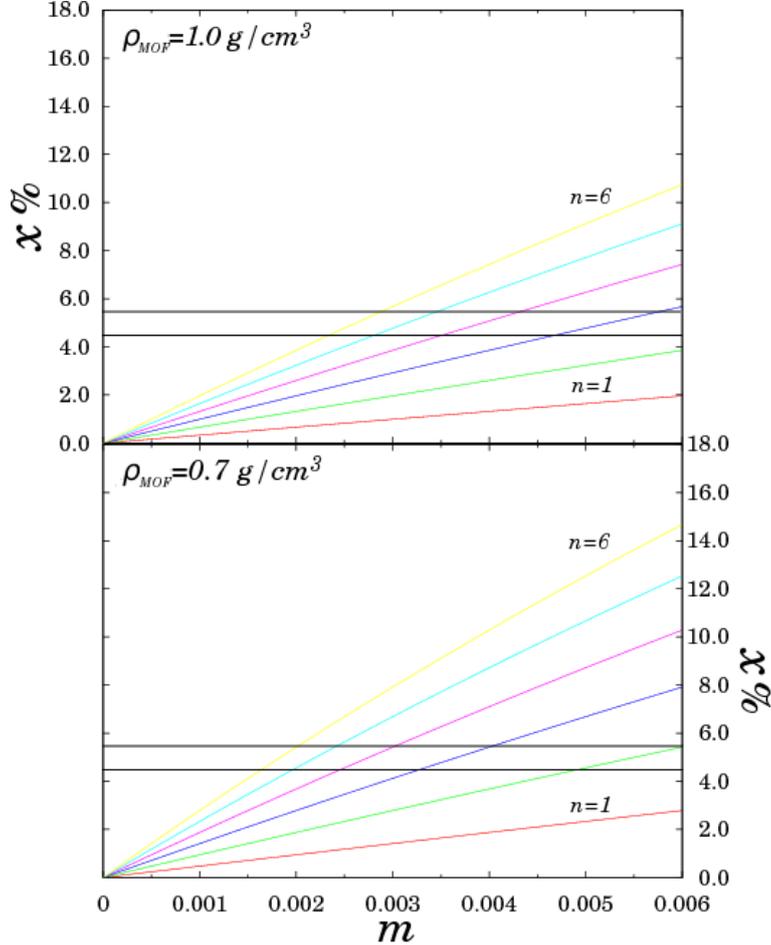
Dentro de los materiales evaluados, tomando las dos densidades extremas ($0,36 \text{ g/cm}^3$ para el MFU-1b y $1,39 \text{ g/cm}^3$ para el MIL-88A(Pd)), las capacidades gravimétricas requeridas para alcanzar la capacidad volumétrica máxima, de acuerdo a la gráfica 4.3.2, serían 16,0 y 4,7 % en peso, respectivamente. Este primer valor, representa un requerimiento evidentemente elevado en comparación con los resultados normalmente reportados, sin embargo el segundo valor está dentro de los valores posibles empleando MOFs.

4. Saturación de centros de adsorción de H_2 y capacidades de adsorción.

La ecuación 4.3.2, presenta una relación útil entre la capacidad gravimétrica de un material, dos parámetros microscópicos -como lo son la el número de moléculas adsorbidas por átomo metálico " n " y la densidad de átomos metálicos " m "-, y uno macroscópico (densidad del material). Respecto al valor de " m ", este valor puede ser obtenido de forma precisa a partir de la composición estequiométrica y el volumen de la celda unidad. Por otra parte, para obtener el valor de " n " se requieren cálculos químico-computacionales contemplando las variables ya mencionadas y/o experimentos de difracción de neutrones. En este estudio hemos determinado que el valor de " n ", obtenido empleando cálculos ab initio, está dentro de un rango de 2 a 4.

Empleando diferentes valores típicos de " n ", " m " y " ρ_{MOF} " calculados para MOFs se ha construido la Figura 4.3.3 en la que se observan las capacidades gravimétricas que un MOF podría alcanzar. Para la gráfica se han empleado rangos de " n " (1-6), " m " (0-0,006) y valores de " ρ_{MOF} " correspondientes a los límites de las densidades de material sugeridos (0,7 -1,0 g/cm³), con los cuales es posible obtener una estimación de la capacidad gravimétrica de adsorción de un gas empleando la ecuación 4.3.2.

Figura 4.3.3.: Relación entre la densidad de átomos metálicos, m , y el número de moléculas de H_2 adsorbidas por átomo con la capacidad gravimétrica, de acuerdo a la ecuación 4.3.2.



De la gráfica se observa que solo a valores altos de “ m ” (mayores a 0,0032) y “ n ” (>3) se alcanzan capacidades gravimétricas interesantes (mayores a 4,5% en peso). Los MOFs considerados en el estudio (ver Tabla 4.8) no alcanzan estos valores, aunque no se encuentran demasiado lejos. Por ejemplo, el MIL-88A(Pd) presenta una valor de $n = 4$ y también un valor de “ m ” relativamente alto (0,004).

Este análisis fácilmente permite realizar una valoración de la capacidad gravimétrica de adsorción de una estructura en función de su composición y estructura. Sin embargo, el calor isostérico de adsorción (o energías de adsorción) y otros efectos que se evaluarán en el próximo capítulo no son considerados en la ecuación

4. Saturación de centros de adsorción de H_2 y capacidades de adsorción.

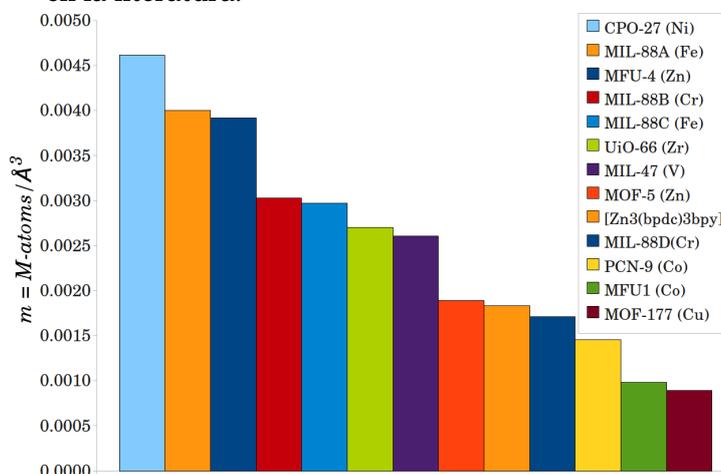
4.3.2 y aún se presentan otros problemas a superar para lograr las metas de adsorción de hidrógeno propuestas.

Particularmente, cuando la interacción es débil el término $-TdS$ de la expresión energía libre de Gibbs es un factor crítico. Por ejemplo, para la posición de adsorción en el MOF-5 donde la interacción es menor a 5 kJ/mol, el cambio de entropía estimado, dS_{77} es alrededor de 0,07 kJ/mol. Esto indica que las entalpías de adsorción deben alcanzar valores $\gg 5,5$ kJ/mol para favorecer la adsorción a mayores temperaturas.

Un análisis de los diferentes casos presentados en la Figura 4.3.3 indica que para alcanzar las metas de adsorción de H_2 dispuestas para el 2015 (5,5% en peso) el valor de “ m ” a una carga máxima ($n = 4 - 5$) debe estar entre 0,0035 y 0,0045 At. M./ Å^3 , para MOFs con densidades $\rho_{MOF} = 1,0$ g/cm³. A menor densidad, $\rho_{MOF} = 0,7$ g/cm³, esta meta puede ser alcanzada de manera más fácil debido a los menores requerimientos en densidad de átomos metálicos; para este caso el rango de valores de “ m ” es de 0,0024 a 0,003 At. M./ Å^3 .

A cargas intermedias ($n = 3$) y para materiales con densidades 1 g/cm³, se requiere de un material con densidad de átomos metálicos, “ m ”, mayor a 0,0046 At. M./ Å^3 para por lo menos alcanzar la meta propuesta para el 2010. Este valor parece ser bastante elevado respecto a los valores comúnmente encontrados en MOFs, como se observa en la Figura 4.3.4. Considerando densidades de material más bajas, $\rho_{MOF} = 0,7$ g/cm³, se requerirían valores de “ n ” y “ m ” mayores a 3 y 0,0032 At. M./ Å^3 , respectivamente, para alcanzar una capacidad gravimétrica mayor al 5,5% en peso. Estos últimos valores presentan una probabilidad de ser obtenidos en materiales como los MOF, de acuerdo a los datos presentados anteriormente.

Figura 4.3.4.: Densidad de átomos metálicos, m , para diferentes MOFs reportados en la literatura.



Actualmente no se dispone de ningún material con estas propiedades, por lo

cual alcanzar estos valores en un material con las propiedades estructurales necesarias para lograr una adsorción igual o superior a los mínimos establecidos, bajo las condiciones dispuestas para ello, parece aún estar lejos de conseguirse. Aunque ya existen materiales que logran retener las cantidades requeridas de H_2 a presiones ~ 50 bar o mayores y a 77 K, a largo plazo se requiere de materiales que combinando las propiedades estructurales adecuadas con calores de adsorción mayores ($>15-18$ kJ/mol) logren estos mismos resultados a las condiciones útiles para el desarrollo de aplicaciones comerciales. Por último, cabe mencionar que hay aún mucha información interesante y útil que puede ser extraída de la evaluación de la interacción de hidrógeno sobre los centros metálicos accesibles.

4.4. Conclusiones

En el presente capítulo se evaluó la adsorción de hidrógeno molecular sobre diferentes centros de adsorción de varios MOFs. Para esta evaluación se realizaron cálculos MP2 considerando diferentes funciones base (6-31G++(d,p), def2-TZVP y def2-QZVP) y aplicando la corrección de BSSE para el cálculo de las energías de adsorción. Uno de los objetivos establecidos, calcular la capacidad de saturación de los centros de adsorción de un material, se realizó mediante la evaluación de la adsorción simultánea de varias moléculas de adsorbato y teniendo en cuenta la topología de cada centro evaluado. Los centros de adsorción se representaron mediante modelos extraídos de las estructuras cristalinas reportadas. Para la definición de los modelos se tuvo en cuenta los átomos metálicos y su entorno de coordinación.

Los resultados obtenidos de la evaluación de los diferentes modelos fueron comparados con los obtenidos para el MOF-5, material ampliamente estudiado teórica y experimentalmente, a través de una metodología computacional similar (reportados en el capítulo anterior) y por otros estudios. La definición de los cuatro centros de adsorción seleccionados para el estudio tuvo como objetivo representar un amplio rango de aspectos topológicos tales como la densidad, el los entornos de coordinación y el tipo de metal.

Las energías de adsorción, por molécula adsorbida, obtenidas a partir de los cálculos están dentro del rango de $-0,96$ a $-2,42$ kJ/mol a condiciones de saturación.

Aparte de las fuerzas de interacción, se determinó el número de moléculas adsorbidas por centro metálico. Este valor es un descriptor útil tanto para la caracterización del centro, como para extrapolación de los resultados a la celda unidad, lo cual fue empleado para la estimación de las capacidades gravimétricas y volumétricas de adsorción de hidrógeno a bajos recubrimientos y por ende, de interés para posteriores comparaciones con datos experimentales de adsorción a bajas presiones.

Empleando el anterior descriptor y otros aspectos adicionales se emplearon ecuaciones simples para establecer rangos de valores apropiados para algunas propiedades estructurales. Adicionalmente, estas expresiones pueden ser usadas

4. Saturación de centros de adsorción de H_2 y capacidades de adsorción.

para valorar de manera preliminar las propiedades de adsorción de hidrógeno de un material a partir de sus propiedades topológicas y composición.

Empleando estas expresiones se estimo que para alcanzar las metas comerciales de adsorción para el 2015 (5,5 % en peso y 40 g/L) se requiere de densidades de átomos metálicos superiores a 0,004 At. M./Å³ y centros de adsorción accesibles, con una topología adecuada que permita la adsorción de mas de 3 moléculas de H_2 por átomo metálico.

5. Efectos de confinamiento en la adsorción de hidrógeno en MOFs.

Como se ha mencionado, en el proceso de adsorción de una sustancia sobre la superficie de un material intervienen diferentes efectos relacionados tanto con la composición como con la estructura del material. Es bien conocido que los dos factores más importantes que favorecen la fuerza de las interacciones que promueven la adsorción en un sólido microporoso son: (i) la afinidad de la superficie por el adsorbato y (ii) los efectos de confinamiento que surgen por el solapamiento de las superficie de energía potencial de la interacción adsorbato-adsorbente al interior de cavidades de dimensiones moleculares [93]. Mientras el primer factor mencionado está directamente relacionado con la composición química del material y determina la fuerza y la naturaleza de las interacciones enlazantes, el segundo factor está estrechamente relacionado con la topología de la red cristalina y con efectos adicionales de interacciones dispersivas atractivas de los átomos que conforman la cavidad. Este último factor ha sido objeto de estudio en recientes investigaciones enfocadas en la mejora de las propiedades de adsorción y separación de gases con MOFs.

Recientemente, Gallego et al.[35] reportaron evidencia experimental del papel crítico del tamaño de poro en la adsorción de hidrógeno a bajas presiones en muestras de carbón activado. Sus resultados, aparte de presentar experimentalmente la dependencia de la densidad del H_2 adsorbido en los microporos con el tamaño de poro a diferentes presiones (5-207 bar), también indican que la adsorción de este gas es favorecida en poros con diámetros $\sim 9 \text{ \AA}$; valor estrechamente relacionado con resultados experimentales de la adsorción de hidrógeno en MOFs [86]. Adicionalmente, las densidades más altas de adsorbato fueron observadas a presiones bajas ($\sim 5 \text{ bar}$), sugiriendo que el almacenamiento de gas en materiales microporosos de estas dimensiones podría ser más eficiente a bajas presiones.

Durante los últimos años, algunos de los esfuerzos realizados en la síntesis de MOFs para el almacenamiento de H_2 han apuntado hacia la obtención de materiales con centros metálicos abiertos y tamaños de poro estrechos. Como se mencionó en el capítulo 2, estos centros se obtienen normalmente a través de la evacuación del solvente en materiales cristalinos estables, en los cuales el centro metálico presenta una estereoquímica de coordinación plano cuadrada o piramidal. El incremento de centros metálicos accesibles en la superficie de los MOFs es una de las estrategias más exploradas para mejorar las cargas de hidrógeno adsorbido a bajas presiones y las energías de adsorción. Sin embargo, como se observó en el capítulo anterior, el incremento en la densidad de átomos metálicos va normalmente acompañado de un incremento de la densidad del materia y por ende una

5. Efectos de confinamiento en la adsorción de hidrógeno en MOFs.

reducción del volumen libre al interior de los poros del material. Por consiguiente, aunque esta alternativa para la mejora de la adsorción de H_2 es interesante, también presenta limitaciones claras para alcanzar altas capacidades gravimétricas de adsorción a las condiciones requeridas por el D.O.E [5].

Sobre esta línea de trabajo, Schröder et al. [86, 62] y Zhou et al. [169, 84, 48] reportaron una serie de MOFs (NOTT-100-112 y el PCN-6, -11, -12, -14, y -20) compuestos por un complejo bi-metálico de cobre como unidad estructural inorgánica (UEI), en una conformación estructural conocida comúnmente como *paddle-wheel*, interconectado por diferentes tipos de ligandos orgánicos. A partir de experimentos de adsorción de H_2 a 77 K para el NOTT-102, NOTT-110 y NOTT-111, Schröder et al. concluyeron que las altas cargas de gas adsorbido a bajas presiones no necesariamente están relacionadas con las entalpías de adsorción, sino con el tamaño de los poros del material. Los resultados reportados sugieren que para la mejora de las cargas de hidrógeno adsorbido a bajas presiones en materiales microporosos, los poros del material deben tener un diámetro de ~ 8 Å.

Por otra parte, la capacidad de adsorción de hidrógeno más alta a bajas presiones y temperaturas ha sido reportada para el material PCN-12 (3,05 % en peso a 77 K y 1 bar [48]). Esta propiedad ha sido atribuida a la presencia de cavidades cuboctaédricas con diámetros de ~ 12.5 Å, en las cuales los centros metálicos abiertos se encuentran localizados en los vértices de la cavidad (close-packing). El NOTT-112, material con la misma UEI y con una distribución de poro más amplia, también presenta cavidades cuboctaédricas como las observadas en el PCN-12, pero presenta una capacidad de adsorción más baja a condiciones similares (2,3 % en peso a 78 K y 1 bar). Esta diferencia claramente está relacionada con la distribución de los diámetros de poro, la presencia de cavidades más grandes (~ 21 Å) y a la menor densidad de átomos metálicos (0,0009 At. M./Å³) del NOTT-112 en comparación con el PCN-12 (0,002 At. M./Å³).

Recientemente, MOFs con diferentes topologías han sido evaluados experimentalmente para la adsorción de hidrógeno. A partir de la comparación de los resultados obtenidos para diversos MOFs a bajas presiones (1 bar) y temperaturas (77 K), algunos de ellos presentados en la Tabla 5.1, es obvia la ausencia de una clara relación entre las capacidades de adsorción y las propiedades físicas reportadas (ver Figura 5.0.1). Por ejemplo, el PCN-12, el cual presenta la capacidad de adsorción gravimétrica más alta de los materiales citados, no corresponde al MOF con el área superficial más alta o el volumen de poro más pequeño. Por lo anterior, surge la hipótesis de la existencia de regiones particulares de la superficie, generadas por la topología particular de la red, que promueven la adsorción a estas condiciones de presión y temperatura.

Por otra parte, la mayoría de materiales referenciados en la Tabla 5.1 tienen como unidad estructural inorgánica el complejo bimetalico de cobre mencionado anteriormente; por lo cual los MOFs que contienen esta UEI representan un conjunto de materiales con propiedades interesantes a evaluar.

Tabla 5.1.: MOFs con altas capacidades de adsorción en exceso a 77 K y 1 bar (% en peso), Calor isostérico de adsorción (Cal. Ads, kJ/mol), Area superficial (m²/g) y volumen de poro (cm³/g). Primeros 14 MOFs corresponden a materiales con UEIs de tipo *paddle-wheel*.

Nombre	% en peso	Cal. Ads.	Área sup.	Vol. poro
³ [Cu(Me-4py-trz-ia)] [170]	3,07	6,5	1473	0,59
PCN-12 [63]	3,05	-	2425	0,94
UTSA-20 [171]	2,92	-	1156	0,63
HKUST-1[92]	2,9	-	1482	0,83
SNU-5 [172]	2,87	4,4-11,6	2850 (Langmuir)	1,00
NOTT-110 [92]	2,64	5,7	2960	1,22
NOTT-111 [92]	2,56	6,2	2930	1,19
Cu ₂ (QPTC) NOTT-103 [86]	2,56	-	2929	1,14
PCN-11 [173]	2,55	5,0	1931	0,91
NOTT-100 [86]	2,52	-	1640	0,68
MOF-505 [91]	2,47	-	1830 (Langmuir)	0,63
PCN-10 [173]	2,34	~5,0	1407	0,67
Cu ₃ (tdbb) NOTT-112 [62]	2,3	5,6 – 4,7	3800	1,62
NOTT-102 [92]	2,24	5,7	2942	1,14
MOF-5	1,32 [91]	4,8	3800 [68]	-
MOF-177	1,25 [174]	-	4526	2,65 [175]
DOE ^a [5]	5,5	15-22	-	-

^a Condiciones de operación: 233-358 K y presión de descarga de 5-100 bar.

Con el objetivo de estudiar el papel de la topología de la red, particularmente la influencia de los tipos de cavidades y los tamaños de poro, en la adsorción de hidrógeno, se empleó la técnica de dinámica molecular (MD) para identificar los centros de adsorción y los factores estructurales y topológicos que promueven la adsorción a bajas temperaturas y presiones.

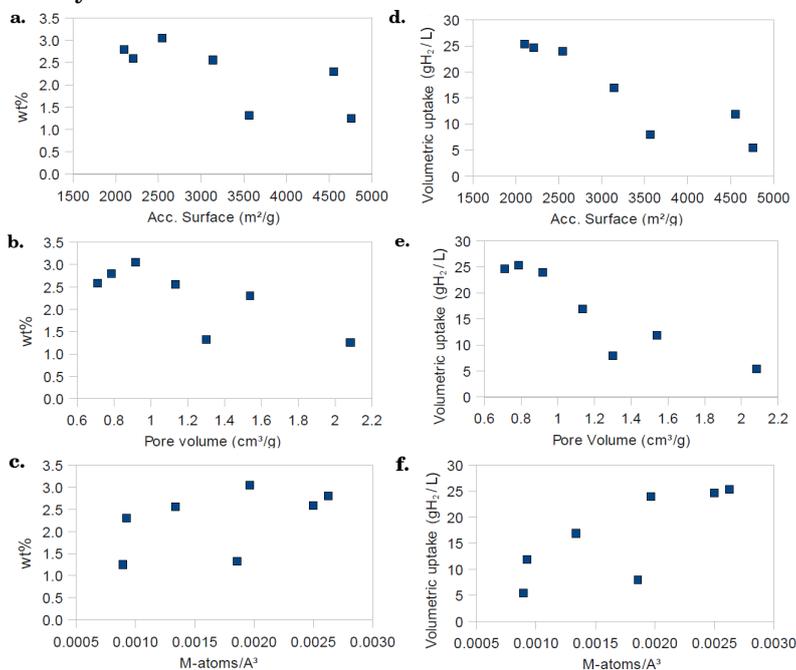
Adicionalmente, se calcularon un conjunto de propiedades físicas para un conjunto de materiales, con la intención de analizar los resultados obtenidos a partir de las simulaciones y proporcionar una base de valores comparables para las diferentes estructuras. Cabe resaltar, que no es posible realizar con detalle esta comparación de propiedades empleando los resultados experimentales debido a la diversidad de condiciones inherente a las metodologías a partir de las cuales han sido derivados los valores citados.

5.1. Metodología.

Como se mencionó anteriormente, para los propósitos planteados en este estudio se realizaron simulaciones de DM. Con ésta técnica es posible simular la movilidad de las moléculas de adsorbato al interior de un modelo periódico del material, siempre y cuando se cuente entre otras cosas, con un conjunto de pa-

5. Efectos de confinamiento en la adsorción de hidrógeno en MOFs.

Figura 5.0.1.: Relación de capacidades de adsorción de hidrógeno con algunas propiedades físicas de MOFs con altas capacidades de adsorción a 1 bar y 77 K.



rámetros que permitan hacer una descripción lo suficientemente precisa de las interacciones no enlazantes que gobiernan el proceso de fisisorción. Para este estudio, inicialmente se emplearon los parámetros atómicos del campo de fuerza DREIDING [129] para representar las interacciones de van der Waals entre los átomos del adsorbato y la red, representadas por la función de energía potencial de Lennard-Jones, L-J:

$$U_{(rij)} = \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{x_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{x_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (5.1.1)$$

donde ε_{ij} corresponde a la energía mínima de la función de energía potencial y x_{ij} a la distancia de interacción entre los átomos i y j en el mínimo de energía del potencial de interacción. Los parámetros de interacción molecular, presentados en la Tabla 5.2, fueron obtenidos empleando las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot.

Tabla 5.2.: Parámetros para el potencial de Lenard-Jones, L-J, tomados del campo de fuerza DREIDING [129], empleados en las simulaciones de las interacciones de van der Waals. Parámetros definidos en este estudio para a interacción $H_2 \cdots Cu$.

	$x_{ij}(\text{Å})$	$\varepsilon_{ij}(\text{eV})$
$Zn \cdots H_2$	3,501	0,00275
$Cu \cdots H_2^a$	2,500	0,08100
$O \cdots H_2$	2,996	0,00362
$C \cdots H_2$	3,216	0,00361
$RH \cdots H_2$	2,902	0,00144
$H_2 \cdots H_2$	2,958	0,00316

^aConjunto de parámetros derivados a partir de cálculos DFT e información experimental. Estos parámetros fueron empleados para la comparación de los potenciales de L-J y Morse como se explica en la discusión.

Debido a que el campo de fuerza DREIDING comprende un conjunto de parámetros generales no específicos para representar las propiedades físicas de los MOFs, la representación de ciertas interacciones requiere de un adecuado ajuste de los parámetros para lograr una representación adecuada de las interacciones de la molécula de H_2 , particularmente con centros metálicos expuestos. Por consiguiente, con el objetivo de mejorar la representación de estas interacciones, claves para la evaluación de la adsorción de H_2 en MOFs con unidades secundarias inorgánicas de tipo *paddle-wheel*, el parámetro “ ε ” del potencial de L-J, que representa la fortaleza de las interacciones $H_2 \cdots Cu(II)$, fue ajustado sistemáticamente tomando como referencia resultados experimentales relacionados con las posiciones de adsorción de H_2 y cálculos DFT. Adicionalmente, los resultados obtenidos con la función de L-J fueron compararon con los calculados empleando la función de energía potencial de Morse (ecuación 5.1.2):

$$U(r_{ij}) = \varepsilon \left[1 - e^{-\alpha(r_{ij}-x_{ij})^2} - 1 \right] \quad (5.1.2)$$

parametrizada a partir de datos obtenidos por cálculos DFT realizados al nivel de teoría SSB-D/def2-TZVP, empleando el modelo de la UEI presentado en la Figura 5.2.1.

El funcional SSB-D, reportado recientemente por Swart et al. [150], representa una combinación de las propiedades útiles de los funcionales PBE, OPBE y KT para la evaluación de interacciones débiles, la representación de los estados electrónicos de complejos metálicos y la estimación de barreras de reacciones. Adicionalmente este funcional incluye parcialmente las correcciones de dispersión de Grimme [149] y ha sido empleado con éxito en la evaluación de sistemas donde las interacciones de tipo van der Waals, como puentes de hidrógeno o interacciones $\pi \cdots \pi$, juegan un papel importante.

Por otra parte, en las simulaciones de MD el H_2 fué simulado como una molécula diatómica, con un enlace simple representado por una función de Morse con parámetros tomados del campo de fuerza DREIDING y con distancia de enlace

5. Efectos de confinamiento en la adsorción de hidrógeno en MOFs.

ajustada a la experimental ($\varepsilon=3,04$ eV, $x_{ij} = 0,74\text{\AA}$ y $\alpha = 2,0$).

La evaluación de la capacidad del conjunto de parámetros empleado y de los potenciales de LJ y Morse, para la representación de la interacción $H_2 \cdot \cdot \text{Cu}$, fue realizada a través de la comparación de mapas de ocupación 3D, calculados a partir de las trayectorias obtenidas de las simulaciones de MD. Estos mapas fueron usados para la identificación de las posiciones de adsorción dentro de las cavidades de cada estructura estudiada.

Estos mapas representan la ocupación estadística del espacio interno de los microporos del material por parte de las moléculas de adsorbato. Para su cálculo, el volumen libre del material es representado por una red de puntos con coordenadas (x, y, z) , posteriormente se calcula el porcentaje de ocupación de cada punto ($O^{(x,y,z)} \%$) a lo largo de la simulación, el cual se calcula a partir del análisis de las trayectorias seguidas por las moléculas con la expresión:

$$O^{(x,y,z)} \% = \frac{n^{(x,y,z)}}{N} \times 100 \quad (5.1.3)$$

donde $n^{(x,y,z)}$ representa el número de veces que el punto del espacio con coordenadas (x, y, z) es ocupado por una molécula de H_2 en las N configuraciones capturadas a partir de la trayectoria. Por eficiencia computacional, se emplea una red discreta de puntos para el cálculo y construcción de una representación gráfica de la ocupación. Dentro de esta representación, los centros de adsorción corresponderán a las regiones del volumen libre con mayores porcentajes de ocupación. En otras palabras, los centros de adsorción corresponden a las regiones en las que las moléculas de H_2 tienden a permanecer un mayor tiempo a lo largo de la simulación.

Para el análisis visual, la representación gráfica de la ocupación calculada (mapa de ocupación) indica los puntos dentro de la celda unidad del material para los cuales el valor de $O^{(x,y,z)}$ es igual o mayor a un valor arbitrariamente predefinido. Para una trayectoria particular, este valor puede ser usado para discriminar cualitativamente los centros de adsorción en función de la ocupación y con ello la fuerza de la interacción. A partir de ensayos previos realizados, se observó que valores de $O^{(x,y,z)} \%$ = 30, 60 y 90 permiten identificar posiciones de adsorción débil, intermedia y fuerte.

Para el desarrollo del estudio, inicialmente se realizaron simulaciones de MD para tres materiales (MOF-5, MOF-74 y HKUST-1) ampliamente estudiados experimentalmente, para los cuales la adsorción de hidrógeno (o de D_2) ha sido evaluada mediante técnicas de dispersión de neutrones. Como se menciona en el capítulo 2, mediante esta técnica es posible identificar experimentalmente las regiones de la superficie del material sobre las cuales se adsorben las moléculas de H_2 . Como se verá a continuación, estos resultados pueden ser comparados con los mapas de ocupación descritos anteriormente. Este primer conjunto de simulaciones de MD fue también usado para probar la metodología y ajustar los parámetros del potencial de interacción intermolecular.

Las trayectorias moleculares, requeridas para el cálculo de los mapas de ocupa-

ción, fueron calculadas con el código DL_POLY [176], con el ensamble NVT a 77 K, empleando el termostato de Nose-Hoover [177] y un tiempo de integración de 0.001 ps. Las configuraciones iniciales de las moléculas de H_2 adsorbidas dentro de las diferentes estructuras fueron obtenidas a partir de cálculos Monte Carlo realizados empleando el programa Towhee [178]. Cada sistema fue equilibrado durante 35 ps y finalmente, 5000 configuraciones fueron extraídas a partir de trayectorias de 250 ps para calcular los mapas de ocupación, los cuales fueron obtenidos con la herramienta Volmap implementada en el paquete de visualización molecular VMD [179].

Es importante mencionar que aunque en algunos MOFs se han evidenciado cambios en la estructura inducidos por la adsorción de gases [180, 181], para el conjunto de materiales seleccionado en este estudio no hay evidencia de este fenómeno. Por consiguiente, la flexibilidad de la red, la cual no podría ser modelada adecuadamente con los campos de fuerza disponibles en la actualidad, no fue tomada en cuenta y por lo tanto las coordenadas de la red cristalina fueron fijadas a las posiciones cristalográficas reportadas en la literatura.

5.2. Resultados y Discusión

5.2.1. Campo de fuerza empleado

Siguiendo la metodología propuesta por Snurr et al. [42, 66], en la cual los parámetros del campo de fuerza DREIDING son empleados para representar las interacciones $H_2 \cdots MOF$, se realizaron simulaciones de MD de la adsorción de H_2 en el MOF-5 y el MOF-74. Debido a que DREIDING no presenta parámetros específicos de la interacción con los átomos de Cu(II) presentes en el HKUST-1, se definió un nuevo conjunto de parámetros. Cabe mencionar que en estudios reportados por otros autores, los parámetros empleados para simular esta interacción son tomados del campo de fuerza UFF (Universal Force Field). Sin embargo, con este conjunto de parámetros, la interacción $H_2 \cdots Cu$ es subestimada significativamente (la energía de interacción resultante es 0,3 kJ/mol). Lo cual imposibilita su uso en la simulación de la adsorción en materiales con centros metálicos expuestos, con los cuales las interacciones son más fuertes (~ 10 kJ/mol).

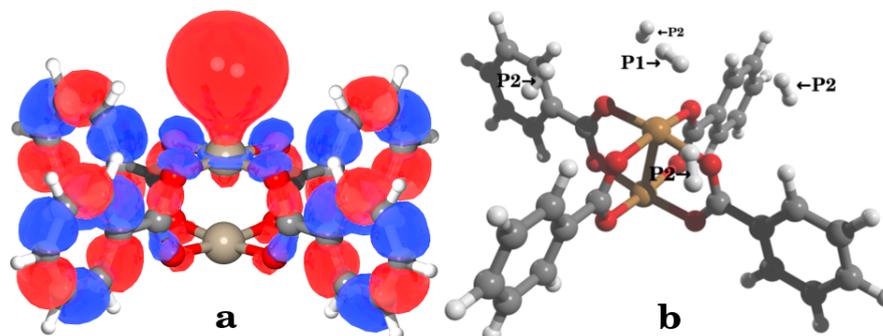
5.2.1.1. Interacción $H_2 \cdots Cu - Paddle - wheel$.

Para la correcta simulación de las interacciones de las moléculas de H_2 con los átomos de Cu(II), presentes en las UEIs denominadas *paddle-wheel*, se requiere de una estimación de la energía de interacción y una definición de parámetros para el campo de fuerza. Con este objetivo, se realizaron cálculos DFT empleando, como en el capítulo anterior, un modelo reducido del centro de adsorción (Figura 5.2.1).

Respecto a la fortaleza de la interacción, Bordiga et al. [182], empleando espectroscopia infrarroja, reportaron una energía de adsorción de 10,1 kJ/mol, atribui-

5. Efectos de confinamiento en la adsorción de hidrógeno en MOFs.

Figura 5.2.1.: a. Interacción orbital entre el H_2 y el Cu(II) de la UEI del HKUST-1, obtenida a partir de cálculos DFT a nivel SSB-D/def2-TZVP. b. Posiciones de adsorción.



da a la interacción directa del H_2 con los átomos de Cu(II). Por otra parte, a partir de cálculos DFT (PBE) Fischer et al. [134] reportaron una energía de interacción de -5,8 kJ/mol empleando un cluster del *paddle-wheel*, mientras Yang et al. [71] empleando un modelo periódico del MOF-505, material con UEIs iguales, obtuvieron una energía de interacción de -13,4 kJ/mol para una molécula adsorbida sobre el átomo de Cu(II).

Como se mencionó en el Capítulo 2, las energías de interacción obtenidas a partir de cálculos DFT empleando funcionales GGA tienden a ser subestimadas. Evidencia de ello es el valor reportado por Fischer et al. (-5,8 kJ/mol) en comparación con el valor experimental. En el caso de la energía de interacción obtenida con el sistema periódico (-13,4 kJ/mol), el aumento en la energía de interacción se argumenta en los efectos del entorno, los cuales contribuyen a la interacción. Independientemente de la naturaleza de las energías de adsorción mencionadas (experimental o teórica), resulta claro que la interacción $H_2 \cdots Cu$ es significativamente mayor a la representada con el campo de fuerza UFF y por consiguiente se requiere del ajuste de los parámetros para su correcta simulación.

Debido al papel que juegan las fuerzas de dispersión en la fisisorción de H_2 y a la falencia de los funcionales DFT para su correcta cuantificación, la selección de un funcional para el cálculo preciso de este tipo de interacciones es crítica. Por lo anterior y en vista de la buena representación de las interacciones no enlazantes presentes en otros complejos de van der Waals [150], se seleccionó el funcional SSB-D para el cálculo de las energías de adsorción de H_2 sobre un cluster de la UEI del HKUST-1 (ver Figura 5.2.1) al nivel de teoría SSB-D/def2-TZVP.

Como primer paso, la geometría del cluster fue optimizada con el método B3LYP/def2-TZVP y multiplicidad singlete, empleando un modelo con simetría C_{4h} . La geometría final obtenida conservó la simetría puntual (no restringida durante la simulación) y los parámetros estructurales (distancias y ángulos de enlace) fueron similares a los observados en las estructuras cristalinas reportadas para diferentes MOFs con PW UEIs. Posteriormente, moléculas de H_2 fueron ubicadas en posi-

Tabla 5.3.: Energías de adsorción total (E_{ads} , kJ/mol) corregida ($E_{ads-B SSE}$) y promedio ($E_{ads-B SSE}/n$) calculadas con el método SSB-D/def2-TZVP, para n moléculas de H_2 en diferentes posiciones de la UEI Cu-*paddle-wheel* presentadas en la Figura 5.2.1. Distancias de interacción (Å).

n (posición)	1 (P1)	1 (P2)	2 (P1 + P2)	5 (P1 + P2)
E_{ads}	-11,3	-4,5	-15,2	-27,1
$E_{ads-B SSE}$	-10,8	-4,6	-14,6	-25,8
$E_{ads-B SSE}/n$	-10,8	-4,6	-7,3	-5,2
$H_2 \cdots Cu$	2,6	3,9	2,6/3,9	2,6/3,9
$H_2 \cdots O$	3,2	3,2	3,2	3,2

ciones próximas al centro metálico y sus coordenadas fueron optimizadas al nivel de teoría SSB-D/def2-TZVP. Las posiciones y las energías de adsorción obtenidas (con corrección del error de superposición de bases) se presentan en la Figura 5.2.1 y en la Tabla 5.3.

En la Figura 5.2.1b se pueden apreciar dos posiciones de adsorción alrededor de cada átomo de Cu(II) de la UEI. La primera posición, identificada como P1, corresponde al centro de adsorción más fuerte localizado sobre los átomos de Cu(II) a una distancia de 2,6 Å y con una E_{ads} de -10,8 kJ/mol. Esta fuerte interacción es promovida por una pequeña interacción orbital entre el orbital σ_{H-H} y los orbitales desocupados d_{z^2} y s del átomo de Cu(II), como se presenta en la Figura 5.2.1a. Esta interacción ha sido descrita con más detalle por Kim et al. [183].

La segunda posición de adsorción, P2, está localizada entre los grupos carboxilato sobre el plano definido por los átomos CuO_4 a 3,9 Å del átomo de Cu(II) (ver Figura 5.2.1b). La energía de adsorción calculada para este sitio fue -4,6 kJ/mol, un valor significativamente más bajo que el obtenido para la posición más fuerte.

A partir del resultado obtenido con 2 moléculas adsorbidas simultáneamente en las posiciones P1 y P2 ($n = 2$, Tabla 5.3), se observa un ligero efecto en las energías de adsorción (Energía de repulsión = 0,8 kJ/mol) aunque las distancias de interacción no presentan variación alguna. Estos resultados y la topología de la UEI sugieren que al menos 5 moléculas de H_2 por átomo metálico podrían ser adsorbidas simultáneamente. De acuerdo al resultado obtenido con esta carga ($n = 5$, Tabla 5.3), no se observa un efecto significativo de la repulsión entre las moléculas adsorbidas (3,4 kJ/mol), lo cual confirma que la saturación del centro de adsorción se alcanza cuando las 5 posiciones de adsorción por cada átomo de Cu(II) son ocupadas simultáneamente, como se presenta en la Figura 5.2.1.

Adicionalmente, la energía de adsorción promedio calculada para el sistema con 5 moléculas adsorbidas presenta valores (-5,2 kJ/mol) que están en el rango de los calores de adsorción reportados experimentalmente para algunos MOFs con esta UEI, tales como el NOTT-112, NOTT-2, SNU-5, PCN-10, entre otros (ver Tabla 5.1).

5. Efectos de confinamiento en la adsorción de hidrógeno en MOFs.

5.2.1.2. HKUST-1

Diferentes estudios de dispersión de neutrones [76, 101, 104, 100] y estudios teóricos [134] indican que el centro de adsorción de H_2 más fuerte en este material se encuentra sobre los átomos de Cu(II) de la UEI. Sin embargo, empleando los parámetros derivados del campo de fuerza UFF para la interacción $H_2 \cdots Cu(II)$, el mapa de ocupación obtenido para valores de $O^{(x,y,z)} > 90\%$, indica la presencia de moléculas de adsorbato únicamente en las cavidades más pequeñas de la estructura. Adicionalmente, en el mapa obtenido para valores menores de $O^{(x,y,z)}$ (30%), se observan otras posiciones de adsorción más débiles en regiones intermedias de los grupos carboxilato.

Claramente, la ausencia de las posiciones de adsorción, identificadas como las más fuertes en este material, se argumenta en la baja energía de interacción del adsorbato con los centros metálicos obtenida con los parámetros del campo de fuerza UFF. Por lo cual, se definió un nuevo potencial de interacción tomando como referencia los resultados obtenidos en los cálculos DFT expuestos en el apartado anterior y la información experimental (distancias de interacción y los estudios de difracción de neutrones).

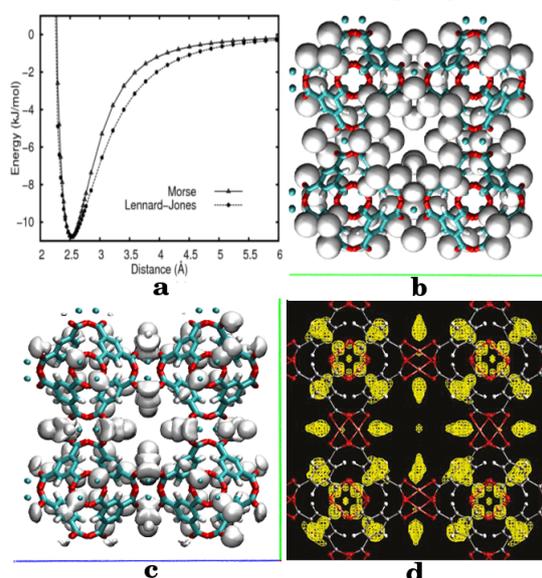
Como ensayo preliminar, se emplearon diferentes valores para el parámetro “ ε ” de la ecuación 5.1.1 para evaluar el efecto de la interacción $Cu \cdots H_2$ en los mapas de ocupación calculados a través de la metodología propuesta. Estos resultados fueron comparados con los obtenidos empleando la función de Morse (ecuación 5.1.2) ajustada a partir de los cálculos realizados con el método SSB-D/def2-TZVP mencionados.

Como resultado se obtuvo que las posiciones de adsorción sobre los átomos de Cu(II), donde se presentan las interacciones de adsorción más fuertes de acuerdo a estudios experimentales [100] y teóricos [134], son ocupadas cuando el mínimo de energía del potencial de interacción es inferior a -3,0 kJ/mol. Por otra parte, las posiciones de adsorción observadas en los mapas de ocupación calculados empleando el nuevo conjunto de parámetros (Figura 5.2.2b y c), con un mínimo de energía de -10,8 kJ/mol (los perfiles de energía se presentan en la Figura 5.2.2a), presentan una excelente correspondencia con los resultados experimentales (Figura 5.2.2d). Sin embargo, aparte del mínimo de energía, se observó también que la curvatura del potencial juega un papel clave en la definición de las posiciones de adsorción.

A partir de la comparación de los mapas de ocupación presentados en la Figura 5.2.2, b y c (con el potencial de L-J y Morse respectivamente), se observa que el uso de la función de Morse proporciona una imagen más precisa de los centros de adsorción, muy próxima a la reportada a partir de difracción de neutrones (Figura 5.2.2d). Por consiguiente, este conjunto de parámetros definidos para la función de Morse (ver Tabla 5.2) fueron empleados en la valoración de la adsorción de H_2 en diferentes MOFs con UEIs de tipo *paddle-wheel* como se describirá en la siguiente sección.

Por otra parte, como se menciona en capítulos anteriores, el rol del momento cuadrupolar del H_2 es un efecto importante a tener en cuenta en la caracteriza-

Figura 5.2.2.: a. Perfiles de energía de interacción de $H_2 \cdots Cu$ con las funciones de L-J y Morse con un mínimo de energía de -10,8 kJ/mol. b. Mapa de ocupancia ($O^{(x,y,z)}=60\%$) obtenido con la función de L-J. c. Mapa de ocupancia ($O^{(x,y,z)}=60\%$) obtenido con la función de Morse. d. Reporte experimental de la adsorción de D_2 en el HKUST-1 obtenido a través de difracción de neutrones [100].



ción detallada de los centros de adsorción a través de simulaciones atomísticas. Sin embargo, dado que los parámetros del potencial de Morse empleados para la simulación de la interacción $H_2 \cdots Cu$ fueron derivados a partir de una superficie de energía potencial calculada por métodos cuánticos, las contribuciones electrostáticas están en su mayoría implícitas en el potencial.

Una estimación aproximada de la fortaleza de la interacción electrostática en el centro de adsorción de mayor fortaleza (P1), empleando las cargas parciales ajustadas al potencial electrostático obtenido en los cálculos DFT, dió como resultado un valor de 0,20 kJ/mol. Este valor indica que la energía electrostática contribuye repulsivamente a la interacción total en esta posición. Adicionalmente, debido a la poca fortaleza de esta contribución, se ha asumido que cualquier fluctuación del momento cuadrupolar o de la polarización de la molécula de H_2 no tiene un papel significativo en las simulaciones, las cuales han sido realizadas con bajas concentraciones de moléculas de adsorbato.

Con el objetivo de evaluar la metodología planteada en otras estructuras con topologías particulares, se realizaron simulaciones para el MOF-5 y el MOF-74, empleando los parámetros de DREIDING para el Zn, indicados en la Tabla 5.2. Los mapas de ocupancia obtenidos se compararon con los reportes de dispersión

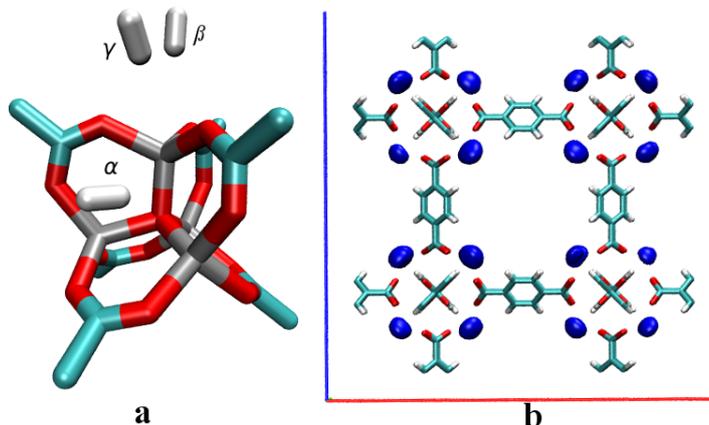
5. Efectos de confinamiento en la adsorción de hidrógeno en MOFs.

de neutrones reportados para estos materiales (ver Figura 5.2.4). De manera general y de manera previa a la descripción detallada de los resultados obtenidos para otros materiales, es posible afirmar que a pesar de la simplicidad del potencial de interacción, los mapas de ocupación calculados presentan una excelente correlación con los resultados experimentales reportados para estos MOFs y por lo tanto ofrecen una aproximación cualitativa de la distribución de las regiones de adsorción dentro de la estructura (ver Figura 5.2.4).

5.2.1.3. MOF-5

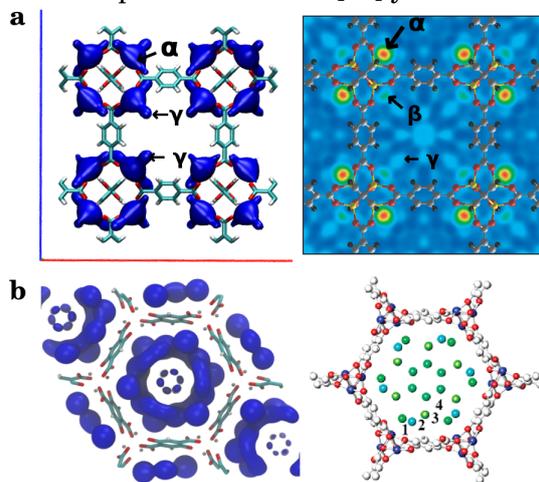
Como se mencionó en el capítulo 3, el MOF-5 presenta tres posiciones de adsorción identificadas como α , β y γ , las cuales corresponden a los centros más fuertes de la superficie del material y se encuentran al rededor del la UEI $Zn_4O(RCOO)_6$ (ver Figura 5.2.3a). A partir del análisis de los mapas de ocupación calculados para este material (Figura 5.2.3b), es posible observar que las zonas con ocupaciones mayores al 90 % están estrechamente relacionadas con los centros de adsorción α , los cuales también se indican en la figura 5.2.4a.

Figura 5.2.3.: a. Posiciones de adsorción observadas al rededor de la UEI del MOF-5. b. Centros de adsorción más fuertes con ocupaciones $O^{(x,y,z)} > 90\%$.



Por otro lado, las regiones con ocupaciones menores ($60\% > O^{(x,y,z)} > 30\%$), corresponden a la superposición de las posiciones β y γ . Esta última particularmente aparece como una extensión de los centros de adsorción α y sobre las zonas ubicadas entre los grupos carboxilato (ver Figuras 5.2.4a y 5.2.3a). A menores valores de ocupación, los mapas de ocupación 3D indican la adsorción sobre los anillos del ligando.

Figura 5.2.4.: Mapas de ocupación ($O^{(x,y,z)} > 30\%$, izquierda) y posiciones de adsorción (derecha) reportadas a partir de experimentos de dispersión de neutrones para el a. MOF-5 [75] y b. MOF-74 [103].



5.2.1.4. MOF-74

Otro material con topología interesante, ampliamente estudiado experimentalmente, es el MOF-74. Este material presenta poros cilíndricos con átomos de Zn expuestos en la superficie como resultado de la evacuación del solvente. Particularmente, una serie de MOFs isoestructurales al MOF-74 han sido reportados, como CPO-27 [80] con Ni, Co y Mg [88], y evaluado para la adsorción de hidrógeno. Como resultado, se observa que si bien el escaso volumen de poro limita la adsorción hasta los objetivos establecidos, la topología de la red y los centros metálicos expuestos en la superficie inducen interacciones particularmente fuertes con energías de adsorción de hasta -13 kJ/mol para el caso del CPO-27-Ni [88]. Estos valores de energías de adsorción se encuentran en el rango máximo alcanzado hasta el momento para la adsorción de H_2 en MOFs.

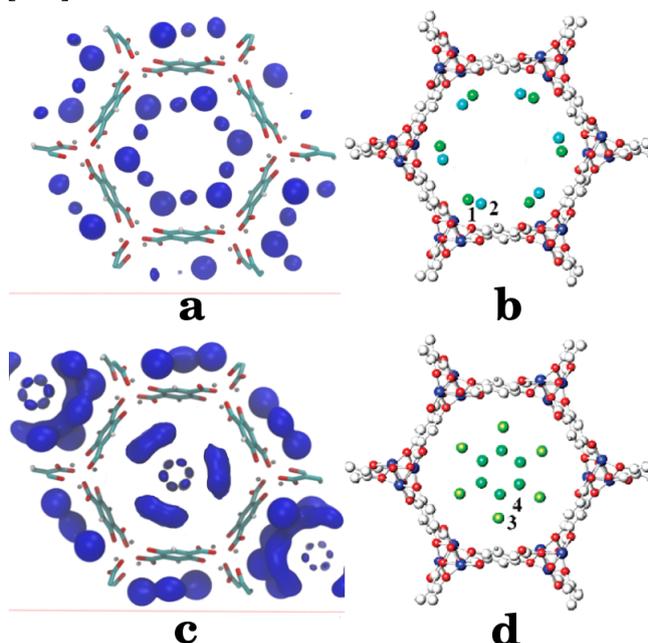
El mapa de ocupación obtenido para este MOF (Figura 5.2.5a) con ocupaciones $O^{(x,y,z)} > 60\%$, presenta seis posiciones de adsorción bien definidas, las cuales corresponden a la adsorción en sitios próximos a los átomos expuestos de Zn(II). Estos sitios de adsorción están ligeramente desplazados respecto a las posiciones marcadas como '1' en la superposición de mapas de diferencias de Fourier obtenidos por técnicas de dispersión de neutrones (Figura 5.2.5b [103]). Mientras el reporte experimental indica que la posición '1' está localizada exactamente sobre los átomos de Zn(II), a partir del mapa de ocupación calculado se observa que esta posición correspondería a adsorciones entre dos átomos metálicos próximos.

Un centro de adsorción adicional, identificado como '2' en el reporte experimental (Figura 5.2.5b), se observa en regiones en donde la molécula es atraída tanto

5. Efectos de confinamiento en la adsorción de hidrógeno en MOFs.

por un átomo de Zn(II) y los anillos de los ligandos cercanos. Es importante resaltar que los centros de adsorción '1' y '2' localizados con los mapas de ocupación indican que estos centros tienen probabilidades similares de ser ocupados.

Figura 5.2.5.: Mapas de ocupación calculados para el MOF-74 con ocupaciones a. $O^{(x,y,z)} > 60\%$ y c. $O^{(x,y,z)} > 30\%$ (regiones con ocupaciones mayores a 60% fueron eliminadas). b y c. Reporte experimental obtenido a través de dispersión inelástica de neutrones (INS) para el MOF-74 [103].



Por otro lado, a valores menores de ocupación ($\sim 30\%$, Figura 5.2.5c) se observan posiciones adicionales de adsorción, las cuales corresponden a adsorción multi-capa y corresponden a las posiciones identificadas como '3' y '4' en el estudio experimental (Figura 5.2.5d [103]). En el mapa de ocupación, las posiciones '4' corresponden a las seis posiciones de adsorción centrales, las cuales definen una segunda capa de moléculas de H_2 . Este resultado, estrechamente relacionado con las interacciones intermoleculares entre moléculas de adsorbato, indica que el campo de fuerza empleado permite representar de forma adecuada estas interacciones, las cuales resultan claves en la identificación de las posiciones de adsorción en regiones confinadas de los microporos.

Tabla 5.4.: Propiedades físicas calculadas para el grupo de MOFs seleccionados. Densidad (ρ_{MOF} , g/m³), superficie accesible (Sup. acc., m²/g), Volumen libre (Vol. libre, %), volumen de poro (Vol. Poro, cm³/g), LCD y PLD (Å) y densidad de átomos metálicos (m , At. M./Å³).

	ρ_{MOF}^a	Sup. acc. ^b	Vol. libre ^a	Vol. Poro ^c	LCD ^d	PLD ^d	m
PCN-12	0,76	2545	70	0,92	14	9,0	0,002
H-KUST-1	0,88	2100	69	0,79	13,2	6,6	0,0026
MOF-505	0,93	2204	66	0,71	10	4,8	0,0025
NOTT-103	0,64	3142	73	1,14	13,1	6,3	0,0013
NOTT-112	0,5	4554	77	1,54	19,3	7,9	0,0009
MOF-5	0,59	3565	77	1,3	15,1	7,9	0,0019
MOF-177	0,43	4758	89	2,08	11,2	9,9	0,0009

^a calculado con PLATON [184], ^b calculado con el método geométrico reportado por Düren et al. [119], ^c calculado a partir del volumen libre y la densidad cristalográfica, ^d Diámetro de cavidad más grande, LCD, y diámetro de poro limitante, PLD, calculado con el algoritmo reportado por Haldoupis et al. [99].

5.2.2. Adsorción de H_2 en microporos

En el anterior capítulo, partiendo de la evidencia de que al rededor de los centros metálicos se encuentran los centros de adsorción más fuertes de la superficie, se estimaron las capacidades máximas de adsorción de un grupo de MOFs a partir del número máximo de moléculas adsorbibles por átomo metálico. Sin embargo, esta aproximación claramente desprecia efectos adicionales de la estructura que promueven la adsorción, tales como los efectos de confinamiento.

Desde el punto de vista computacional, la valoración de estos efectos a nivel cuántico resulta compleja debido a la necesidad de modelos del sistema de gran tamaño o, en el mejor de los casos, de un sistema periódico del material. Sin embargo, el uso de modelos grandes impiden el uso de métodos cuánticos como el MP2 para la valoración de las interacciones débiles de forma precisa y el tratamiento de sistemas periódicos solo es posible empleando métodos DFT, con los cuales, como se comentó en el capítulo dos, no se representan correctamente las interacciones dispersivas.

Por lo anterior, para la evaluación de los efectos de confinamiento en la adsorción de H_2 se realizaron simulaciones de dinámica molecular y cálculos puntuales de energías, empleando modelos periódicos de los materiales citados en la Tabla 5.4 y los parámetros del campo de fuerza mencionado anteriormente y empleado con éxito para la obtención de los mapas de ocupación del HKUST-1, MOF-5 y MOF-74. Por otra parte, para el análisis de los resultados obtenidos de las simulaciones de MD, se calcularon un conjunto de propiedades físicas de los materiales empleando la información experimental cristalográfica reportada para cada material y métodos de cálculo geométrico implementados en los códigos citados en la Tabla 5.4.

Adicionalmente, datos estructurales como el diámetro de poro limitante (PLD,

5. Efectos de confinamiento en la adsorción de hidrógeno en MOFs.

de sus siglas en inglés) y el tamaño máximo de cavidad (LCD, de sus siglas en inglés) fueron calculados empleando el método reportado por Haldoupis et al. [99]. Los valores de LCD hacen referencia al tamaño de la cavidad más grande presente en una estructura y los valores de PLD indican los diámetros de las ventanas más estrechas que conectan las cavidades del material. Debido a que los efectos de confinamiento ocurren en las cavidades más pequeñas del material o en regiones en las que la separación de las paredes del material es próxima al diámetro del adsorbato, el diámetro (D) de cavidades de interés particular se ha determinado empleando un método geométrico implementado en el código 'poresize' escrito por los autores.

Es importante resaltar que las primeras cinco estructuras de la Tabla 5.4 corresponden a MOFs con UEIs del tipo *paddle-wheel* compuestas por dos átomos de Cu(II). Los dos últimos MOFs citados en esta tabla presentan una misma UEI con fórmula $Zn_4O(RCOO)_6$, para las cuales se han reportado altas capacidades de adsorción a altas presiones (>40 bar) y bajas temperaturas (77 K), pero presentan muy bajas capacidades de adsorción a 1 bar de presión.

Respecto a la topología de la red, cada uno de los materiales con UEIs *paddle-wheel* presenta cavidades de diferentes tamaños, lo cual se puede observar a partir de los valores de LCD, PLD y D (Tabla 5.4 y Figura 5.2.6). Sin embargo, es importante mencionar que mientras el NOTT-103, MOF-5 y el MOF-177¹ presentan una distribución de cavidades más homogéneas, cuyos diámetros (D) concuerdan con los valores de LCD calculados, los MOFs PCN-12, HKUST-1, MOF-505 y NOTT-112 tienen una distribución de diámetros de poro mayor y por lo tanto presentan cavidades con diámetros más pequeños (D) que los valores de LCD.

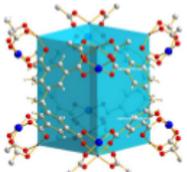
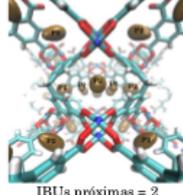
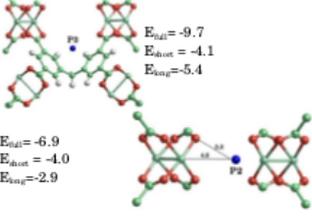
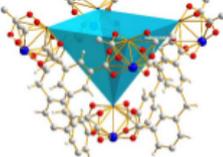
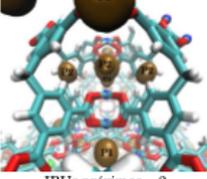
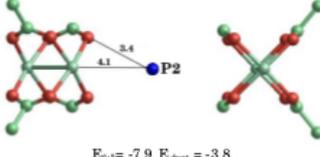
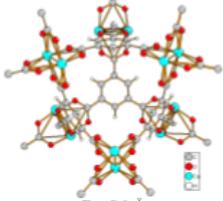
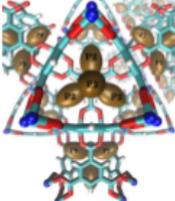
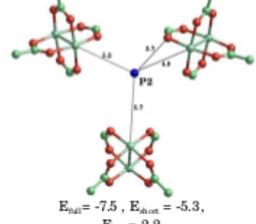
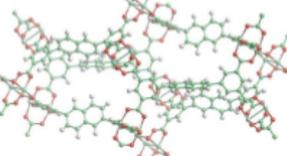
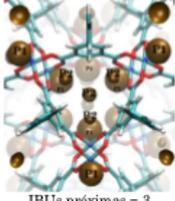
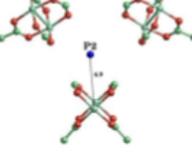
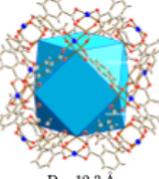
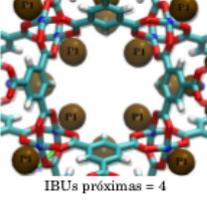
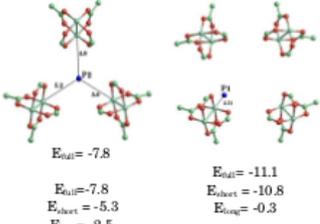
Cabe resaltar también que los materiales PCN-12, HKUST-1, MOF-505 y NOTT-112 presentan cavidades cuboctaédricas, en las cuales los ejes definidos por la alineación de los átomos Cu-Cu de cada UEI están orientados hacia el centro de la cavidad (ver Figura 5.2.6, tipo de cavidad IV). De acuerdo a los reportes experimentales [82], esta orientación y distribución particular de las UEIs es responsable de las altas adsorciones de H_2 obtenidas con estos materiales a bajas presiones.

Por otra parte, a partir de un análisis de la densidad del material y la densidad de átomos metálicos (At. M./Å³), se observa que las cargas de H_2 más altas (% en peso, Tabla 5.5) son obtenidas para MOFs (PCN-12, HKUST-1, MOF-505) con los valores más altos de estas dos variables (0,76-0,93 g/cm³ y 0,0020-0,0026 At. M./Å³ respectivamente, Tabla 5.4). Este aspecto resalta el efecto de la densidad de los átomos metálicos en las altas capacidades de adsorción de H_2 y también explica las limitaciones presentes con materiales de bajas densidades (como el NOTT-103, NOTT-112, MOF-5 y el MOF-177). Sin embargo, no es posible realizar una correlación más detallada empleando estos argumentos, aunque a partir de relaciones simples de estas propiedades es posible obtener una idea de las ten-

¹Para el caso del MOF-177, los valores de D y LCD son iguales. Para el MOF-5 una cavidad más pequeña es observada, la cual corresponde a la cavidad en la que los átomos de H de los ligandos apuntan hacia el centro de la cavidad. Cabe mencionar que esta diferenciación es producto de la valoración de los modelos rígidos de las estructuras.

5.2. Resultados y Discusión

Figura 5.2.6.: Cavidades, diámetros de poro (D) y mapas de ocupación para valores de $O^{(x,y,z)} > 90\%$. Energías de interacción en los centros de confinamiento localizados dentro de las cavidades (E_{full}), contribuciones de corto (E_{short}) y largo (E_{long}) alcance calculadas con el campo de fuerza descrito en la Tabla 5.2.

Tipo de cavidad	Cavidad y diámetro de poro (D)	Mapa de ocupación (Occ >90%)	Energías de interacción (kJ/mol) de 1 H ₂ en regiones confinadas (P2 o P3)
I	 D = 8.5 Å Presente en MOF = PCN-12	 IBUs próximas = 2 (centros P1 fueron removidos por claridad)	 $E_{full} = -9.7$ $E_{short} = -4.1$ $E_{long} = -5.4$ $E_{full} = -6.9$ $E_{short} = -4.0$ $E_{long} = -2.9$
II	 D = 6.3 Å Presente en MOF = PCN-12	 IBUs próximas = 2	 $E_{full} = -7.9$, $E_{short} = -3.8$, $E_{long} = -4.1$
III	 D = 5.3 Å Presente en MOF = HKUST-1	 IBUs próximas = 3 (P1 centres were removed for clarity)	 $E_{full} = -7.5$, $E_{short} = -5.3$, $E_{long} = -2.2$
IV	 D = 13.1 Å Presente en MOF NOTT-103	 IBUs próximas = 3	 $E_{full} = -8.3$, $E_{short} = -4.0$, $E_{long} = -4.3$
V	 D = 12.3 Å Presente en MOFs = PCN-12, HKUST-1, MOF-505, NOTT-112.	 IBUs próximas = 4	 $E_{full} = -7.8$ $E_{full} = -7.8$ $E_{short} = -5.3$ $E_{long} = -2.5$ $E_{full} = -11.1$ $E_{short} = -10.8$ $E_{long} = -0.3$

5. Efectos de confinamiento en la adsorción de hidrógeno en MOFs.

Tabla 5.5.: Capacidades gravimétricas de adsorción de H_2 y propiedades físicas experimentales reportadas para los MOFs seleccionados para el estudio. Densidad (g/L), Area superficial (m^2/g) y volumen de poro (cm^3/g).

	% en peso	ρ_{H_2}	Area superf.	Vol. poro
PCN-12 [63]	3,05	24	2425	0,94
H-KUST-1 [185]	2,8	25,3	1482	0,83
MOF-505 [91]	2,59	24,7	1830	0,63
NOTT-103 [86]	2,56	16,9	2929	1,14
NOTT-112 [62]	2,3	11,8	3800	1,62
MOF-5 [174]	1,32	7,9	3800 [68]	1,36
MOF-177 [174]	1,25	5,4	4526	2,65 [175]

dencias de la adsorción a bajas presiones y de la presencia de efectos adicionales a las interacciones con los centros metálicos que promueven la adsorción.

En este sentido, de acuerdo a lo presentado en el capítulo anterior, las capacidades de adsorción gravimétricas de los MOFs pueden ser relacionadas con la densidad de los centros de adsorción más fuertes, m , y la densidad del material, ρ_{MOF} , empleando la expresión:

$$\%peso = \frac{m \times n}{m \times n \frac{\rho_{MOF}}{3,343}} \quad (5.2.1)$$

Esta expresión relaciona las capacidades de adsorción gravimétricas (% en peso), la densidad del material ρ_{MOF} , la densidad de átomos metálicos, m , y el número de moléculas adsorbidas por átomo metálico, n . Sin embargo, los efectos de confinamiento no han sido tenidos en cuenta en la expresión. Por otra parte, de acuerdo a la ecuación anterior, y considerando que normalmente que $\frac{\rho_{MOF}}{3,343} \gg m \times n$ y que n debe ser igual para todos los MOFs con UEIs similares, en nuestro caso de tipo *paddle-wheel*, las capacidades de adsorción gravimétricas deben ser proporcionales al valor de m/ρ_{MOF} . Esta relación se observa claramente en la Tabla 5.6, donde se presentan las capacidades gravimétricas y los valores de m/ρ_{MOF} para cada material.

Considerando que el PCN-12 y el MOF-505 presentan valores similares de m/ρ_{MOF} (Tabla 5.6), estos deberían tener capacidades gravimétricas similares -de acuerdo a la ecuación 5.2.1-, sin embargo, de manera contraria, el PCN-12 tiene una capacidad de adsorción mayor (3,05 % en peso) que el MOF-505 (2,59 % en peso). Esta diferencia sugiere claramente que en el PCN-12 hay efectos adicionales que juegan un papel importante en la adsorción a bajas presiones y que no están contemplados en la formulación de la ecuación 5.2.1.

De manera similar, comparando los valores reportados en la Tabla 5.6 para el MOF-505 y el NOTT-103, se observa que a pesar de que el NOTT-103 presenta un valor mucho más bajo de m/ρ_{MOF} (0,002) que el MOF-505 (0,0027), los dos materiales presentan capacidades de adsorción similares,. Esto da indicios de que,

Tabla 5.6.: Relación entre las capacidades de adsorción gravimétricas (% en peso, a 1 bar y 77 K) y el factor m/ρ_{MOF} .

MOF	% en peso	m/ρ_{MOF}
PCN-12	3,05	0,0026
HKUST-1	2,8	0,003
MOF-505	2,59	0,0027
NOTT-103	2,56	0,002
NOTT-112	2,3	0,0018
MOF-5	1,32	0,0032
MOF-177	1,25	0,0021

al igual que en el PCN-12, hay efectos adicionales en la estructura que promueven la adsorción de H_2 en el NOTT-103. Por lo anterior, las diferencias en las cargas de adsorción deben estar relacionadas con diferencias en las topologías de las estructuras, las cuales inducen la formación de regiones de adsorción adicionales que surgen como resultado del confinamiento en los poros más pequeños de estos materiales, como se describirá a continuación.

5.2.2.1. Efectos de confinamiento.

Teniendo en cuenta los resultados satisfactorios obtenidos con el campo de fuerza empleado para la localización de las posiciones de adsorción del HKUST-1, se espera que los mapas de ocupación calculados para otros materiales, empleando esta metodología, permitan identificar tanto las posiciones de adsorción debidas a la interacción con las UEIs, como las regiones en las que la adsorción ocurre debido a los efectos de confinamiento. Con este objetivo, se determinó que en los mapas de ocupación con $O^{(x,y,z)} > 90\%$ se observa la presencia de moléculas adsorbidas solamente sobre los centros más fuertes de la superficie, los cuales son los principales responsables de la adsorción a bajas presiones.

Como se describió en la sección anterior, las posiciones de adsorción alrededor de la UEI se identificaron a partir de cálculos DFT (Figura 5.2.1). Como se mencionó, el centro de adsorción más fuerte (-10,8 kJ/mol, Tabla 5.3) está localizado sobre los átomos de Cu(II) (posición P1 en Figura 5.2.1). Adicionalmente, se determinó que cuatro moléculas de H_2 pueden ser adsorbidas simultáneamente entre los grupos carboxilato, en posiciones donde la interacción es más débil (posiciones P2 en Figura 5.2.1, -4,6 kJ/mol). Claramente, La adsorción en estos centros no responde a efectos de confinamiento, pero la fortaleza de las interacciones puede ser incrementada por estos, lo cual se hace evidente con el incremento de las energías de adsorción.

Por otra parte, cuando los efectos de confinamiento están presentes, nuevos centros de adsorción, denominados en este estudio 'P3', pueden aparecer en regiones diferentes a las mencionadas previamente. La presencia de estos nuevos centros, con influencia significativa en la adsorción a bajas presiones, debería ser evidente

5. Efectos de confinamiento en la adsorción de hidrógeno en MOFs.

en los mapas de ocupación con $O^{(x,y,z)} > 90\%$.

Partiendo de estas ideas, se calcularon y analizaron los mapas de ocupación para los materiales citados en la Tabla 5.4. En la Figura 5.2.6 se presentan las cavidades relevantes (columna 2) en las cuales se evaluaron los efectos de confinamiento (con excepción de la cavidad V como se expondrá a continuación).

Con el objetivo de estimar el efecto de el confinamiento en las energías de adsorción, se calcularon de forma aproximada las contribuciones de corto y largo alcance (E_{short} y E_{long}) a las energías de adsorción en los centros de adsorción P1, P2 y P3 (Figura 5.2.6, columna 4). Estas contribuciones se calcularon de la siguiente manera: empleando la configuración de cada molécula de H_2 en el centro de adsorción localizado, se realizaron dos cálculos de la energía puntual -con los parámetros del campo de fuerza empleando en las simulaciones de MD-, uno solamente con los átomos de las UEIs adyacentes al centro de adsorción (contribución de corto alcance, E_{short}) y otro con la estructura de la cavidad completa (E_{full}). Con esta energía obtenida para la cavidad, E_{full} y luego de restar las contribuciones de corto alcance, se estimaron las contribuciones de largo alcance ($E_{long} = E_{full} - E_{short}$). A continuación se describen los resultados obtenidos para cada tipo de cavidad.

El mapa de ocupación de la cavidad tipo I (diámetro $D=8,5 \text{ \AA}$, Figura 5.2.6), con dos UEIs adyacentes, presenta centros de adsorción P2 (discutidos a continuación) y P3 (los centros de adsorción P1 fueron removidos por claridad). En esta cavidad, los centros de adsorción P3 surgen debido a la interacción directa del adsorbato con los dos anillos de benceno de cada ligando orgánico (5,5-metilen diisofalato, con simetría C_{2v}) al interior de la cavidad. En esta posición (P3), la fuerte interacción de la molécula de H_2 con los átomos de la cavidad ($E_{full} = -9,7 \text{ kJ/mol}$) indica que los efectos de confinamiento no necesariamente inducen interacciones de adsorción débiles. Por otra parte, en este nuevo centro de adsorción se observó que la contribución de la UEI más próxima ($E_{short} = -4,1 \text{ kJ/mol}$) corresponde a menos de la mitad del total de la interacción, lo cual resalta el papel del efecto de confinamiento ($E_{long} = -5,4 \text{ kJ/mol}$) en cavidades con diámetros pequeños.

Las cavidades I y II (Figura 5.2.6) presentan ventanas con dos UEIs adyacentes en diferentes orientaciones. Los mapas de ocupación obtenidos para estas cavidades presentan centros de adsorción en regiones intermedias de las UEIs, a $\sim 4,0 \text{ \AA}$ de los átomos de Cu(II). Estas posiciones (con $E_{long} = -4,0$ y $-3,8 \text{ kJ/mol}$, para las cavidades I y II respectivamente) están estrechamente relacionadas con las posiciones P2 obtenidas con los cálculos DFT, para las cuales se obtuvo energías de adsorción de $-4,6 \text{ kJ/mol}$, a $3,9 \text{ \AA}$ de los átomos de Cu(II). Por otra parte, las contribuciones de largo alcance en estas posiciones P2 ($E_{long} = -2,9$ y $-4,1 \text{ kJ/mol}$, para las cavidades I y II respectivamente) indican que los efectos de confinamiento contribuyen a la interacción en estas posiciones induciendo interacciones más fuertes ($-6,9$ y $-7,9 \text{ kJ/mol}$ en cada cavidad) que las obtenidas sobre la UEI aislada.

Las cavidades I y II, presentes solamente en el PCN-12, presentan diámetros de $8,5 \text{ \AA}$ y $6,3 \text{ \AA}$ respectivamente, por lo cual están dentro de las cavidades más pequeñas de las observadas en los materiales evaluados, con las ventanas más estrechas (con dos UEIs adyacentes). Los resultados expuestos respecto a la adsor-

ción en las cavidades sugieren que la mayor capacidad de adsorción de este MOF, comparada con la calculada empleando las propiedades físicas y la ecuación 5.2.1, puede estar argumentada en la presencia de estas cavidades pequeñas, donde la adsorción es claramente promovida por efectos de confinamiento. Estos efectos, inducen a la formación de centros de adsorción fuertes sobre los ligandos que en otras cavidades de mayor tamaño no serían ocupados por las moléculas de H_2 a bajas presiones.

La cavidad III (Figura 5.2.6) presente en el HKUST-1, corresponde a la cavidad con menor diámetro de poro ($D=5,3 \text{ \AA}$) y con ventanas que presentan tres UEIs adyacentes. En estas cavidades, los centros de adsorción (de tipo P2) presentan una alta contribución de las interacciones de corto alcance ($E_{short}=-5,3 \text{ kJ/mol}$), debido a la presencia y orientación relativa de las tres UEIs. A pesar del pequeño diámetro, por lo cual se esperarían efectos de confinamiento superiores, las contribuciones de largo alcance estimadas para este caso fueron pequeñas ($E_{long}=-2,2 \text{ kJ/mol}$). Esto se debe principalmente a la definición de las contribuciones de largo alcance como la diferencia de la energía de adsorción total, E_{full} , y la energía de interacción de corto alcance, E_{short} , la cual resulta ser de mayor importancia por la presencia de varias UEIs adyacentes. Este aspecto, hace que las energías de interacción en estas posiciones P2 sean también superiores ($E_{full}=-7.5 \text{ kJ/mol}$) a la reportada para la UEI aislada.

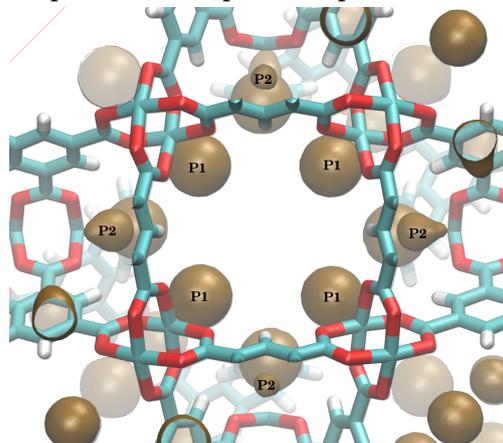
La cavidad tipo IV, presente en el NOTT-103, presenta de manera similar al HKUST-1 ventanas con tres UEIs adyacentes. Para esta cavidad, el mapa de ocupación presenta centros de adsorción fuertes de tipo P2 ($E_{full}=-8,3 \text{ kJ/mol}$) sobre estas ventanas, en donde las contribuciones de largo alcance a la interacción son considerablemente grandes ($-4,3 \text{ kJ/mol}$). Esta contribución surge como resultado de las irregularidades de la superficie interna de la cavidad en regiones próximas a las ventanas, generadas por la presencia de anillos aromáticos de los ligandos fuera del plano definido por los grupos carboxilato. En otras palabras, los efectos de confinamiento en esta cavidad surgen como efecto del diámetro de las ventanas y la topología de la superficie de la cavidad y no guardan relación con el tamaño de poro.

Las cavidades de tipo V, cavidades cuboctaédricas con diámetros aproximados a $12,3 \text{ \AA}$, presentan ventanas con 3 y 4 UEIs adyacentes. Particularmente, los mapas de ocupación calculados con $O^{(x,y,z)}>90\%$ no indican centros de adsorción adicionales a los de tipo P1 (indicados en la Figura 5.2.6, tipo de cavidad V) al interior de la cavidad. Por otro lado, la energía de interacción en estas posiciones ($E_{full}=-11.1 \text{ kJ/mol}$), calculada en el ambiente de la cavidad, está principalmente asociada a la interacción con los átomos de Cu(II) de la UEI ($E_{short}=-10,8 \text{ kJ/mol}$).

Adicionalmente, analizando los mapas de ocupación calculados para diferentes materiales con la cavidad V, (con valores de $O^{(x,y,z)}=80\%$) también se observaron centros de adsorción de tipo P2 en regiones intermedias de las ventanas más estrechas (con 3 UEIs adyacentes, Figura 5.2.7). Estas posiciones P2 corresponden a los mismos centros de adsorción identificados en la cavidad tipo III, lo cual explica la similitud de las energías de adsorción obtenidas en estos centros ($E_{full}=-7,8$ y $-7,5 \text{ kJ/mol}$ para la cavidad V y la III respectivamente). Como en el caso ante-

5. Efectos de confinamiento en la adsorción de hidrógeno en MOFs.

Figura 5.2.7.: Ampliación de las posiciones de adsorción identificadas en la cavidad V empleando el mapa de ocupación con $O^{(x,y,z)}=80\%$.



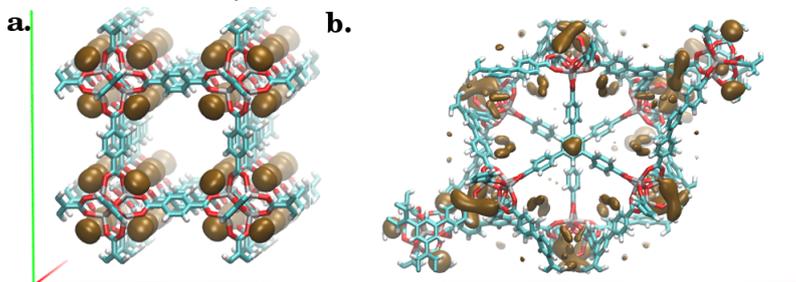
rior, los efectos de confinamiento presentes estas posiciones están principalmente asociados a la proximidad de las UEIs y no a las dimensiones de la cavidad.

Los resultados obtenidos en esta parte del estudio sugieren que las capacidades de adsorción observadas a bajas presiones, en los MOFs con UEIs de tipo *paddle-wheel* estudiados, son generadas inicialmente por la presencia de centros metálicos abiertos accesibles en la superficie. Sin embargo, las altas capacidades de adsorción observadas particularmente en los MOFs PCN-12, NOTT-103, NOTT-112 y HKUST-1, están relacionadas también con la presencia de cavidades con tamaños de poro pequeños ($D \leq 8.5 \text{ \AA}$) o ventanas estrechas (con tres UEIs adyacentes como máximo) como las presentadas en la Figura 5.2.6.

Para el caso del MOF-5 y el MOF-177, las cavidades más pequeñas tienen diámetros de 10,8 y 11,2 \AA respectivamente (ver Tabla 5.4). En el MOF-5, experimentos de adsorción precisos [174] indican que a bajas presiones y a 77 K, solo ~ 1 molécula de H_2 se adsorbe por átomo de Zn. Tomando este valor de n y sustituyendo los valores de las propiedades de este MOF en la ecuación 5.2.1, se obtiene como resultado una capacidad gravimétrica de adsorción de 1,07 % en peso, la cual es similar al valor experimental reportado (1,32 % en peso, Tabla 5.5). Como se mencionó anteriormente, debido a que la ecuación 5.2.1 no contempla las contribuciones de los efectos de confinamiento en las capacidades de adsorción, la correspondencia de los valores calculados con esta expresión y el reporte experimental sugiere que en el MOF-5 no se presentan efectos de confinamiento relevantes. Esta valoración preliminar también está en acuerdo con la conclusión previa respecto al diámetro máximo de las cavidades en las cuales este efecto tendría una alta incidencia en las capacidades finales de adsorción.

Con el objetivo de evaluar la presencia de efectos de confinamiento en el MOF-5 y en el MOF-177, se realizaron simulaciones de DM y se calcularon las contribu-

Figura 5.2.8.: Mapas de ocupación para valores de $O^{(x,y,z)} < 30\%$ calculados para el a. MOF-5 y el b. MOF-177.



ciones de largo y corto alcance a las energías de adsorción totales, empleando un campo de fuerza más preciso, parametrizado particularmente para materiales de la serie IRMOF [186]. Como resultado se obtuvo que para el MOF-5, los centros de adsorción más fuertes (α , ver Figura 5.2.3a) aparecen en los mapas de ocupación calculados con un valor de $O^{(x,y,z)}$ ($O^{(x,y,z)} < 30\%$, Figura 5.2.8) más bajo que el empleado para el caso de los MOFs con UEIs de tipo *paddle-wheel*. Lo cual, en parte se explica por la debilidad de la interacción con los átomos de Zn.

Este resultado indica que la adsorción -a 77 K y 1 bar- solo ocurre sobre las posiciones α ($E_{full} = -6,5$ kJ/mol), por lo cual solo cuatro moléculas de H_2 pueden ser adsorbidas al rededor de cada UEI (esto corresponde a un valor de $n=1$). De otro lado, en el rango de ocupación mencionado, los mapas de ocupación no revelaron posiciones de adsorción de tipo P2 o P3 para el MOF-5, lo que indica la ausencia de efectos de confinamiento y la escasa influencia de los átomos del entorno en la adsorción. Este resultado coincide con el valor de las interacciones de largo alcance calculado, $E_{long} = -0,6$ kJ/mol; valor más pequeño que el obtenido en los MOFs con UEIs de tipo *paddle-wheel* estudiados.

En el caso del MOF-177, el cual presenta la misma UEI que el MOF-5, la capacidad gravimétrica calculada empleando la ecuación 5.2.1 con $n=1$ (como en el caso del MOF-5) es 0,70% en peso. Este valor es menor que el valor reportado experimentalmente (1,25% en peso, Tabla 5.5), lo cual sugiere que en esta estructura hay efectos adicionales a las interacciones con los centros metálicos que promueven la adsorción a bajas presiones.

El análisis de los mapas de ocupación de moléculas de H_2 en el MOF-177 presentan la mismas posiciones de adsorción, P1, que las observadas para el MOF-5 y no se observaron posiciones de adsorción adicionales debido a confinamiento (posiciones P3). Sin embargo, en los mapas calculados (Figura 5.2.8), si se observó la ocupación de posiciones P2. Adicionalmente, se observó que las posiciones P1 (α) se obtienen con valores de $O^{(x,y,z)} > 30\%$, con una energía de interacción ($E_{full} = -6,5$ kJ/mol), similar a la calculada para las posiciones equivalentes en el MOF-5, pero con una contribución mayor de las interacciones de largo alcance ($E_{long} = -0,8$ kJ/mol). Estas interacciones pueden ser debidas a la distorsión de la geometría

5. Efectos de confinamiento en la adsorción de hidrógeno en MOFs.

del Zn_4O en el MOF-177.

Esta distorsión de la geometría de la UEI, promueve la adsorción en posiciones P2 (posiciones γ , ver Figura 5.2.3) con una energía de interacción de $E_{full} = -5,6$ kJ/mol. El hecho de que estas posiciones no se observen en los mapas con valores de ocupación $O^{(x,y,z)} > 30\%$ para el MOF-5, indica que las posiciones P2 deben tener una fuerza de adsorción más débil. En efecto, un mapa de ocupación calculado con valores de $O^{(x,y,z)} > 40\%$ para el MOF-5 presenta pocos sitios P2 con una fuerza de adsorción de $E_{full} = -4,9$ kJ/mol. Esta diferencia energética, a pesar de ser tan pequeña, puede generar un incremento en la adsorción de H_2 en el MOF-177 (a 77 K y 1 bar) hasta valores similares a los obtenidos para el MOF-5.

5.3. Conclusiones

El efecto de la topología de red en la adsorción de H_2 fue evaluado a través de la identificación de los centros de adsorción en diferentes MOFs, empleando mapas 3D de ocupación obtenidos a partir del análisis de las trayectorias moleculares calculadas con simulaciones de MD. La combinación entre los diferentes reportes experimentales de dispersión de neutrones, cálculos DFT y cálculos con campos de fuerza para el HKUST-1, fueron usados para obtener un conjunto de parámetros precisos para representar las interacciones $Cu(II) \cdot \cdot H_2$. Este nuevo conjunto de parámetros fue empleado para localizar las posiciones de adsorción de un conjunto de materiales con la UEI de tipo *paddle-wheel*, como el PCN-12, MOF-505, NOTT-103 y NOTT-112. La misma metodología fue aplicada para el MOF-5 y el MOF-74, para el cual las posiciones de adsorción identificadas, empleando el campo de fuerza DREIDING, estuvieron en gran acuerdo con los resultados experimentales reportados.

Para el presente estudio, los cálculos realizados se compararon con resultados experimentales a bajas presiones (1 bar), con el objetivo de analizar los efectos de la red cristalina en la adsorción. El análisis de los resultados obtenidos indicó que las grandes capacidades de adsorción de H_2 a bajas presiones observadas en MOFs como el PCN-12 y el NOTT-103 no pueden ser explicadas tomando solamente como referencia la adsorción sobre los átomos metálicos; para estos casos, los resultados sugieren la presencia de efectos de confinamiento que inducen la formación de nuevos centros de adsorción fuertes y que potencian la adsorción en centros que en regiones no confinadas presentarían interacciones con el adsorbato más débiles.

A partir de las simulaciones de MD, fueron identificados centros de adsorción fuertes, a distancias significativas de las UEIs *paddle-wheel*, en cavidades con diámetros $D=8,9$ Å, cavidad presente en el PCN-12. Un análisis de descomposición de energía permitió el cálculo de las contribuciones de corto y largo alcance a la interacción total. Particularmente, las contribuciones de largo alcance permitieron identificar en que posiciones la adsorción se debía principalmente a efectos de confinamiento. Por otra parte, también se observó que los efectos de confinamiento promueven la adsorción en posiciones próximas a las UEIs de tipo *paddle-wheel*

5.3. Conclusiones

en cavidades pequeñas o medianas debido a la presencia de ventanas estrechas (como en los MOFs PCN-12, NOTT-103, HKUST-1, MOF-505 y NOTT-112).

Finalmente, es claro que un material óptimo para el almacenamiento de H_2 requiere de una alta densidad de átomos metálicos accesibles. Sin embargo, las densidades de los materiales y los pequeños volúmenes de poro observados en materiales con un gran número de átomos metálicos (como el MOF-74 o CPO-27) imponen una seria limitante a la adsorción de cargas importantes de H_2 . Por lo cual, para potenciar la adsorción en el volumen libre de un MOF por medio de confinamiento se requiere de materiales con una distribución de poros homogénea y con diámetros inferiores a 8 Å.

6. General Conclusions

In this work, the hydrogen adsorption properties of MOFs have been evaluated employing several computational chemistry tools which range from simple geometrical algorithms, implemented to compute structural properties of crystalline microporous materials, to atomistic simulations and quantum chemistry calculations to evaluate properties which depend on the composition of the materials and the nature of the intermolecular interactions.

As a first step in the study, the adsorption positions of one H_2 molecule, on the surface of the MOF-5, were determined through quantum chemistry calculations. This was performed with two quantum chemistry methods: i. The semi-empirical method PM6 and ii. The post Hartree-Fock method MP2.

Additionally, for first time the effect of the loading on the adsorption energies was evaluated at quantum chemistry level. This evaluation was performed by the computation of the adsorption and the average adsorption energies for several molecules adsorbed on the strongest adsorption centres previously located on the MOF surface.

For MOF-5, two relatively strong adsorption positions were found close to the inorganic building unit (IBU). The adsorption energies for one H_2 molecule, adsorbed on the positions here identified as MO_3 and M_3 , reached values between -18.0 to -6.7 kJ/mol.

By comparing the computed adsorption energies with some values reported in the literature, obtained with different quantum chemistry methods, it was observed that PM6 overestimate significantly the interaction with the IBU. Particularly, the results obtained with PM6 are similar to the values reported from DFT calculations with a LDA functional (with values between -15.1 to -8.0 kJ/mol), which overestimates the weak interactions as well. In spite of this overestimation, the PM6 calculations provide a qualitative view of the strongest adsorption sites for H_2 . This was confirmed by comparing the final adsorption positions located with PM6 with the estimated with the more accurate method MP2.

However, in a real experiment not only one molecule is adsorbed. Hence, the evaluation of the lateral interactions is important as well to determine the final positions of the adsorbed molecules and the total uptake per adsorption centre. The results obtained from the evaluation of the adsorption of several molecules on the same centres indicate that as more molecules are adsorbed, the adsorption positions located for one molecule change as a result of the intermolecular repulsions. Furthermore, the final number of molecules adsorbed in the strongest centres depends on the topology of the IBUs and the accessibility.

It was observed that for MOF-5 the saturation of the IBUs is achieved with 16 H_2 molecules. The adsorption energies of additional molecules (> 16) on this

6. General Conclusions

regions reached values of adsorption energy > -2.1 kJ/mol per molecule, values which correspond to the adsorption energies on the organic linkers. Hence this molecules preferentially adsorb on the ligands.

The gravimetric and volumetric uptakes, estimated from the saturation of the strongest adsorption centres of MOF-5 with H_2 molecules, were 3.9 wt % and 25.2 g/l respectively. These values were close to the experimental estimations at low pressures and account for more than the 50 % of the uptake at high pressures (for instance 7.6 wt % and 42.1 g/l at pressures > 42 bar).

On the other hand, the effects of the interaction on the electronic structure were evaluated through a preliminary evaluation of the differences in the electron density computed before and after the adsorption. It was observed a small charge transfer from the H_2 molecules to the IBU. A deeper analysis of the difference of the electron density of the atoms of the IBU indicates that the oxygen atoms act as a charge acceptors and the Zn atoms lose a small amount of charge density. These results suggest a charge transfer, from the metal to the oxygen ligand promoted by the adsorption of the H_2 molecules. However, given the low accuracy of the methodology used for these analysis, this topic must be studied in depth with a high quality quantum chemistry methodology.

Given that the strongest adsorption sites for H_2 are located in positions near to the metal atoms of a MOF, as a second step, several IBUs -with different topologies and compositions- were evaluated with a similar methodology to the applied for the evaluation of the adsorption of H_2 in MOF-5. In this case MP2 and PM6 calculations were used to estimate the saturation uptake per centre and with these values the gravimetric and volumetric uptakes for several MOFs were estimated. The results were analyzed together with the physical properties of each material to identify trends and properties for a good adsorbent.

The average adsorption energies computed for all the materials evaluated in this step were between -0.96 to -2.42 kJ/mol. Clearly, these values are lower than the best values reported for some MOFs (~ 10.0 kJ/mol for paddle wheel containing materials). However, the variety of frameworks and chemical environments provide an idea of the appropriated conditions to improve these values.

For instance, the gravimetric uptake computed for the MIL-88A(Pd) (3.5 wt %) was close to the obtained with the MOF-5, employing a similar approach (3.9 wt %); but the volumetric uptake was two times (50.8 g/L) larger than the estimated for MOF-5 (25.1 g/L). Additionally, in spite of the MIL-88A(Pd) has the strongest adsorption centres than MOF-5, both MOFs presented the same loading per metal atom (4 H_2 molecules per metal atom). These results exemplify the key role of the densities (1.39 and 0.5 g/cm³ for MIL-88A(Pd) and MOF-5 respectively) and the densities of metal atoms (0.004 and 0.0019 metal atoms /Å³).

Given the strong affinity of palladium (oxide or metallic surface) to dissociate H_2 , it was expected that a Pd-containing IBU, with metal atoms in square planar stereochemistry, supplied an interesting chemical environment to promote the hydrogen adsorption. Instead of such strong interaction, it was observed a slight polarization of the H_2 molecules and a stronger interaction with the oxy-

gen atoms.

This result indicates that to obtain high adsorption energies it is not enough an exposed metal site, but also the appropriated electron density and orbital environment. Moreover, this result suggest one adsorption mechanism in which upon adsorption, the H_2 molecules reach a polarized state induced by the interaction with the metal centre. As a further step this state is stabilized by interactions with the ligand groups, particularly with the donor atoms.

The gravimetric and volumetric uptakes were estimated from this microscopic view of the H_2 loadings per metal atom and the density of metal atoms. With these estimations, and taking into account the density of the materials in the expressions commonly used for the calculation of the uptakes, some interesting values for these properties were defined as potential targets that a good candidate for H_2 storage must have to reach both the gravimetric and volumetric uptakes targets proposed by the D.O.E.

It was estimated that materials with: densities $> 1 \text{ g/cm}^3$ and $> 0.7 \text{ g/cm}^3$, metal atoms densities $> 0.003 \text{ metal atoms/\AA}^3$ and metal atoms accessible enough to adsorb $> 3 H_2$ molecules are the potential properties for a MOF to store H_2 at uptakes close to the D.O.E. targets. We thought that these values are very useful in the design of new candidates for hydrogen storage. On the other hand, it is well know that the gas adsorption in microporous materials is enhanced by the presence of cavities of molecular dimensions. This promotes the adsorption by confinement effects.

In this study these effects were evaluated by computing and analyzing the trajectories followed by H_2 molecules at the inner part of the cavities and channels of several MOFs.

The trajectories were computed via Molecular Dynamic (MD) simulations of hydrogen adsorbed in several Cu-paddle wheel containing MOFs, such as HKUST-1, PCN-12, MOF-505, NOTT-103 and NOTT-112. The trajectories were analyzed employing occupancy maps, which were used successfully to identify the adsorption sites at both the strongest centres and the confined regions. The occupancy maps were compared with the experimental results reported from neutron scattering techniques for MOF-5, MOF-74 and HKUST-1.

For MD simulations, the intermolecular interactions were represented with Lennard-Jones potentials whose parameters were extracted from the the UFF and DREIDING force fields (FFs). In the case of MOF-5 and MOF-74, this methodology allowed us the correct identification of the adsorption centres. The results were in close agreement with the experimental reports. Particularly, the multi-layer adsorption, identified for MOF-74 experimentally, was predicted succesfully despite the simplicity of the models and the FFs used for the simulations.

In the case of the copper containing MOFs, given the underestimation of the interaction of the H_2 molecules with the exposed metal centres obtained with the FFs mentioned above, a new set of parameter was required. This new set of parameters were obtained by combination of the experimental information and DFT calculations performed for one paddle wheel IBU, with a similar methodology

6. General Conclusions

used for the last systems.

The DFT calculations were performed with the SSB-D functional, which yielded excellent results for both the adsorption energies and positions of the the H_2 adsorbed over the Cu atoms of the paddle wheel IBU.

With this set of parameters and the proposed methodology, the confinement effects on the hydrogen adsorption in MOFs with Cu-paddle wheels units were evaluated. The regions of confinement, which promote the adsorption in regions that are not strictly related with strongest centres, were located successfully.

It was found that the long range contributions to the adsorption interactions (confinement effects) are important in cavities with diameters $< 8\text{\AA}$ and in narrow windows of the frameworks with three or less adjacent IBUs. This results suggest that to improve the H_2 adsorption at low pressures in MOFs, frameworks with a homogeneous distribution of small pores with diameters $< 8\text{\AA}$, high density of metal atoms and densities higher than 0.7 g/cm and lower than 1.0 g/cm can be optimal candidates to improve the current results.

Parte III.

Anexos

A. Anexo I Cálculo de isothermas de adsorción.

El cálculo de una isoterma de adsorción requiere de la simulación de un sistema abierto en el cual las partículas de un gas puedan entrar a la celda de simulación del material microporoso hasta alcanzar un equilibrio definido por unas condiciones termodinámicas. Esta representación del sistema se realiza empleando un colectivo gran canónico o macrocanónico, GC. Dentro de este colectivo, los microestados están definidos por un potencial químico (μ), un volumen (V) y una temperatura (T) constantes y se encuentran en equilibrio con un depósito de partículas externo representado como un gas ideal.

El método comúnmente empleado para el cálculo de las isothermas es el método Monte Carlo Gran Canónico (GCMC, de sus siglas en inglés). Con este método, el número de partículas dentro de la celda de simulación y en el depósito externo fluctúa manteniendo constante el valor del potencial químico. Por lo tanto, para el cálculo de la isoterma se requiere de valores del potencial químico en un rango de presiones y a una temperatura determinada. El cálculo de estos valores del potencial químico pueden ser estimados de diferentes maneras, como las descritas a continuación:

1ª Aproximación.

Assumiendo que el sistema puede ser representado como un gas ideal a las condiciones de presión y temperatura de interés, es posible emplear la expresión de los gases ideales $PV = NRT$ para calcular el valor de la presión durante la simulación, para la cual el potencial químico se estima con la expresión:

$$\mu = kT \times \ln \Lambda^3 z \quad (\text{A.0.1})$$

donde Λ^3 representa la longitud de onda térmica de de Broglie calculada a partir de la ecuación

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi kTm}} \quad (\text{A.0.2})$$

en la cual h representa la constante de Planck, k la constante de Boltzmann, T la temperatura y m la masa molecular.

z corresponde a la actividad o fugacidad del gas, que para el caso de gases ideales corresponde al valor de la presión.

Otra posibilidad para el cálculo del potencial químico es emplear la expresión:

A. Anexo I Cálculo de isothermas de adsorción.

$$\mu = kT \times \left(B + \ln \left(\frac{\Lambda^3}{V} \right) \right) \quad (\text{A.0.3})$$

Donde B representa el parámetro de Adams, el cual controla la fluctuación del número de partículas en el sistema.

2^a Aproximación.

Cuando bajo las condiciones requeridas para el cálculo de la isoterma el comportamiento del gas se desvía significativamente del comportamiento de un gas ideal (bajas temperaturas y altas presiones), la expansión de los gases ideales claramente no debe ser aplicada. Por lo tanto, la relación de la presión con el potencial químico debe ser estimada empleando otra aproximación.

Una alternativa para el cálculo de los potenciales químicos correspondientes a ciertos valores de presión es la realización de simulaciones MC empleando el colectivo NPT. En esta simulación, el número total de partículas, la presión y la temperatura se mantienen constantes, mientras que el volumen fluctúa hasta alcanzar el equilibrio a las condiciones establecidas.

Es importante mencionar que debido a que el volumen de la celda de simulación en la que se encuentra el material no se altera¹, se requiere de un depósito adicional de gas con volumen variable a partir del cual se toman las moléculas que serán adsorbidas y sobre el que se hacen los ajustes de volumen necesarios para equilibrar el sistema. Por consiguiente, el número total de partículas en el sistema completo (celda de simulación con el material y celda de simulación del gas) se mantiene constante, pero el número de moléculas en cada celda fluctúa hasta alcanzar el equilibrio.

Como resultado de esta simulación se obtiene una carga de gas adsorbido a la presión definida al inicio de la simulación y un valor del potencial químico asociado a esta presión. Este valor de potencial químico es el valor de interés para la realización de la simulación GCMC.

De manera alternativa, los valores de potencial químico requeridos para la simulación GCMC pueden ser obtenidos empleando una ecuación de estado válida para el gas bajo estudio. Para el caso de la simulación de la adsorción de H_2 , una ecuación de estado de uso común para el cálculo de las fugacidades, a partir de las cuales se calcula el potencial químico, es la ecuación de Peng-Robinson.

¹Esto aplica para materiales cuya estructura no es afectada significativamente por la adsorción del gas y por consiguiente, el volumen de la celda de simulación en la que se encuentra el material se mantiene fijo.

B. Anexo II Datos complementarios del Capítulo 4.

Resultados obtenidos con el método PM6 para las UEIs evaluadas.

Como se mencionó en la introducción del capítulo 4, la adsorción de hidrógeno en cada uno de los materiales seleccionados se evaluó de forma preliminar con el método semi-empírico PM6. Para lo cual se emplearon los modelos de las UEIs de cada MOF presentadas en la segunda columna de la Figura B.0.1.

En el capítulo 3 se observó que las energías de adsorción de H_2 en el MOF-5, calculadas con PM6, estaban en un rango de valores superior al obtenido con el método MP2. Sin embargo, las posiciones de adsorción identificadas con este método presentaban buena correspondencia con las posiciones identificadas experimentalmente con estudios de difracción de neutrones o a través de cálculos DFT o MP2.

Con el objetivo de tener una idea más amplia de la aplicabilidad de esta metodología en la localización de los centros de adsorción y de obtener conformaciones estructurales iniciales razonables para cálculos con métodos más sofisticados, se calcularon las energías de adsorción y las cargas de saturación para los centros de adsorción de las UEIs de cada MOF seleccionado para el estudio.

Como resultado general, se obtuvo una sobreestimación significativa tanto de las energías de adsorción (como se esperaba), como de las cargas de saturación de los centros de adsorción, en comparación con los resultados MP2. Particularmente, para el caso de las UEIs del MIL-88A(Pd), UiO-66 y MIL-47 se obtuvo, con PM6, posiciones de adsorción en las que la energía de interacción calculada con MP2 era casi nula. Tal es el caso de los resultados obtenidos en los centros de adsorción identificados como S_b en las UEIs del MIL-88A(Pd) (centro Pd_3) y del UiO-66 ($\mu_3 - OH$). Las energías y capacidades de adsorción obtenidas en la saturación de los centros se presentan en la Tabla B.1.

B. Anexo II Datos complementarios del Capítulo 4.

Figura B.0.1.: Resultados preliminares obtenidos con el método PM6 de forma análoga a los reportados en el Capítulo 4.

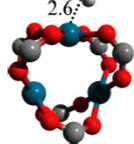
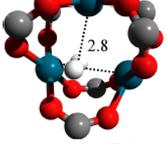
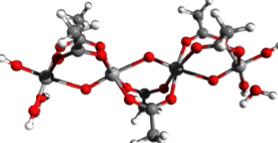
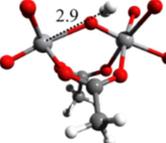
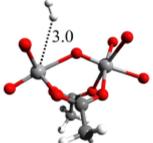
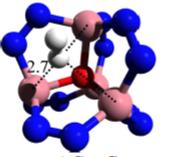
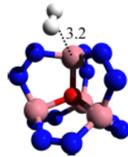
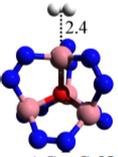
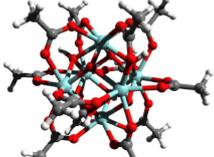
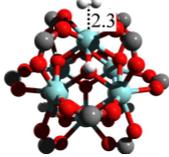
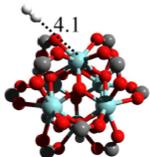
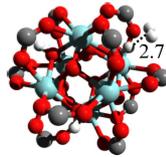
Nº	UEI (MOF)	Posiciones de adsorción por centro (Energías de Adsorción kJ/mol)		
I	 PdO ₄ M ₃	 2.6 $n_a=1 S_a= PdO_4$ ($E_{ads}^a = -23,0$ kcal/mol)	 2.8 $n_b=1 S_b= Pd_3$ ($E_{ads}^b = -18,4$ kcal/mol)	
II	 (MIL-47)	 2.9 $n_a=1 S_a= VO_4-O-VO_4$ ($E_{ads}^a = -10,9$ kcal/mol)	 3.0 $n_a=1 S_a= VO_4-O-VO_4$ ($E_{ads}^a = -9,2$ kcal/mol)	
III	 (MFU-1b)	 2.7 $n_a=1 S_a= Co_3$ ($E_{ads}^a = -35,6$ kcal/mol)	 3.2 $n_a=1 S_a= Co_3$ ($E_{ads}^a = -15,5$ kcal/mol)	 2.4 $n_b=1 S_b= CoN_3$ ($E_{ads}^b = -46,4$ kcal/mol)
VI	 (UiO-66)	 2.3 $n_a=1 S_a= ZrO_4$ ($E_{ads}^a = -15,9$ kcal/mol)	 4.1 $n_a=1 S_a= ZrO_4$ ($E_{ads}^a = -1,7$ kcal/mol)	 2.7 $n_b=1 S_b= \mu_3-OH$ ($E_{ads}^b = -7,1$ kcal/mol)

Tabla B.1.: Resultados preliminares obtenidos con el método PM6 de forma análoga a los reportados en el Capítulo 4.

	UEI I	UEI II	UEI III	UEI IV
MOF	UiO-66	MIL-47	MFU-1b	MIL-88A (Pd)
Celda unidad	Zr ₂ O ₄ O ₁₂ C ₁₉₂ H ₉₆	V ₄ O ₃ C ₃₂ H ₁₆	Co ₃₂ N ₆₆ C ₂₈₈ H ₁₉₂	Pd ₆ C ₂₄ O ₂₄ H ₁₂
Volumen (Å ³)	8870,3	1534,2	32541,2	1580,6
Masa (a.m.u.)	6656,2	924,2	7011,1	1322,9
Densidad (g/cm ³)	1,24	1	0,36	1,39
At. M./Å ^{3a,i}	0,0027	0,0026	0,001	0,0038
UEI	Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (CH ₃ COO) ₁₂	V ₄ O ₃ (OH) ₆ (CH ₃ COO) ₆	Co ₄ O(pyrazol) ₆	Pd ₃ (CH ₃ COO) ₆
UEIs × U.C. ^b	4	UEI de tipo "rod"	8	2
S _x ^c (Fig. 1)	ZrO ₄ (S _a =6)	VO ₄ -O-VO ₄ (S _a =1)	Co ₃ (S _a =4)	PdO ₄ (S _a =3)
	b	μ ₃ -OH (S _b =4)	CoN ₃ (S _b =4)	C ₃ (S _b =2)
nH ₂ ^d	5	5	4	4
n _a	1	-	1	1
n _b	34	5	20	14
n _{max}	5,7	2,5	5	4,7
S _a ÷ n _a + S _b ÷ n _b				
nH ₂ /At. M. ^{e,i}				
E _{ads} ^{n_a} (kJ/mol)	-21,3	-41,88	-98,03	-68,28
E _{ads} ^{n_b} (kJ/mol)	-5,86	-	-35,56	-16,69
E _{ads} ^{n_{max}} (kJ/mol)	-150,29	-41,88	-403,50	-240,00
E _{ads} ^{n_{max}} / n _{max} (kJ/mol) ^f	-4,42	-8,37	-20,18	-17,14
x (% en peso) ^{g,i}	4,0	4,2	4,4	4,1
g/L ^h	51,3	43,6	16,5	53,3

^a Número de átomos metálicos por angstrom cúbico, ⁿm' en ecuación 4.3.2.; ^b Número de UEIs por celda unidad; ^c Nombre y número (S_x) de centros de adsorción; ^d Moléculas de H₂ adsorbidas por centro (cluster); ^e Número de moléculas de H₂ adsorbidas por átomo metálico, ⁿn' en ecuación 4.3.2; ^f Energía de adsorción promedio por UEI a saturación; ^g Capacidad gravimétrica de adsorción; ^h Capacidad volumétrica de adsorción; ⁱ Ver ecuación 4.3.2

B. Anexo II Datos complementarios del Capítulo 4.

Obtención de ecuaciones 4.3.1 y 4.3.2.

A partir de la definición de las capacidades gravimétricas y volumétricas de adsorción como:

$$x \% = \frac{m_{H_2}}{m_{H_2} + M(MOF)_{c.u.}} \times 100 \quad (B.0.1)$$

$$\rho_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{V_{c.u.}} \quad (B.0.2)$$

donde m_{H_2} y $M(MOF)_{c.u.}$ representan la masa del hidrógeno adsorbido por celda unidad (c.u.) y la masa de una celda unidad del material respectivamente y $V_{c.u.}$ representa el volumen de la celda unidad, es posible expresar estas cantidades en función de la masa de hidrógeno adsorbido por celda unidad. Igualando las dos expresiones se obtiene:

$$\rho_{H_2} \times V_{c.u.} = \frac{M(MOF)_{c.u.} \times x \%}{100 - x \%} \quad (B.0.3)$$

y reagrupando términos, se obtiene una expresión que relaciona propiedades físicas del material (masa y volumen de la celda unidad) con la capacidad gravimétrica ($x\%$) y volumétrica (ρ_{H_2}):

$$\rho_{H_2} = \frac{M(MOF)_{u.c.}}{V_{c.u.}} \times \left(\frac{x \%}{100 - x \%} \right) \quad (B.0.4)$$

la cual, expresada en las unidades adecuadas es:

$$\rho_{H_2}(g/L) = \rho_{MOF}(g/cm^3) \times \left(\frac{x \%}{100 - x \%} \right) \times 1000 \quad (B.0.5)$$

Por otra parte, dividiendo el numerador y el denominador de la ecuación B.0.1 por el volumen de la celda unidad, se obtiene

$$x \% = \frac{\frac{m_{H_2}}{V_{c.u.}}}{\frac{m_{H_2}}{V_{c.u.}} + \frac{M(MOF)_{c.u.}}{V_{c.u.}}} \times 100 \quad (B.0.6)$$

Y como se discute en el Capítulo 4, desde un punto de vista microscópico, resulta útil expresar las capacidades de almacenamiento en función del número de moléculas adsorbido por átomo metálico (n). El cual, multiplicado por la densidad de átomos metálicos ($At. M./\text{Å}^3$) proporciona la cantidad de gas adsorbido pro unidad de volumen, por consiguiente se obtiene la expresión:

$$x \% = \frac{m \times n \times M(H_2)}{m \times n \times M(H_2) + \rho_{MOF}} \times 100 \quad (B.0.7)$$

donde $M(H_2)$ representa la masa de una molécula de H_2 .

Transformando estas unidades a unidades prácticas macroscópicas,

$$\frac{u.m.a}{\text{\AA}^3} = \frac{u.m.a}{\text{\AA}^3} \times \frac{1,66 \times 10^{-24} g}{1 u.m.a.} \times \frac{1 \text{\AA}^3}{1,0 \times 10^{-24} cm^3} = 1,66 \frac{g}{cm^3} \quad (\text{B.0.8})$$

$$\rho \left(\frac{u.m.a.}{\text{\AA}^3} \right) = 1,66 \frac{g}{cm^3} \quad (\text{B.0.9})$$

Se obtiene la expresión:

$$x \% = \frac{m \times n}{m \times n + \frac{\rho_{MOF}(g/cm^3)}{1,66 \times 2,014}} \quad (\text{B.0.10})$$

en la cual se relaciona la capacidad de adsorción gravimétrica con las capacidades de adsorción de cada centro metálico.

C. Anexo III Correcciones térmicas a la energía de interacción.

La variación en la energía libre de Gibbs (ΔG) se obtiene a partir de la expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{C.0.1})$$

en la cual ΔH y ΔS corresponden a la variación de la entalpía y de la entropía de adsorción respectivamente, a la temperatura T .

Evaluación de ΔH

En cálculos químico-cuánticos de especies moleculares, la entalpía de adsorción, ΔH_{ads} , se calcula con la expresión:

$$\Delta H_{ads} = (E_{ads+BSSE} + RT) + \Delta ZPVE_A + \Delta E_{therm(T)} \quad (\text{C.0.2})$$

en la cual $E_{ads+BSSE}$ corresponde a la energía de adsorción con la corrección del error de superposición de base, BSSE ¹:

$$E_{ads+BSSE} = E_{AB} - (E_A + E_B) + BSSE \quad (\text{C.0.3})$$

R representa la constante de los gases y T la temperatura de trabajo. Por otra parte, $\Delta ZPVE$ y $\Delta E_{therm(T)}$ representan las variaciones en la energía vibracional del punto cero y la diferencia en las contribuciones térmicas a la energía (obtenidas a partir de las vibraciones, rotaciones y translaciones) inducidas por el cambio del estado en fase gas al estado adsorbido.

Los términos $\Delta ZPVE$ y $\Delta E_{therm(T)}$ son calculados como la diferencia de los valores calculados para el complejo de interacción, AB , y los valores de los fragmentos individuales A y B , a través de las expresiones:

$$\Delta ZPVE = ZPVE_{AB} - (ZPVE_A + ZPVE_B) \quad (\text{C.0.4})$$

$$\Delta E_{therm(T)} = E_{therm(T)}^{AB} - (E_{therm(T)}^A + E_{therm(T)}^B) \quad (\text{C.0.5})$$

Sin embargo, para un proceso de adsorción en el cual la interacción del adsorbato B con la superficie no altera significativamente los estados electrónicos ni

¹Calculada a un nivel de teoría razonable, omitiendo las distorsiones en la densidad electrónica de los fragmentos inducida por la interacción.

C. Anexo III Correcciones térmicas a la energía de interacción.

vibracionales de la superficie A (lo que se puede asumir cuando la interacción es débil), las contribuciones térmicas $\Delta E_{therm(T)}^A$ y el cambio en la energía del punto cero de la superficie debido a la adsorción, ΔZPE_A , pueden ser despreciados. Teniendo en cuenta esta aproximación, las contribuciones térmicas a la entalpía de adsorción ΔH_{ads} y a la variación de la entropía ΔS están dadas solo por las variaciones inducidas por el cambio del estado gaseoso al estado adsorbido del adsorbato. Por lo cual, la expresión final para $\Delta ZPVE$ y $\Delta E_{therm(T)}^A$ son:

$$\Delta ZPVE = ZPVE_{ads}^B - ZPVE_g^B \quad (C.0.6)$$

$$\Delta E_{therm(T)} = E_{therm(T)-ads}^B - E_{therm(T)-g}^B \quad (C.0.7)$$

Cálculo de $\Delta ZPVE$

La expresión empleada para el cálculo de los valores de $ZPVE_{ads}^B$ y $ZPVE_g^B$ es²:

$$ZPVE_{ads|g}^B (kJ/mol) = 5,98614 \times 10^{-3} \sum_i^{mod} v_i (cm^{-1}) \quad (C.0.8)$$

Donde el sumatorio contiene todos los modos vibracionales con frecuencias (no negativas) v_i , de la especie B en el estado adsorbido o en fase gas. Una molécula lineal en fase gas presenta $3N-5$ modos normales de vibración (siendo N el número de átomos). Para el caso de la molécula de H_2 en estado adsorbido, aparecen cinco modos de vibración adicionales correspondientes a 3 modos translacionales y dos rotacionales respecto a la superficie.

En este sentido, dentro de esta aproximación hay dos formas de estimar los valores de $\Delta ZPVE$ y $\Delta E_{therm(T)}^A$: i. asumiendo que luego de la adsorción, los grados de libertad rotacionales de la molécula originalmente en fase gas son afectados por la interacción. Por lo tanto, las dos vibraciones rotacionales nuevas contribuyen a los términos $\Delta ZPVE$ y $\Delta E_{therm(T)}^A$. ii. la segunda alternativa es asumir que la molécula de H_2 conserva sus grados de libertad rotacionales en el estado adsorbido, por lo cual las contribuciones térmicas a la energía provenientes de las rotacionales son iguales a las obtenidas en fase gas.

Cálculo de $\Delta E_{therm(T)}$

El cálculo de los términos $E_{therm(T)-ads}^B$ y $E_{therm(T)-g}^B$, correspondientes a las contribuciones térmicas a la energía por parte del del adsorbato en estado adsor-

²El factor $5,98614 \times 10^{-3}$ corresponde a la conversión de las unidades de longitud de onda a unidades de energía. e.g. $1cm^{-1} = 4,56 \times 10^{-6} Hartree = h\hat{u}c$ y $1Hartree = 2625,5002kJ/mol$. Cabe resaltar que $ZPE = \frac{1Hartree}{2} \hat{u} \sum_i^{modes} v_i (cm^{-1}) \hat{u} 2625,5002kJ/mol$ donde Hartree corresponde a la unidad de energía atómica.

bido y gas respectivamente, requiere de la evaluación de las contribuciones vibracionales, rotacionales y traslacionales a la energía para cada caso particular. Por lo cual, la expresión para calcular las contribuciones térmicas es:

$$E_{therm}^B = E_{rot}^B + E_{trans}^B + E_{vib}^B \quad (C.0.9)$$

Adsorbato en fase gas

Para una moléculas de H_2 (y para cualquier molécula lineal) en fase gas, los términos requeridos para el cálculo de E_{therms}^x se obtienen con las expresiones:

$$E_{rot} = R \cdot T \quad (C.0.10)$$

$$E_{trans} = \frac{3}{2} R \cdot T \quad (C.0.11)$$

$$E_{vib} = R \cdot \sum_i^{v_i} \left[\Theta_{vib} \cdot \left(\frac{1}{e^{\frac{\Theta_{vib}}{T}} - 1} \right) \right] \approx 0,0 \quad (C.0.12)$$

donde R corresponde a las constante de los gases, T la temperatura y Θ_{vib} representa la temperatura vibracional ³. El sumatorio en la ecuación C.0.12 va sobre todas las frecuencias (no negativas) de los modos vibracionales de la molécula. En el caso de una molécula lineal solo hay un modo vibracional de alta frecuencia cuya contribución puede ser aproximada a 0 (ver ejemplo).

La contribución rotacional a la energía térmica puede ser estimada de diferentes formas, dependiendo de las aproximaciones particulares asumidas para el tratamiento de los estados rotacionales o la expresión empleada para el cálculo de la función de partición.

Para la molécula de H_2 , resulta útil evaluar la función de partición rotacional a través de la suma directa de los primeros 50 estados rotacionales, de acuerdo a la expresión:

$$q_{rot} = \frac{1}{4} \sum_{J_{even}}^n (2J + 1) \cdot e^{-\frac{\Theta_{rot}}{T} J(J+1)} + \frac{3}{4} \sum_{J_{odd}}^n (2J + 1) \cdot e^{-\frac{\Theta_{rot}}{T} J(J+1)} \quad (C.0.13)$$

donde J representa el número cuántico rotacional y Θ_{rot} corresponde a la temperatura rotacional (85.3 K). Hay dos razones importantes para usar esta expresión para el cálculo de q_{rot} . La primera es que cuando $T \ll \Theta_{rot}$, la función de partición rotacional no puede ser evaluada con la expresión normal (para más detalles ver Levine, Phys. Chem., Vol 2, Cap. 22). Como la adsorción de hidrógeno es evaluada normalmente a 77 K, la suma sobre los estados rotacionales debe ser utilizada. El segundo argumento responde al hecho de que durante la adsorción a

³ $\Theta_{vib} = hv_i/k$, donde h y k representan las constantes de Planck y Boltzman respectivamente.

C. Anexo III Correcciones térmicas a la energía de interacción.

bajas temperaturas (como en el caso del almacenamiento criogénico), la relación de hidrógeno orto:para disminuye y este cambio puede ser tenido en cuenta con la ecuación C.0.13 (ver detalles en Atkins, Phys. Chem., 8ª Ed., Cap. 17, Pag. 595).

Si el valor de q_{rot} es obtenido a través de la ecuación C.0.13, la contribución térmica correspondiente se calcula con la expresión:

$$E_{rot} = R \cdot T^2 \cdot \left(\frac{d}{dT} \ln(q_{rot}) \right) \quad (C.0.14)$$

Cálculo en el estado adsorbido

Como se mencionó anteriormente, las contribuciones térmicas a la energía de adsorción pueden ser calculadas de dos formas diferentes:

Primera aproximación, 5 vibraciones:

En esta aproximación se asume que los grados de libertad rotacionales son alterados y consecuentemente asociados a modos vibracionales de la molécula de adsorbato respecto a la superficie, por lo cual su contribución es cuantificada a partir de estas vibraciones y:

$$E_{rot} = 0,0 \quad (C.0.15)$$

Por otra parte, en el estado adsorbido la energía translacional es cero.

$$E_{trans} = 0,0 \quad (C.0.16)$$

Finalmente, las contribuciones a la energía debidas a las vibraciones se calculan con la siguiente expresión:

$$E_{vib} = R \cdot \sum_i^{v_i} \left[\Theta_{vib} \cdot \left(\frac{1}{e^{\frac{\Theta_{vib}}{T}} - 1} \right) \right] \quad (C.0.17)$$

en la que el sumatorio se realiza para todas las frecuencias de los modos de vibración nuevos y el modo de vibración interno. Sin embargo, como se mencionó para el estado gas, la contribución térmica a la energía proveniente de los modos de vibración internos se puede aproximar a cero.

Segunda aproximación, 3 vibraciones:

$$E_{rot} = R \cdot T^2 \cdot \left(\frac{d}{dT} \ln(q_{rot}) \right) \quad (C.0.18)$$

Debido a que la molécula de H_2 conserva sus grados de libertad rotacionales, las contribuciones térmicas provenientes de las rotaciones es la misma en los dos

estados, fase gas y estado adsorbido. Por lo tanto, en el cálculo el término ΔE_{rot}^B se cancela. Los demás términos se calculan de igual manera que en el caso anterior.

$$E_{trans} = 0,0 \quad (C.0.19)$$

$$E_{vib} = R \cdot \sum_i^{v_i} \left[\Theta_{vib} \cdot \left(\frac{1}{e^{\frac{\Theta_{vib}}{T}} - 1} \right) \right] \quad (C.0.20)$$

Cálculo de ΔS

El cambio en la entropía, ΔS , debido a la adsorción es calculado, de forma similar a la entalpía, a partir de la diferencia de los valores de la entropía total de la molécula en fase gas y en el estado adsorbido:

$$\Delta S = S_{ads}^B - S_g^B \quad (C.0.21)$$

donde

$$\Delta S_{ads|g}^B = S_{rot} + S_{trans} + S_{vib} + S_{e-} \quad (C.0.22)$$

Cálculo de ΔS para la fase gas

Par la molécula en fase gas:

$$S_{rot} = R \cdot (\ln(q_{rot}) + 1) \quad (C.0.23)$$

$$S_{trans} = R \cdot \left[\frac{2}{3} \ln(m) + \frac{5}{2} \ln(T) - \ln(1) - 1,1517 \right] \quad (C.0.24)$$

donde m representa la masa de la molécula.

$$S_{vib} = \sum_i^{Modes} \left(\frac{\frac{\Theta_{vib}}{T}}{e^{(\frac{\Theta_{vib}}{T})} - 1} \right) - \ln(1 - e^{(-\Theta/T)}) \approx 0 \quad (C.0.25)$$

La entropía vibracional, como en el caso anterior, puede ser aproximada a cero debido al alto valor del término exponencial.

$$S_{e-} = R \cdot \ln(2S + 1) = 0 \quad (C.0.26)$$

donde S representa el espín total de la molécula.

Cálculo de ΔS para el estado adsorbido

$$S_{rot} = R \cdot (\ln(q_{rot}) + 1) \quad (C.0.27)$$

C. Anexo III Correcciones térmicas a la energía de interacción.

$$S_{trans} = 0 \quad (C.0.28)$$

$$S_{vib} = \sum_i^{Modes} \left(\frac{\Theta_{vib}}{e^{(\Theta_{vib}/T)-1}} \right) - \ln(1 - e^{(-\Theta/T)}) \approx 0 \quad (C.0.29)$$

$$S_{e-} = R \cdot \ln(2S + 1) = 0 \quad (C.0.30)$$

Ejemplo

La energía de adsorción, E_{ads} , calculada para el centro de adsorción más fuerte del MOF-5 (al nivel de teoría RI-MP2/CBS//RI-MP2/def2-TZVP) es -8,0 kJ/mol [159]. Las frecuencias de los modos vibracionales de la molécula de H_2 respecto a la superficie y el modo interno en el estado adsorbido y en fase gas se presentan en la Tabla C.1.

Tabla C.1.: Frecuencias de los modos de vibración de la molécula de H_2 en fase gas y en el estado adsorbido en la posición α del MOF-5, calculados al nivel de teoría RI-MP2/CBS//RI-MP2/def2-TZVP. Resultados reportados por Sillar et al. [159].

Modo vibracional	Frecuencia (cm^{-1})	
	Gas	Adsorbed
Interno H-H	4544	4494
translacional	-	104,7
translacional	-	119,2
translacional	-	157,9
Rotacional	-	180,9
Rotacional	-	253,6

El $\Delta ZPVE$ calculado con la ecuación C.0.8 es:

$$ZPVE_g^B = 5,98614 \times 10^{-3} \cdot 4544 (cm^{-1}) = 27,2 kJ/mol \quad (C.0.31)$$

Para el caso en el que la molécula de H_2 conserva sus grados de libertad rotacionales y teniendo en cuenta los translacionales y los modos de vibración interna:

$$\sum_i^{mod=4} v_{i-ads} = 4875,8 (cm^{-1}) \quad (C.0.32)$$

$$ZPVE_g^B = 5,98614 \times 10^{-3} \cdot 4875,8 (cm^{-1}) = 29,0 (kJ/mol) \quad (C.0.33)$$

$$\Delta ZPVE = 29,2 - 27,2 = 2,0 (kJ/mol) \quad (C.0.34)$$

Tabla C.2.: Correcciones térmicas a la energía (kJ/mol) evaluadas a 77 K.

	Gas	Adsorbed
E_{trans}^B (eq. C.0.11)	0,96	0,0
E_{rot}^B ^a (eq. C.0.10)	0,64	0,64
E_{vib}^B (eq. C.0.12)	~0,00	0,48
Total	1,67	1,19
ΔE		-0,5

^aEste valor ha sido calculado con la ecuación C.0.10, pero puede ser calculado con la ecuación C.0.14. El valor numerico de este término no es importante puesto que se cancela al asumir la conservación de los grados de libertad rotacionales.

Tabla C.3.: Contribución de la Entropía, ΔS (kJ/mol), a la energía libre de Gibbs calculada a 77 K.

	Gas	Adsorbida
S_{e^-}	0,0	0,0
S_{vib}	~0,0	0,00893
S_{rot}	0,00250	0,00250
S_{trans}	0,0894	0,00
Total	0,092	0,011
ΔS		0,0805

A partir de los valores calculado anteriormente, es posible calcular la energía libre tal y como se resume en la siguiente Tabla

Tabla C.4.: Terminos empleados en el cálculo de la energía libre de Gibbs de la adsorción de una molécula de H_2 en la posición α de la UEI del MOF-5 (ver Figura 3.1.1).

$\Delta E_{ads} - RT$	$\Delta ZPVE$	ΔE_{therm}	ΔH	TdS	ΔG
-8,6	2,0	-0,5	-7,1	6,2	-0,9

D. Anexo IV Índice de Tablas.

Índice de tablas

1.1. Propiedades físicas del hidrógeno molecular, H_2 [1, 2, 3].	12
1.2. Calores de combustión molares, específicos y volumétricos del H_2 y otros combustibles[2].	13
1.3. Objetivos establecidos como referencia para el almacenamiento de hidrógeno de acuerdo al D.O.E. [5]	15
1.4. Comparación entre quimisorción y fisorción [10].	19
1.5. Hidruros elementales y/o intersticiales de elementos del segundo y tercer periodo [11], temperatura de descomposición o proceso de descomposición y contenido de H_2	20
1.6. a. Entalpías de conversión de hidrógeno-orto a hidrógeno-para (ΔH_{o-p}) a diferentes temperaturas. b. porcentaje de hidrógeno-orto a diferentes temperaturas.	24
1.7. Selección de MOFs con altas capacidades de adsorción de hidrógeno a 77 K. Energías de adsorción, E_{ads} (kJ/mol), presión, P (bar) y área superficial BET (o Langmuir (L), m^2/g).	35
2.1. Propiedades estructurales de materiales microporosos y técnicas experimentales comunmente epleadas para su determinación.	39
2.2. Comparación de energías de adsorción (kJ/mol) obtenidas con diferentes métodos químico-cuánticos para una molécula de H_2 adsorbida sobre diferentes modelos (cluster y modelo periódico) del MOF-5. 63	
3.1. Parámetros estructurales experimentales para la celda unidad del MOF-5 [132] y H_2 [163] y optimizados con PM6.	76
3.2. Valores de E_{ads} (kcal/mol) obtenidos con PM6 y distancias H-Zn y H-H (Å) obtenidos para la celda unidad del MOF-5 y una molécula de H_2	77
3.3. Resultados obtenidos para n moléculas de H_2 sobre la posición MO_3 de la celda unidad del MOF-5.	79
3.4. Valores de E_{ads} , E_{ads}/n y $E_{rep(H_2-H_2)}$ (kcal/mol) calculados con el método PM6 para el MOF-5 con n moléculas de H_2 en las posiciones MO_3 y M_3 de la UEI (distribuidas de acuerdo a $n(MO_3)$ y $n(M_3)$). Distancia promedio de interacción $\langle d(H - Zn) \rangle$ (Å).	80
3.5. Valores de E_{ads} y E_{ads}/n (kcal/mol) calculados con el método PM6 para: i) una celda unidad del MOF-5 con 16 y 128 moléculas de H_2 empleando condiciones periódicas y ii) un cluster de la UEI con 16 moléculas de H_2	83

Índice de tablas

3.6. Valores calculados con PM6 de E_{ads} , E_{ads}/n y E_{ads-tx} ($x= 1$ o 2) por tipo de molécula, para cada tipo de simetría (kcal/mol) y distancias $H \cdots Zn(\text{Å})$	84
3.7. Valores de energía total (E_{MOF-nH_2}), E_{ads} , E_{ads}/n y $E_{ads(i)}$ por tipo de molécula, para cada tipo de simetría (kcal/mol) y distancias $H-Zn(\text{Å})$ calculados con PM6 en la unidad inorgánica hipotética (UEIh). 86	86
3.9. Diferencia de número de electrones, Δe^- calculada de acuerdo a la ecuación 3.2.2, para los átomos etiquetados e indicados en la Figura 3.2.3.	87
3.8. Carga y distancias $Zn \cdots H$, $Zn \cdots O$ y $H-H$ (Å) para el H_2 adsorbido sobre la unidad inorgánica.	87
3.10. E_{ads} (kcal/mol) obtenidas a partir de los cálculos a nivel HF y MP2 para la UEI del MOF-5 con 16 moléculas de H_2 adsorbidas.	89
4.1. Propiedades del UiO-66, MIL-47, MFU-1 y MIL-88A(Pd) (sección 1), descomposición de las UEIs en centros de adsorción (cluster, sección 2). Número de moléculas de hidrógeno adsorbidas a saturación por centro 'x' (n_x) y por UEI (n_{max}) (sección 3).	96
4.2. Parámetros estructurales experimentales (Exp.) y calculados con el método PM6 y al nivel de teoría UHF/6-31G(d,p), para las UEIs seleccionadas para el estudio.	98
4.3. Energías de adsorción (E_{ads} y $E_{ads+ESSB}$, kJ/mol) y distancias de enlace e interacción (Å), calculadas al nivel de teoría RI-MP2/def2-TZVP + SD(28,MWB, base-3) para la UEI-I con 1 y 4 moléculas de H_2 adsorbidas. Comparación de resultados obtenidos con diferentes bases.	103
4.4. Energías de adsorción ($E_{ads+ESSB}$, kJ/mol) calculadas al nivel de teoría RI-MP2/def2-TZVP + SD(28,MWB, base-3). Cambio de ZP-VE, la entalpía (dH), entropía (dS) y energía libre de Gibbs (dG) de adsorción calculadas a 77 K.	104
4.5. Energías de adsorción (E_{ads} y $E_{ads+ESSB}$, kJ/mol) y distancias de enlace e interacción (Å), calculadas al nivel de teoría RI-MP2/def2-TZVP + SD(28,MWB, base-3) para la UEI-II con 1 y 2 moléculas de H_2 adsorbidas.	106
4.6. Energías de adsorción (E_{ads} y $E_{ads+ESSB}$, kJ/mol) y distancias de enlace e interacción (Å), calculadas al nivel de teoría MP2/6-31++G(d,p)/MP2/6-31G para la UEI-III con 1 y 2 moléculas de H_2 adsorbidas. Comparación de resultados obtenidos con diferentes bases.	107
4.7. Energías de adsorción (E_{ads} y $E_{ads+ESSB}$, kJ/mol) y distancias de enlace e interacción (Å), calculadas al nivel de teoría MP2/6-31++G(d,p)/MP2/6-31G para la UEI-IV con 1 y 2 moléculas de H_2 . Comparación de resultados obtenidos con diferentes bases.	109

4.8. Energías de adsorción promedio (E_{ads}/n), kJ/mol, propiedades y capacidades de adsorción de H_2 obtenidas para los MOFs MIL-88(A), UiO-66, MIL-47 y MFU-1. Datos obtenidos para el MOF-5 reportados en el capítulo anterior son citados para efectos de comparación. .	112
5.1. MOFs con altas capacidades de adsorción en exceso a 77 K y 1 bar (% en peso), Calor isostérico de adsorción (Cal. Ads, kJ/mol), Area superficial (m^2/g) y volumen de poro (cm^3/g). Primeros 14 MOFs corresponden a materiales con UEIs de tipo <i>paddle-wheel</i>	121
5.2. Parámetros para el potencial de Lenard-Jones, L-J, tomados del campo de fuerza DREIDING [129], empleados en las simulaciones de las interacciones de van der Waals. Parámetros definidos en este estudio para a interacción $H_2 \cdots Cu$	123
5.3. Energías de adsorción total (E_{ads} , kJ/mol) corregida ($E_{ads-B SSE}$) y promedio ($E_{ads-B SSE}/n$) calculadas con el método SSB-D/def2-TZVP, para n moléculas de H_2 en diferentes posiciones de la UEI Cu- <i>paddle-wheel</i> presentadas en la Figura 5.2.1. Distancias de interacción (Å).	127
5.4. Propiedades físicas calculadas para el grupo de MOFs seleccionados. Densidad (ρ_{MOF} , g/m^3), superficie accesible (Sup. acc., m^2/g), Volumen libre (Vol. libre, %), volumen de poro (Vol. Poro, cm^3/g), LCD y PLD (Å) y densidad de átomos metálicos (m , At. M./Å ³).	133
5.5. Capacidades gravimétricas de adsorción de H_2 y propiedades físicas experimentales reportadas para los MOFs seleccionados para el estudio. Densidad (g/L), Area superficial (m^2/g) y volumen de poro (cm^3/g).	136
5.6. Relación entre las capacidades de adsorción gravimétricas (% en peso, a 1 bar y 77 K) y el factor m/ρ_{MOF}	137
B.1. Resultados preliminares obtenidos con el método PM6 de forma análoga a los reportados en el Capítulo 4.	155
C.1. Frecuencias de los modos de vibración de la molécula de H_2 en fase gas y en el estado adsorbido en la posición α del MOF-5, calculados al nivel de teoría RI-MP2/CBS//RI-MP2/def2-TZVP. Resultados reportados por Sillar et al. [159].	164
C.2. Correcciones térmicas a la energía (kJ/mol) evaluadas a 77 K.	165
C.3. Contribución de la Entropía, ΔS (kJ/mol), a la energía libre de Gibbs calculada a 77 K.	165
C.4. Terminos empleados en el cálculo de la energía libre de Gibbs de la adsorción de una molécula de H_2 en la posición α de la UEI del MOF-5 (ver Figura 3.1.1).	165

E. Anexo V Índice de Figuras.

Índice de figuras

1.1.1Ciclo ideal de producción de energía a partir de hidrógeno molecular [4].	13
1.2.1Estructuras sI y sII de clatratos (Figura tomada de [23]).	26
1.2.2Esquema de composición de los MOFs con algunos ejemplos de donores, linkers y MOFs. En negro se indican las posiciones por las cuales cada fragmento se enlazaría al siguiente para finalmente conformar el MOF.	31
1.2.3Representación del concepto de “unidad estructural secundaria, UES” (SBU de sus siglas en ingles) empleado en síntesis reticular [Figura original tomada de ref. [44] y editada por el autor].	32
1.2.4Publicaciones reportadas en los últimos 10 años relacionadas con los tópicos: <i>metal-organic frameworks</i> y <i>hydrogen storage</i> . Datos obtenidos a partir de la base de datos “Web of Knowledge” en Junio del 2012.	33
2.1.1Clasificación de las isothermas de adsorción de acuerdo a la IUPAC [110, 10]	42
2.3.1Clasificación de las fuerzas intermoleculares de acuerdo a la distancia de separación [Figura original en ref.[126] y editada por el autor].	65
3.0.1Unidades estructurales secundarias, UESs, del MOF-5, composición de la celda unidad y microcristales del material sintetizado por Hafizovic et al [67].	72
3.1.1Zonas del MOF-5 sobre las cuales fue evaluada la energía de adsorción de una molécula de hidrógeno. La zona 3 está dividida en MO_3 y M_3 en referencia a los vértices y las caras del tetraedro conformado por los átomos de Zn en la unidad inorgánica.	74
3.2.1 $E_{ads(i)}$ para cada molécula de H_2 calculadas para el sistema con a. 16 moléculas, b. 20 moléculas y c. 24 moléculas.	81
3.2.2a. Celda unidad del MOF-5 saturada con 128 moléculas H_2 y comparado con el reporte experimental obtenido por difracción de neutrones [75] . b. Simetría de adsorción 1 (s1) y c. Simetría de adsorción 2 (s2).	83
3.2.3Átomos próximos a los sitios de adsorción evaluados en la UEI y en la UEIh. La numeración corresponde a la asignada en la primer columna de la Tabla 3.9.	88

Índice de figuras

4.0.1 Estructuras cristalinas de los MOFs seleccionados para el estudio.	94
4.1.1 Unidades secundarias inorgánicas (UEIs) y modelos de los centros de adsorción empleados en el estudio. El número de funciones de base es indicado (BF).	97
4.2.1 Adsorción de 1 y 4 moléculas de H_2 sobre la UEI del MIL-88A(Pd), UEI-I. Distancias de interacción (Å) y cargas de Mülliken calculadas con el método RI-MP2/def2-TZVP+SD(28,MWB).	102
4.2.2 Molécula de hidrógeno adsorbida sobre dos modelos reducidos del centro de adsorción del MIL-88A(Pd). Distancias de enlace $H-H$ y de interacción (Å) obtenidas con el método RI-MP2/def2-TZVP+SD(28,MWB).	104
4.2.3 Adsorción de 1 y 5 moléculas de H_2 sobre diferentes modelos del centro de adsorción de la UEI-II. Distancias de interacción (Å).	105
4.2.4 Adsorción de 1 molécula de H_2 sobre la UEI-III. Distancias de interacción (Å).	107
4.2.5 Adsorción de 1 y 2 moléculas de H_2 sobre los centros de adsorción de la UEI-IV. Distancias de interacción (Å).	108
4.3.1 Comparación de la conectividad de las unidades estructurales orgánicas e inorgánicas del MOF-5 y el MFU-1b	111
4.3.2 Relación entre la capacidad volumétrica y gravimétrica de adsorción de acuerdo a la ecuación 4.3.1.	113
4.3.3 Relación entre la densidad de átomos metálicos, m , y el número de moléculas de H_2 adsorbidas por átomo con la capacidad gravimétrica, de acuerdo a la ecuación 4.3.2.	115
4.3.4 Densidad de átomos metálicos, m , para diferentes MOFs reportados en la literatura.	116
5.0.1 Relación de capacidades de adsorción de hidrógeno con algunas propiedades físicas de MOFs con altas capacidades de adsorción a 1 bar y 77 K.	122
5.2.1a. Interacción orbital entre el H_2 y el Cu(II) de la UEI del HKUST-1, obtenida a partir de cálculos DFT a nivel SSB-D/def2-TZVP. b. Posiciones de adsorción.	126
5.2.2a. Perfiles de energía de interacción de $H_2 \cdots Cu$ con las funciones de L-J y Morse con un mínimo de energía de -10,8 kJ/mol. b. Mapa de ocupancia ($O^{(x,y,z)}=60\%$) obtenido con la función de L-J. c. Mapa de ocupancia ($O^{(x,y,z)}=60\%$) obtenido con la función de Morse. d. Reporte experimental de la adsorción de D_2 en el HKUST-1 obtenido a través de difracción de neutrones [100].	129
5.2.3a. Posiciones de adsorción observadas al rededor de la UEI del MOF-5. b. Centros de adsorción más fuertes con ocupaciones $O^{(x,y,z)}>90\%$	130
5.2.4 Mapas de ocupación ($O^{(x,y,z)} >30\%$, izquierda) y posiciones de adsorción (derecha) reportadas a partir de experimentos de dispersión de neutrones para el a. MOF-5 [75] y b. MOF-74 [103].	131

5.2.5 Mapas de ocupación calculados para el MOF-74 con ocupaciones a. $O^{(x,y,z)} > 60\%$ y c. $O^{(x,y,z)} > 30\%$ (regiones con ocupaciones mayores a 60% fueron eliminadas). b y c. Reporte experimental obtenido a través de dispersión inelástica de neutrones (INS) para el MOF-74 [103]. 132

5.2.6 Cavidades, diámetros de poro (D) y mapas de ocupación para valores de $O^{(x,y,z)} > 90\%$. Energías de interacción en los centros de confinamiento localizados dentro de las cavidades (E_{full}), contribuciones de corto (E_{short}) y largo (E_{long}) alcance calculadas con el campo de fuerza descrito en la Tabla 5.2. 135

5.2.7 Ampliación de las posiciones de adsorción identificadas en la cavidad V empleando el mapa de ocupación con $O^{(x,y,z)} = 80\%$ 140

5.2.8 Mapas de ocupación para valores de $O^{(x,y,z)} < 30\%$ calculados para el a. MOF-5 y el b. MOF-177. 141

B.0.1 Resultados preliminares obtenidos con el método PM6 de forma análoga a los reportados en el Capítulo 4. 154

F. Anexo VI Abreviaturas y acrónimos.

Nomenclatura

At. M.	Átomos metálicos; abreviatura empleada como abreviatura en la definición de la densidad de átomos metálicos por unidad de volumen.
BSSE	Error de superposición de funciones de base.
D.O.E.	Departamento de Energía de los Estados Unidos de Norte-América. Department of Energy, http://energy.gov
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad. Density Functional Theory
DM	Dinámica Molecular.
GCMC	Monte Carlo Gran Canónico.
HF	Hartree-Fock.
IRMOFs	Isorecticular Metal-Organic Framework. Conjunto de materiales sintetizados posteriormente al del MOF-5 (IRMOF-1) que comparten la misma topología de red y la misma UEI, pero presentan diferentes UEOs.
LCD	Diámetro de la cavidad más grande presente en un material microporoso. Largest Cavity Diameter.
MC	Monte Carlo.
MOF	Metal Organic Framework.
MP2	Corrección perturbacional de segundo orden desarrollada por Möller-Plesset
PLD	Diámetro de poro limitante. Pore Limiting Diameter
PM6	Método semiempírico, Parametrized Method 6.
PW	Paddle-wheel, Unidad estructural inorgánica compuesta por dos átomos metálicos en coordinación cuadrado planar, unidos por cuatro grupos carboxilato.
RI	Resolución de Identidad.
UEI	Unidad Estructural Inorgánica.
UEO	Unidad Estructural Orgánica.
ZPVE	Energía vibracional del Punto cero.

G. Publicaciones

Adsorción de H_2 en MOFs

Quantum-chemistry calculations of hydrogen adsorption in MOF-5.

Diego A. Gomez, Aldo F. Combariza and German Sastre.
Phys. Chem. Chem. Phys., 2009, 11, 9250–9258.

From microscopic insights of H_2 adsorption to uptake estimations in MOFs.

Diego A. Gomez and German Sastre.
Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, 13, 16558–16568.

Confinement effects in the hydrogen adsorption on paddle wheel containing metal–organic frameworks.

Diego A. Gomez , Aldo F. Combariza and German Sastre.
Phys. Chem. Chem. Phys., 2012,14, 2508-2517.

Looking for potential frameworks for hydrogen storage.

Diego A. Gomez and German Sastre.
(en preparación)

Contribuciones adicionales.

Simulating the Properties of Small Pore Silica Zeolites Using Interatomic Potentials.

Diego A. Gomez , Aldo F. Combariza and German Sastre.
Chem. Soc. Rev., DOI:10.1039/C2CS35243E (In press)

H. Resumen

En los últimos años, los esfuerzos para desarrollar una fuente de energía limpia y económicamente viable se han incrementado. Estos esfuerzos surgen como respuesta al creciente consumo de combustibles y al alto impacto ambiental y socio-político de la exploración y el uso de hidrocarburos o energía nuclear. Una de las alternativas más prometedoras exploradas hoy en día es el uso de H_2 como vector energético. Sin embargo, existen algunas limitaciones relacionadas con la producción y almacenamiento que deben ser superadas.

Centrados en el problema del almacenamiento de H_2 , en esta investigación se ha estudiado, empleando técnicas químico-computacionales, las propiedades físico-químicas que promueven la adsorción de hidrógeno en sólidos cristalinos microporosos metal-orgánicos (MOFs). A partir del análisis de los resultados, se han identificado algunos parámetros que pueden ser utilizados como referencia para orientar el diseño y la síntesis de nuevos MOFs con mejores propiedades para la adsorción de H_2 .

A lo largo del estudio, los siguientes aspectos han sido evaluados en detalle: i. la naturaleza de las interacciones moleculares entre el adsorbato y los diferentes componentes del material y ii. las características estructurales que promueven o limitar la adsorción. Estos aspectos fueron estudiados con técnicas de químico-computacionales, tales como cálculos de química cuántica (con métodos los semi-empíricos PM6, HF y MP2) y simulaciones de dinámica molecular y Monte Carlo. Los resultados se analizaron en una función de las propiedades físicas de los materiales seleccionados para el estudio.

En una primera fase, la interacción de las moléculas de H_2 con el MOF-5 se evaluaron a través de cálculos de química cuántica. En vista de que los sitios de adsorción más fuertes fueron localizados en posiciones cercanas a los átomos del metal (Zn (II)), se realizó un estudio adicional con cuatro tipos de centros metálicos comúnmente observados en las unidades estructurales inorgánicas de MOFs, tales como el UiO-66, el MFU -1b, el MIL-47 y el MIL-48A (Pd).

Empleando cálculos de química cuántica, en particular el método MP2, se estimaron las cargas máximas de moléculas de adsorbato adsorbibles en los centros de adsorción. Con estos resultados, la composición de cada material y sus propiedades físicas, se calcularon las capacidades gravimétricas y volumétricas. Como resultado general, se determinó que un MOF con potencial utilidad para el almacenamiento de hidrógeno debe tener una densidad en un rango de 0,7-1,0 g/cm³, una densidad de átomos metálicos $\sim 0,004 \text{ At. M.}/\text{Å}^3$ y centros de adsorción cuya topología y accesibilidad permita la adsorción de más de 3 moléculas de H_2 por átomo de metal.

H. Resumen

Finalmente, se evaluaron los aspectos estructurales que promueven la adsorción por efectos de confinamiento en los materiales PCN-12, HKUST-1, MOF-505, NOTT-103 y NOTT-112. Con este objetivo, los centros de adsorción de H_2 fueron localizados empleando mapas de ocupación 3D obtenidos de los análisis de las trayectorias moleculares calculadas con simulaciones de dinámica molecular. A partir de estos mapas de ocupación, se observó que los efectos de confinamiento juegan un papel importante en la adsorción del gas en materiales con cavidades de diámetros $\sim 8\text{\AA}$ y con ventanas pequeñas, en las cuales la adsorción en los centros de adsorción más débiles es promovida por el solapamiento de los potenciales de atracción.

Abstract

In the last years, the efforts to develop a clean and economically viable energy source have been increased. This efforts arise as a response to the increasing consumption of fuels and the high environmental and social impact of the exploration and the use of hydrocarbons or nuclear power. One of the most promising alternatives explored today is the use of H_2 as energetic vector. However, there are some limitations related with the production and storage that must be overcome.

Focused in the problem of the H_2 storage, in this research we have studied, with computational chemistry techniques, the physical chemical properties that promote the hydrogen adsorption in Metal-Organic Frameworks (MOFs). From the analysis of the results, we have identified some parameters that can be used as a reference to guide the design and synthesis of new MOFs with enhanced properties for the H_2 adsorption.

Along the study, the following aspects have been evaluated in detail: i. the nature of the molecular interactions between the adsorbate and the different components of the host and ii. the structural features which promote or limit the adsorption. Such aspects were studied with computational chemistry techniques such as quantum-chemistry calculations (with the semiempirical PM6 and MP2 methods), molecular dynamic and Monte Carlo simulations. The results were analyzed as a function of the physical properties of the materials selected for the study.

In a first step, the interaction of the H_2 molecules with the MOF-5 was studied through quantum chemistry calculations. Given that the strongest adsorption sites were located in positions close to the metal atoms (Zn(II)), a further study was performed with four types of metallic centres commonly observed in the inorganic building units of MOFs such as the UiO-66, MFU-1b, MIL-47 y MIL-48A(Pd).

By employing quantum chemistry calculations, particularly the MP2 method, the maximum loadings of adsorbate molecules supported by the adsorption centres were estimated. With these results, the composition of each material and their physical properties, the gravimetric and volumetric uptakes were computed. As general result, it was found that a MOF with potential utility for the hydrogen storage must have a density in a range of 0.7-1.0 g/cm³, a metal atoms density ~ 0.004 M-atoms/Å³ and an adsorption centre whose topology and accessibility allow the adsorption of more than 3 H_2 molecules per metal atom.

Finally, the structural features which promote the H_2 adsorption by confinement effects were evaluated in the materials PCN-12, HKUST-1, MOF-505, NOTT-103 y NOTT-112. With this goal, the adsorption centres were located in 3D occupancy maps computed from the molecular trajectories, computed via molecular dynamic simulations. From the occupancy maps it was observed that the confine-

H. Resumen

ment effects play a significant role in the H_2 adsorption in materials with cavities of diameters around 8.0\AA and with small windows where the weaker adsorption centres are enhanced by the overlap of the attractive potentials.

Resum

En els últims anys, els esforços per desenvolupar una font d'energia neta i econòmicament viable s'han incrementat. Aquests esforços són una resposta al creixent consum de combustibles i l'alt impacte ambiental i sociopolític de l'exploració i l'ús d'hidrocarburs o energia nuclear. Una de les alternatives més prometedores explorades avui dia és l'ús de H_2 com a vector energètic. No obstant això, existeixen algunes limitacions relacionades amb la producció i emmagatzematge que han de ser superades.

Centrats en el problema de l'emmagatzematge de H_2 , en aquesta investigació s'ha estudiat, emprant tècniques químic-computacionals, les propietats fisicoquímiques que promouen l'adsorció d'hidrogen en sòlids cristallins microporosos metall-orgànics (MOFs). De l'anàlisi dels resultats, s'han identificat alguns arguments que poden ser utilitzats com a referència per orientar el disseny i la síntesi de nous MOFs amb millors propietats per a l'adsorció d' H_2 .

Al llarg de l'estudi, els següents aspectes han estat avaluades en detall: i. la naturalesa de les interaccions moleculars entre el adsorbato i els diferents components del material i ii. les característiques estructurals que promouen o limitar l'adsorció. Aquests aspectes van ser estudiats amb tècniques de químic-computacionals, com ara càlculs de química quàntica (amb mètodes els semiempírics PM6, HF i MP2) i simulacions de dinàmica molecular i Monte Carlo. Els resultats es van analitzar en una funció de les propietats físiques dels materials seleccionats per a l'estudi.

En una primera fase, la interacció de les molècules d' H_2 amb el MOF-5 es van avaluar a través de càlculs de química quàntica. Com que els llocs d'adsorció més forts van ser localitzats en posicions properes als àtoms del metall (Zn (II)), es va realitzar un estudi addicional amb quatre tipus de centres metàl·lics comunament observats en les unitats estructurals inorgànics de MOFs, com ara el UIO-66, el MFU-1b, el MIL-47 i el MIL-48A (Pd).

Emprant càlculs de química quàntica, en particular el mètode MP2, es van estimar les càrregues màximes de molècules d'adsorbato adsorbibles en els centres d'adsorció. Amb aquests resultats, la composició de cada material i les seves propietats físiques, es van calcular les capacitats gravimètriques i volumètriques. Com a resultat general, es va determinar que un MOF amb potencial utilitat per a l'emmagatzematge d'hidrogen ha de tenir una densitat en un rang de 0.7-1.0 g/cm³, una densitat d'àtoms metàl·lics ~ 0.004 At. M./Å³ i centres d'adsorció la topologia i accessibilitat permeti l'adsorció de més de 3 molècules d' H_2 per àtom de metall.

Bibliografía

- [1] A. Züttel, A. Borgschulte, and L. Schlapbach, *Hydrogen as a Future Energy Carrier*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008.
- [2] A. W. C. van den Berg and C. O. Areán, *Chemical Communications*, 2008, (6), 668.
- [3] NIST, National Institute of Standards and Technology, thermophysical properties of hydrogen, <http://www.boulder.nist.gov/div838/Hydrogen/Index.htm>.
- [4] A. Züttel, A. Remhof, A. Borgschulte, and O. Friedrichs, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2010, **368**(1923), 3329–3342.
- [5] DOE, U.s. department of energy, energy efficiency & renewable energy <http://www1.eere.energy.gov>.
- [6] Volkswagen, Catalogo de producto, <http://www.volkswagen.es>.
- [7] P. Holtberg, T. Leader, L. E. Doman, K. A. Smith, K. R. Vincent, J. L. Barden, P. D. Martin, D. R. Kearney, A. Geagla, P. Lindstrom, L. Mayne, B. Mcleod, C. L. Smith, and P. Wells International Energy Outlook 2011 Technical report, U.S. Energy Information Administration, 2011.
- [8] C. Aardahl and S. Rassat, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, **34**(16), 6676–6683.
- [9] S. Ahmed, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2001, **26**(4), 291–301.
- [10] IUPAC, Manual on definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. electrónica version <http://old.iupac.org>.
- [11] M. Kelly in *Fuel Cells and Hydrogen Storage*, ed. A. Bocarsly and D. M. P. Mingos, Vol. 141 of *Structure & Bonding*; Springer Berlin / Heidelberg, 2011; pp. 169–201.
- [12] T. Hogness and T. Wilson, *Journal of the American Chemical Society*, 1936, **108**(9), 2191–2195.
- [13] I. Chorkendorff and J. Niemantsverdriet, *Concepts of modern catalysis and kinetics*, Wiley-VCH, 2007.

Bibliografía

- [14] C. H. Christensen, T. Johannessen, R. Z. Sørensen, and J. K. Nørskov, *Catalysis Today*, 2006, **111**(1-2), 140–144.
- [15] J. J. H. Pijpers, M. T. Winkler, Y. Surendranath, T. Buonassisi, and D. G. Nocera, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2011, **108**(25), 10056–61.
- [16] S. Y. Reece, J. a. Hamel, K. Sung, T. D. Jarvi, a. J. Esswein, J. J. H. Pijpers, and D. G. Nocera, *Science*, 2011, **645**.
- [17] J. J. Vajo, S. L. Skeith, and F. Mertens, *The journal of physical chemistry. B*, 2005, **109**(9), 3719–22.
- [18] J. W. Leachman, R. T. Jacobsen, S. G. Penoncello, and E. W. Lemmon, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2009, **38**(3), 721.
- [19] N. Sullivan, C. Edwards, M. Rall, and D. Zhou, *Cryogenics*, 1993, **33**(10), 1008–1009.
- [20] W. L. Mao, H.-K. Mao, A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, Q. Guo, J. Hu, J. Shu, R. J. Hemley, M. Somayazulu, and Y. Zhao, *Science (New York, N.Y.)*, 2002, **297**(5590), 2247–9.
- [21] S. Patchkovskii and J. S. Tse, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2003, **100**(25), 14645–50.
- [22] V. V. Struzhkin, B. Militzer, W. L. Mao, H.-K. Mao, and R. J. Hemley, *Chemical reviews*, 2007, **107**(10), 4133–51.
- [23] S. F. Dec, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(28), 12355–12361.
- [24] D. Neiner, N. L. Okamoto, C. L. Condrón, Q. M. Ramasse, P. Yu, N. D. Browning, and S. M. Kauzlarich, *Journal of the American Chemical Society*, 2007, **129**(45), 13857–62.
- [25] W. L. Mao and H.-K. Mao, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2004, **101**(3), 708–10.
- [26] H. Lee, J.-W. Lee, D. Y. Kim, J. Park, Y.-T. Seo, H. Zeng, I. L. Moudrakovski, C. I. Ratcliffe, and J. a. Ripmeester, *Nature*, 2005, **434**(7034), 743–6.
- [27] R. Warmuth and J. Yoon, *Accounts of chemical research*, 2001, **34**(2), 95–105.
- [28] A. Saal, T. Jarrosson, O. Ouamerali, and C. a. Daul, *Chemical Physics Letters*, 2009, **480**(4-6), 225–230.
- [29] K. Shin, Y. Kim, T. a. Strobel, P. S. R. Prasad, T. Sugahara, H. Lee, E. D. Sloan, A. K. Sum, and C. a. Koh, *The journal of physical chemistry. A*, 2009, **113**(23), 6415–8.

- [30] J. Germain, J. M. J. Fréchet, and F. Svec, *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 2009, **5**(10), 1098–111.
- [31] S. Patchkovskii, J. S. Tse, S. N. Yurchenko, L. Zhechkov, T. Heine, and G. Seifert, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2005, **102**(30), 10439–44.
- [32] M. Rzepka, P. Lamp, and M. a. de la Casa-Lillo, *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, **102**(52), 10894–10898.
- [33] a.M. Rashidi, a. Nouralishahi, a.a. Khodadadi, Y. Mortazavi, a. Karimi, and K. Kashefi, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**(17), 9489–9495.
- [34] T. Ben, H. Ren, S. Ma, D. Cao, J. Lan, X. Jing, W. Wang, J. Xu, F. Deng, J. M. Simmons, S. Qiu, and G. Zhu, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2009, **48**(50), 9457–60.
- [35] N. C. Gallego, L. He, D. Saha, C. I. Contescu, and Y. B. Melnichenko, *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**(35), 13794–13797.
- [36] R. A. Varin, T. Czujko, and Z. S. Wronski, *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage, Fuel Cells and Hydrogen Energy*, Springer US, Boston, MA, 2009.
- [37] P. Jena, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, **2**(3), 206–211.
- [38] F. Negri and N. Saendig, *Theoretical Chemistry Accounts*, 2007, **118**(1), 149–163.
- [39] B. Schmitz, U. Müller, N. Trukhan, M. Schubert, G. Férey, and M. Hirscher, *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry*, 2008, **9**(15), 2181–4.
- [40] J. G. Vitillo, G. Ricchiardi, G. Spoto, and A. Zecchina, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 2005, **7**(23), 3948–54.
- [41] C. O. Areán, S. Chavan, C. P. Cabello, E. Garrone, and G. T. Palomino, *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry*, 2010, (1), 3237 – 3242.
- [42] Y.-S. Bae and R. Q. Snurr, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, **132**(1-2), 300–303.
- [43] G. T. Palomino, C. P. Cabello, and C. O. Areán, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, **2011**(11), 1703–1708.
- [44] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, and J. Kim, *Nature*, 2003, **423**(6941), 705–14.

Bibliografía

- [45] N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *Accounts of chemical research*, 2005, **38**(3), 176–82.
- [46] H. Furukawa, J. Kim, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**(35), 11650–61.
- [47] D. J. Tranchemontagne, Z. Ni, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2008, **47**(28), 5136–47.
- [48] D. Zhao, D. J. Timmons, D. Yuan, and H.-C. Zhou, *Accounts of chemical research*, 2011, **44**(2), 123–33.
- [49] S. Ma and H.-C. Zhou, *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**(36), 11734–5.
- [50] J. H. Cavka, S. r. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, and K. P. Lillerud, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**(42), 13850–1.
- [51] C. E. Wilmer, M. Leaf, C. Y. Lee, O. K. Farha, B. G. Hauser, J. T. Hupp, and R. Q. Snurr, *Nature chemistry*, 2011, **4**(2), 83–9.
- [52] J. Harris, *Applied Physics A Solids and Surfaces*, 1988, **47**(1), 63–71.
- [53] G. J. Kubas, *Chemical reviews*, 2007, **107**(10), 4152–205.
- [54] J. Sculley, D. Yuan, and H.-C. Zhou, *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**(8), 2721.
- [55] L. J. Murray, M. Dincă, and J. R. Long, *Chemical Society reviews*, 2009, **38**(5), 1294–314.
- [56] B. Xiao and Q. Yuan, *Particuology*, 2009, **7**(2), 129–140.
- [57] Y. H. Hu and L. Zhang, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2010, **22**(20), E117–30.
- [58] X. Lin, N. Champness, and M. Schröder, *Topics in Current Chemistry*, 2010, **293**(February), 35–76.
- [59] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, and D.-W. Lim, *Chemical reviews*, 2012, **112**(2), 782–835.
- [60] M. Dincă, A. Dailly, Y. Liu, C. M. Brown, D. a. Neumann, and J. R. Long, *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**(51), 16876–83.
- [61] X. Lin, J. Jia, X. Zhao, K. M. Thomas, A. J. Blake, G. S. Walker, N. R. Champness, P. Hubberstey, and M. Schröder, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2006, **45**(44), 7358–64.

- [62] Y. Yan, X. Lin, S. Yang, A. J. Blake, A. Dailly, N. R. Champness, P. Hubberstey, and M. Schröder, *Chemical communications (Cambridge, England)*, 2009, (9), 1025–7.
- [63] X.-S. Wang, S. Ma, P. M. Forster, D. Yuan, J. Eckert, J. J. López, B. J. Murphy, J. B. Parise, and H.-C. Zhou, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2008, **47**(38), 7263–6.
- [64] H. Furukawa and O. M. Yaghi, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(25), 8875–8883.
- [65] H. Frost, T. Düren, and R. Q. Snurr, *The journal of physical chemistry. B*, 2006, **110**(19), 9565–70.
- [66] H. Frost and R. Snurr, *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**(50), 18794–18803.
- [67] J. Hafizovic, M. Bjørn, U. Olsbye, P. D. C. Dietzel, S. Bordiga, C. Prestipino, C. Lamberti, and K. P. Lillerud, *Journal of the American Chemical Society*, 2007, **129**(12), 3612–20.
- [68] S. S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi, and J. R. Long, *Journal of the American Chemical Society*, 2007, **129**(46), 14176–7.
- [69] T. Mueller and G. Ceder, *The journal of physical chemistry. B*, 2005, **109**(38), 17974–83.
- [70] Q. Yang and C. Zhong, *The journal of physical chemistry. B*, 2005, **109**(24), 11862–4.
- [71] Q. Yang and C. Zhong, *The journal of physical chemistry. B*, 2006, **110**(2), 655–8.
- [72] F. Mulder, T. Dingemans, M. Wagemaker, and G. Kearley, *Chemical Physics*, 2005, **317**(2-3), 113–118.
- [73] A. Kuc, T. Heine, G. Seifert, and H. a. Duarte, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 2008, **14**(22), 6597–600.
- [74] I. Cabria, M. López, and J. Alonso, *Physical Review B*, 2008, **78**(20), 205432.
- [75] T. Yildirim and M. Hartman, *Physical Review Letters*, 2005, **95**(21), 3–6.
- [76] V. K. Peterson, Y. Liu, C. M. Brown, and C. J. Kepert, *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**(49), 15578–9.
- [77] J. L. C. Rowsell, J. Eckert, and O. M. Yaghi, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**(42), 14904–10.
- [78] R. C. Lochan and M. Head-Gordon, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 2006, **8**(12), 1357–70.

Bibliografía

- [79] B. Chen, M. Eddaoudi, T. M. Reineke, J. W. Kampf, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *Journal of the American Chemical Society*, 2000, **122**(46), 11559–11560.
- [80] P. D. C. Dietzel, B. Panella, M. Hirscher, R. Blom, and H. Fjellvåg, *Chemical communications (Cambridge, England)*, 2006, (9), 959–61.
- [81] R. C. Lochan, R. Z. Khaliullin, and M. Head-Gordon, *Inorganic chemistry*, 2008, **47**(10), 4032–44.
- [82] W. Zhou, H. Wu, and T. Yildirim, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**(46), 15268–9.
- [83] J. G. Vitillo, L. Regli, S. Chavan, G. Ricchiardi, G. Spoto, P. D. C. Dietzel, S. Bordiga, and A. Zecchina, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**(26), 8386–96.
- [84] W. Zhou and T. Yildirim, *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**(22), 8132–8135.
- [85] A. Hazra, P. Kanoo, and T. K. Maji, *Chemical communications (Cambridge, England)*, 2010, pp. 538–540.
- [86] X. Lin, I. Telepeni, A. J. Blake, A. Dailly, C. M. Brown, J. M. Simmons, M. Zoppi, G. S. Walker, K. M. Thomas, T. J. Mays, P. Hubberstey, N. R. Champness, and M. Schröder, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(6), 2159–71.
- [87] F. Mulder, T. Dingemans, H. Schimmel, a. Ramirezcuesta, and G. Kearley, *Chemical Physics*, 2008, **351**(1-3), 72–76.
- [88] P. D. C. Dietzel, P. a. Georgiev, J. Eckert, R. Blom, T. Strässle, and T. Unruh, *Chemical communications (Cambridge, England)*, 2010, **46**(27), 4962–4.
- [89] D. P. Broom, *Hydrogen Storage Materials*, Green Energy and Technology, Springer London, London, 2011.
- [90] D. BROOM, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, **32**(18), 4871–4888.
- [91] B. Chen, N. W. Ockwig, A. R. Millward, D. S. Contreras, and O. M. Yaghi, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2005, **44**(30), 4745–9.
- [92] S. Yang, X. Lin, A. Dailly, A. J. Blake, P. Hubberstey, N. R. Champness, and M. Schröder, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 2009, **15**(19), 4829–35.
- [93] F. Rouquérol, J. Rouquerol, and K. Sing, *Adsorption by powders & porous solids: principles, methodology and applications*, Academic Press, 1999.

- [94] D. P. Broom, *Hydrogen Storage Materials*, Green Energy and Technology, Springer London, London, 2011.
- [95] E. G. Derouane and C. D. Chang, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, **35-36**, 425–433.
- [96] G. Sastre and A. Corma, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2009, **305**(1-2), 3–7.
- [97] R. Krishna and J. van Baten, *Chemical Engineering & Technology*, 2007, **30**(9), 1235–1241.
- [98] B. Chen, X. Zhao, A. Putkham, K. Hong, E. B. Lobkovsky, E. J. Hurtado, A. J. Fletcher, and K. M. Thomas, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**(20), 6411–23.
- [99] E. Haldoupis, S. Nair, and D. S. Sholl, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**(21), 7528–39.
- [100] V. K. Peterson, C. M. Brown, Y. Liu, and C. J. Kepert, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(17), 8851–8857.
- [101] Y. Liu, C. Brown, D. Neumann, V. Peterson, and C. Kepert, *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, **446-447**, 385–388.
- [102] S. Ma, J. Eckert, P. Forster, J. Yoon, Y. Hwang, J. Chang, C. Collier, J. Parise, and H. Zhou, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**(47), 15896–15902.
- [103] Y. Liu, H. Kabbour, C. M. Brown, D. a. Neumann, and C. C. Ahn, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 2008, **24**(9), 4772–7.
- [104] C. Brown, Y. Liu, T. Yildirim, V. Peterson, and C. Kepert, *Nanotechnology*, 2009, **20**, 204025.
- [105] F. Nouar, J. Eckert, J. F. Eubank, P. Forster, and M. Eddaoudi, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(8), 2864–70.
- [106] D. F. Sava, V. C. Kravtsov, J. Eckert, J. F. Eubank, F. Nouar, and M. Eddaoudi, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(30), 10394–6.
- [107] F. M. Mulder, B. Assfour, J. Huot, T. J. Dingemans, M. Wagemaker, and a. J. Ramirez-Cuesta, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(23), 10648–10655.
- [108] K. Sumida, S. Horike, S. S. Kaye, Z. R. Herm, W. L. Queen, C. M. Brown, F. Grandjean, G. J. Long, A. Dailly, and J. R. Long, *Chemical Science*, 2010, **1**(2), 184.

Bibliografía

- [109] M. Donohue and G. Aranovich, *Fluid Phase Equilibria*, 1999, **158-160**, 557–563.
- [110] M. Donohue and G. Aranovich, *Advances in Colloid and Interface Science*, 1998, **76-77**, 137–152.
- [111] S. Chavan, J. G. Vitillo, D. Gianolio, O. Zavorotynska, B. Civalleri, S. r. Jakobsen, M. H. Nilsen, L. Valenzano, C. Lamberti, K. P. Lillerud, and S. Bordiga, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 2012, **14**(5), 1614–26.
- [112] F. Salles, D. I. Kolokolov, H. Jobic, G. Maurin, P. L. Llewellyn, T. Devic, C. Serre, and G. Ferey, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(18), 7802–7812.
- [113] J. Liu, J. Lee, L. Pan, R. Obermyer, S. Simizu, B. Zande, J. Li, S. Sankar, and J. Johnson, *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**(8), 2911–2917.
- [114] H. Jobic, J. Kärger, and M. Bée, *Physical Review Letters*, 1999, **82**(21), 4260–4263.
- [115] M. Tafipolsky and R. Schmid, *The journal of physical chemistry. B*, 2009, **113**(5), 1341–52.
- [116] N. Nijem, J.-F. Veyan, L. Kong, H. Wu, Y. Zhao, J. Li, D. C. Langreth, and Y. J. Chabal, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**(42), 14834–48.
- [117] S. a. FitzGerald, B. Burkholder, M. Friedman, J. B. Hopkins, C. J. Pierce, J. M. Schloss, B. Thompson, and J. L. C. Rowsell, *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**(50), 20310–8.
- [118] N. Nijem, J.-F. Veyan, L. Kong, K. Li, S. Pramanik, Y. Zhao, J. Li, D. Langreth, and Y. J. Chabal, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**(5), 1654–64.
- [119] T. Duren, F. Millange, G. Ferey, K. Walton, and R. Snurr, *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**(42), 15350–15356.
- [120] Q. Cai, a. Buts, M. J. Biggs, and N. a. Seaton, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 2007, **23**(16), 8430–40.
- [121] A. L. Spek, *Acta Crystallographica Section D*, 2009, **65**(2), 148–155.
- [122] P. van der Sluis and A. L. Spek, *Acta Crystallographica Section A*, 1990, **46**(3), 194–201.
- [123] Y.-S. Bae, a. O. Yazaydin, and R. Q. Snurr, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 2010, **26**(8), 5475–83.

- [124] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford science publications, Oxford University Press, USA, 1989.
- [125] J. M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*, Wiley Professional Paperback Series, Wiley, 1997.
- [126] I. Kaplan, *Intermolecular interactions: physical picture, computational methods and model potentials*, John Wiley & Sons, Ltd., 2006.
- [127] H. Kanoh, A. Kondo, H. Noguchi, H. Kajiro, A. Tohdoh, Y. Hattori, W.-C. Xu, M. Inoue, T. Sugiura, K. Morita, H. Tanaka, T. Ohba, and K. Kaneko, *Journal of colloid and interface science*, 2009, **334**(1), 1–7.
- [128] K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, and G. Férey, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2002, **41**(2), 281–4.
- [129] S. L. Mayo, B. D. Olafson, and W. a. Goddard, *The Journal of Physical Chemistry*, 1990, **94**(26), 8897–8909.
- [130] a. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. a. Goddard, and W. M. Skiff, *Journal of the American Chemical Society*, 1992, **114**(25), 10024–10035.
- [131] R. B. Getman, Y.-S. Bae, C. E. Wilmer, and R. Q. Snurr, *Chemical reviews*, 2012, **112**(2), 703–23.
- [132] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, and O. Yaghi, *Nature*, 1999, **402**(6759), 276–279.
- [133] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, *Science (New York, N.Y.)*, 2002, **295**(5554), 469–72.
- [134] M. Fischer, B. Kuchta, L. Firlej, F. Hoffmann, and M. Fröba, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, pp. 353–358.
- [135] A. Z. PANAGIOTOPOULOS, *Molecular Physics*, 2002, **100**(1), 237–246.
- [136] X.-D. Li, H. Zhang, Y.-J. Tang, and X.-L. Cheng, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 2012, **14**(7), 2391–8.
- [137] a. W. C. van den Berg, S. T. Bromley, E. Flikkema, J. Wojdel, T. Maschmeyer, and J. C. Jansen, *The Journal of chemical physics*, 2004, **120**(21), 10285–9.
- [138] R. Mulliken, *Physical Review*, 1932, **40**(1), 55–62.
- [139] C. C. J. Roothaan, *Reviews of Modern Physics*, 1951, **23**(2), 69–89.
- [140] J. J. P. Stewart, *Journal of molecular modeling*, 2007, **13**(12), 1173–213.
- [141] K. Raghavachari and J. B. Anderson, *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, **100**(31), 12960–12973.

Bibliografía

- [142] C. Møller and M. S. Plesset, *Physical Review*, 1934, **46**(7), 618–622.
- [143] F. Weigend and M. Häser, *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, 1997, **97**(1-4), 331–340.
- [144] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, and U. Becker, *Chemical Physics*, 2009, **356**(1-3), 98–109.
- [145] W. Kohn and L. J. Sham, *Physical Review*, 1965, **140**(4A), A1133–A1138.
- [146] M. Swart, A. R. Groenhof, A. W. Ehlers, and K. Lammertsma, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004, **108**(25), 5479–5483.
- [147] D. CREMER, *Molecular Physics*, 2001, **99**(23), 1899–1940.
- [148] U. Zimmerli, M. Parrinello, and P. Koumoutsakos, *The Journal of chemical physics*, 2004, **120**(6), 2693–9.
- [149] S. Grimme, *Journal of computational chemistry*, 2004, **25**(12), 1463–73.
- [150] M. Swart, M. Solà, and F. M. Bickelhaupt, *The Journal of chemical physics*, 2009, **131**(9), 094103.
- [151] K. Sumida, J.-h. Her, M. Dincă, L. J. Murray, J. M. Schloss, C. J. Pierce, B. A. Thompson, S. A. FitzGerald, C. M. Brown, and J. R. Long, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(16), 8414–8421.
- [152] P. Srepusharawoot, C. M. Araújo, A. Blomqvist, R. H. Scheicher, and R. Ahuja, *The Journal of chemical physics*, 2008, **129**(16), 164104.
- [153] T. B. Lee, D. Kim, D. H. Jung, S. B. Choi, J. H. Yoon, J. Kim, K. Choi, and S.-H. Choi, *Catalysis Today*, 2007, **120**(3-4), 330–335.
- [154] A. Kuc, T. Heine, G. Seifert, and H. a. Duarte, *Theoretical Chemistry Accounts*, 2008, **120**(4-6), 543–550.
- [155] G. Sastre, *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, 2010, **127**, 259–270.
- [156] P. Hobza and Z. . k. Havlas, *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, 1998, **99**(6), 372–377.
- [157] S. F. Boys and F. Bernardi, *Molecular Physics*, 1970, **19**(4), 553–566.
- [158] S. Tsuzuki, T. Uchimaru, and K. Tanabe, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 1993, **280**(2-3), 273–281.
- [159] K. Sillar, A. Hofmann, and J. Sauer, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(11), 4143–50.

- [160] J. J. P. Stewart, *Journal of molecular modeling*, 2008, **14**(6), 499–535.
- [161] J. J. P. Stewart, Mopac2009 Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net) (2008).
- [162] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, A. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian09 Revision A.1, gaussian inc. wallingford cT 2009.
- [163] A. Ruzsinszky, J. P. Perdew, and G. I. Csonka, *The journal of physical chemistry. A*, 2005, **109**(48), 11006–14.
- [164] S. a. FitzGerald, J. Hopkins, B. Burkholder, and M. Friedman, *Physical Review B*, 2010, **81**(10), 104305.
- [165] L. A. Barbosa, G. M. Zhidomirov, and R. A. van Santen, *Catalysis Letters*, 2001, **77**, 55–62.
- [166] M. Hirscher and B. Panella, *Scripta Materialia*, 2007, **56**(10), 809–812.
- [167] A. Dailly, J. J. Vajo, and C. C. Ahn, *The journal of physical chemistry. B*, 2006, **110**(3), 1099–101.
- [168] F. Neese, Orca-An Ab Initio, Density Functional and Semi-empirical Program Package v. 2.8.0, universität Bonn, 2009.
- [169] H.-c. J. Zhou, *Framework*, 2009, pp. 1–20.
- [170] D. Lässig, J. Lincke, J. Moellmer, C. Reichenbach, A. Moeller, R. Gläser, G. Kalies, K. a. Cychosz, M. Thommes, R. Staudt, and H. Krautscheid, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2011, pp. 1 – 6.
- [171] Z. Guo, H. Wu, G. Srinivas, Y. Zhou, S. Xiang, Z. Chen, Y. Yang, W. Zhou, M. O’Keeffe, and B. Chen, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2011, **50**(14), 3178–81.
- [172] Y.-G. Lee, H. R. Moon, Y. E. Cheon, and M. P. Suh, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2008, **47**(40), 7741–5.

Bibliografía

- [173] X.-S. Wang, S. Ma, K. Rauch, J. M. Simmons, D. Yuan, X. Wang, T. Yildirim, W. C. Cole, J. J. López, A. D. Meijere, and H.-C. Zhou, *Chemistry of Materials*, 2008, **20**(9), 3145–3152.
- [174] J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, and O. M. Yaghi, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, **126**(18), 5666–7.
- [175] D. Saha, Z. Wei, and S. Deng, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, **33**(24), 7479–7488.
- [176] W. Smith, C. Yong, and P. Rodger, *Molecular Simulation*, 2002, **28**(5), 385–471.
- [177] W. G. Hoover, *Phys. Rev. A*, 1985, **31**, 1695–1697.
- [178] M. G. Martin and J. I. Siepmann, *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, **103**(21), 4508–4517.
- [179] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten, *Journal of Molecular Graphics*, 1996, **14**(1), 33 – 38.
- [180] A. Demessence and J. R. Long, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 2010, **16**(20), 5902–8.
- [181] R. Grünker, I. Senkowska, R. Biedermann, N. Klein, M. R. Lohe, P. Müller, and S. Kaskel, *Chemical communications (Cambridge, England)*, 2010, pp. 490–492.
- [182] S. Bordiga, L. Regli, F. Bonino, E. Groppo, C. Lamberti, B. Xiao, P. S. Wheatley, R. E. Morris, and A. Zecchina, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 2007, **9**(21), 2676–2685.
- [183] Y.-H. Kim, J. Kang, and S.-H. Wei, *Physical Review Letters*, 2010, **105**(23), 1–4.
- [184] A. L. Spek, *Acta crystallographica. Section D, Biological crystallography*, 2009, **65**(Pt 2), 148–55.
- [185] J. Liu, J. Culp, S. Natesakhawat, B. Bockrath, B. Zande, S. Sankar, G. Garberoglio, and J. Johnson, *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**(26), 9305–9313.
- [186] J. Fu and H. Sun, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(52), 21815–21824.