

# Diseño de MOFs con estructura HKUST-1 para almacenamiento de metano e hidrógeno como combustible en vehículos livianos

## Design of HKUST-1 –like structure MOFs for methane and hydrogen storage as fuels in light vehicles

Presentación: 4 y 5 de octubre de 2022

Doctorando:

**Pablo Gauna**

Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional Delta, Universidad Tecnológica Nacional - Argentina.  
pablogauna@gmail.com

Directora:

**Deicy Barrera**

### Resumen

El uso de vehículos livianos genera globalmente altos consumo de crudo y emisiones de CO<sub>2</sub>, problemas que pueden subsanarse empleando hidrógeno como vector energético y metano como combustible. Un desafío para su uso está relacionado con el almacenamiento, pues en condiciones normales de presión y temperatura estos gases tienen bajas densidades energéticas. Así, se requiere almacenar grandes masas de gas en volúmenes que permitan instalar tanques en vehículos livianos. La adsorción de gases en sólidos porosos es una alternativa para tal fin: así, en este trabajo se diseñaron materiales porosos a partir de la modificación química de un compuesto conocido (HKUST-1) que se caracterizaron por adsorción de argón a 87 K. Las propiedades obtenidas se correlacionaron con las cantidades adsorbidas de hidrógeno y metano, a 77 y 298 K, respectivamente. Con la modificación química propuesta se logró mejorar la capacidad de adsorción de hidrógeno del HKUST-1.

**Palabras clave:** Hidrógeno, Metano, Combustibles, Almacenamiento, MOFs.

### Abstract

The use of light vehicles globally generates high consumption of crude oil and CO<sub>2</sub> emissions, problems that can be overcome by using hydrogen as an energy carrier and methane as fuel. A challenge for their use is related to storage, since under normal conditions of pressure and temperature these gases have low energy densities. Thus, it is required to store large masses of gas in volumes that allow the installation of tanks in light vehicles. The adsorption of gases in porous solids is an alternative for this purpose: thus, in this work porous materials were designed from the chemical modification of a known compound (HKUST-1) that were characterized by argon adsorption at 87 K. The properties obtained were correlated with the adsorbed amount of hydrogen and methane, at 77 and 298 K, respectively. With the proposed chemical modification, it was possible to improve the hydrogen adsorption capacity of HKUST-1.

**Keywords:** Hydrogen, Methane, Fuels, Storage, MOFs.

## Introducción

Se estima que en el mundo existen alrededor de 100 millones de vehículos livianos ( de peso menor a 3850 kg) que consumen la mitad de la demanda del petróleo producido para el sector del transporte (barcos, camiones y aviones). Esto trae aparejados inconvenientes por las limitaciones en las reservas mundiales de crudo y la generación de CO<sub>2</sub> acumulado en la atmósfera producto de la combustión de estos vehículos.

Estos inconvenientes pueden abordarse empleando hidrógeno y gas natural<sup>1</sup>: el primero no genera ningún compuesto nocivo cuando se emplea la tecnología de celda de combustible, y el segundo produce 26 % menos de CO<sub>2</sub>, con respecto a los liberados por los combustibles convencionales (Blazek et al., 1994).

Dado que, en condiciones normales de presión y temperatura, el H<sub>2</sub> y el CH<sub>4</sub> liberan una cantidad de energía muy baja (0,03 y 0,11%, respectivamente de la energía que entrega la nafta), resulta necesario almacenar grandes cantidades de estos gases en volúmenes pequeños, dadas las dimensiones de los vehículos livianos. Esto puede lograrse mediante el almacenamiento por el fenómeno de adsorción en un sólido apropiado (Zhu & Xu, 2015).

Existe una amplia variedad de sólidos estudiados para tal fin, entre los que se encuentran los Metal- Organic Frameworks (MOFs), que son una familia de compuestos de coordinación con poros que forman estructuras en 2 y 3 dimensiones (Batten et al., 2013). Dentro de esta familia se encuentra el MOF conocido como HKUST-1, que ha sido ampliamente estudiado para almacenamiento de gases y otras aplicaciones.

El HKUST-1 (Figura 1) es un MOF formado a partir de la repetición tridimensional de una unidad denominada *paddle-wheel* (PW) (Figura 2) la cual consta de un dímero de cobre en el que cada metal tiene una esfera de coordinación octaédrica y cuatro ligandos bidentados proporcionados por el ácido 1,3,5 bencenotricarboxílico (BTC, Figura 3) que ocupan los sitios ecuatoriales del octaedro. La esfera de coordinación de cada átomo de cobre se completa con dos moléculas de agua en la posición axial (Chui et al., 1999; Köberl et al., 2011). Este compuesto posee canales de poros de aproximadamente 1 nm (Figura 1, círculo *verde*) que se interceptan para dar lugar a una red porosa tridimensional.

En los vértices del cubo del cristal de este MOF aparecen otro tipo de poros denominados *pockets* (Figura 1, círculo *celeste*), de un tamaño de 0,50 nm, que se conectan con los canales y a través de aperturas (windows) de 0,35 nm (Krungeleviciute et al., 2007). En la dirección axial al dímero de cobre existen dos posiciones no coordinadas del metal, que revisten profunda importancia, ya que aumentan la interacción entre el sólido y un gas con momento polar, incrementando también la capacidad de adsorción del mismo (Yang & Zhong, 2006).

En este trabajo, se sintetizaron una serie de materiales modificando la composición química del HKUST-1, reemplazando parcialmente el BTC por el ácido 1,3 bencenodicarboxílico (iBDC) (Figura 2, derecha). Dado que el iBDC posee un grupo carboxílico menos que el BTC, es posible liberar posiciones de coordinación del cobre del PW y así mejorar la adsorción por interacciones específicas entre el gas y la superficie del sólido. Los materiales obtenidos fueron caracterizados texturalmente por adsorción de argón a 87 K y nitrógeno a 77 K y fueron evaluados en el almacenamiento de hidrógeno y metano.

## Desarrollo

### Síntesis de materiales

La síntesis se llevó a cabo tomando como base el método reportado por Rowsell y Yaghi (2006), que se modificó para incluir cantidades de iBDC que reemplazaron al ligando original, BTC. Se preparó una solución disolviendo 5,0 g (20,7 mmol) de nitrato de cobre (II) en 25 mL de una mezcla fresca de DMF, etanol y agua en proporciones volumétricas 1:1:1. A su vez, diversas proporciones de BTC e iBDC se disolvieron en 100 mL de la misma mezcla de solventes.

Las soluciones con el metal y los ligandos se mezclaron y colocaron en estufa a 80 °C por 20 h en recipiente cerrado. Posteriormente, los cristales obtenidos se lavaron con DMF para remover restos de precursores sin reaccionar.

---

<sup>1</sup> Para los fines de este trabajo, se hablará indistintamente de gas natural y metano (CH<sub>4</sub>), su componente principal.

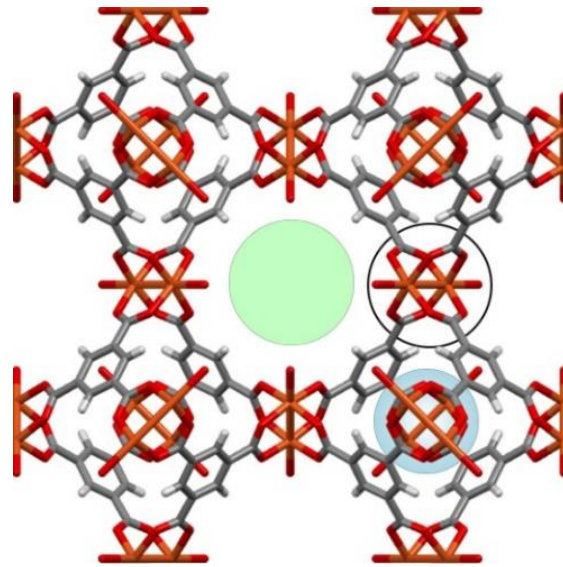


Figura 1: Estructura del HKUST-1, canal de poros y pockets (Gris, C; rojo, O; naranja, Cu; blanco, H)

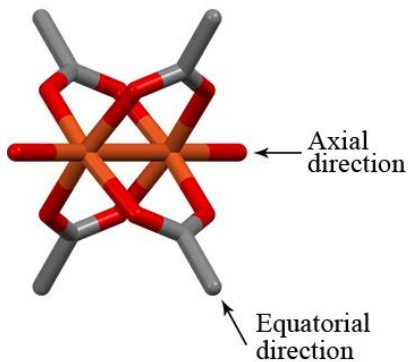


Figura 2: Esquema del “paddle-wheel”

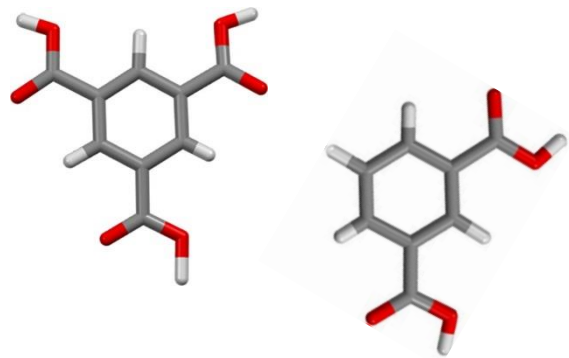


Figura 3: Moléculas de BTC (izquierda) de iBDC (derecha)

Se obtuvieron el sólido HKUST-1 y cuatro nuevos MOFs con distintas proporciones de ambos ligandos que se denominaron SSC-1-XX. Los dos últimos caracteres representan el porcentaje molar de BTC en el compuesto con respecto al total de ligandos, correspondiendo  $XX = 100$  al HKUST-1.

## Resultados y discusión

### Determinación de propiedades texturales con argón a 87 K

Las isothermas de adsorción-desorción de argón a 87 K (Figura 4, izquierda) corresponden al tipo I de la clasificación de la IUPAC (Thommes et al., 2015). A presiones relativas bajas hay un aumento pronunciado de la cantidad adsorbida de gas, al cual le sigue una meseta que indica que la adsorción por unidad de masa de sólido alcanza un límite cuando la presión relativa tiende a 1. Este tipo de isothermas dan cuenta que el material se conforma mayormente de microporos, los cuales se llenan rápidamente con el adsorbato gracias al alto potencial de adsorción presente en su interior. Puede observarse que en los materiales HKUST-1 y SSC-1-91, el proceso de adsorción-desorción resulta prácticamente reversible, mientras que en las muestras SSC-1-87, SSC-1-82 y SSC-1-67 se aprecia que la adsorción (rama inferior) y la desorción (rama superior) ocurren a presiones distintas. Esto recibe el nombre de histéresis y es una indicación de la presencia de mesoporos en el material.

Graficando las isotermas en escala semilogarítmica (Figura 4, derecha), pueden diferenciarse tres zonas: la **zona A** corresponde a las presiones relativas más bajas (menores a  $3 \times 10^{-4}$ ), y es donde ocurre la adsorción en los pockets de los MOFs (de tamaño 0,50 nm), al cual las moléculas del adsorativo acceden a través de las ventanas que conectan los canales con los mencionados pockets. La **zona B** (entre  $3 \times 10^{-4}$  y 0,4), por su parte, está caracterizada principalmente por un escalón alrededor de  $p/p^0 = 7 \times 10^{-4}$ , y es aquí donde se produce el llenado de los canales principales de poros de 1 nm; inicialmente se ocupan las posiciones correspondientes a las mencionadas ventanas y, por último, se ocupan las posiciones centrales de los canales de poros (Vishnyakov et al., 2003). Es en la **zona C**, por encima de  $p/p^0 = 0,4$  donde aparece el loop de histéresis, para los materiales SSC-1-87, SSC-1-82, y SSC-1-67 quedando en evidencia la presencia de mesoporos en estos sólidos.

Se observa además que en la zona C, la cantidad de argón adsorbida es muy similar para el HKUST-1 y la serie SSC-1, sugiriendo *que la sustitución de ligandos no afecta considerablemente los pockets tetraédricos*. Las isotermas de los materiales muestran una divergencia en la zona B, donde la cantidad adsorbida de argón después del escalón a  $p/p^0 = 7 \times 10^{-4}$  es inversamente proporcional a la sustitución de ligandos, es decir, la cantidad adsorbida es  $\text{HKUST-1} > \text{SSC-1-91} > \text{SSC-1-87} > \text{SSC-1-82} > \text{SSC-1-67}$ . Dado que en esta zona el llenado se produce en los canales de los poros, la cantidad adsorbida en la zona B sugiere *que la sustitución de ligandos afecta a estos canales, disminuyendo la microporosidad de los materiales*.

De las isotermas de Ar se derivaron las propiedades texturales de los sólidos (Tabla 1): la superficie específica disminuye conforme decrece la fracción molar de BTC en los MOFs. Asimismo, de la comparación entre volumen de microporos ( $V_{\mu P}$ ) y volumen total de poros ( $V_{TP}$ ) surge que los materiales HKUST-1 y SSC-1-91, son completamente microporosos mientras que los sólidos SSC-1-87, SSC-1-82 y SSC-1-67, presentan mesoporosidad.

Muestra	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{\mu P}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{TP}$ (cm <sup>3</sup> /g)
HKUST-1	2005	0,77	0,77
SSC-1-91	1910	0,74	0,74
SSC-1-87	1810	0,71	0,74
SSC-1-82	1685	0,65	0,69
SSC-1-67	1600	0,62	0,68

Tabla 1: Propiedades texturales para el HKUST-1 y la serie SSC-1-XX obtenidas a partir de los datos de adsorción-desorción de Ar a 87 K ( $S_{BET}$ : Superficie específica,  $V_{\mu P}$ : Volumen de microporos y  $V_{TP}$ : Volumen total de poros)

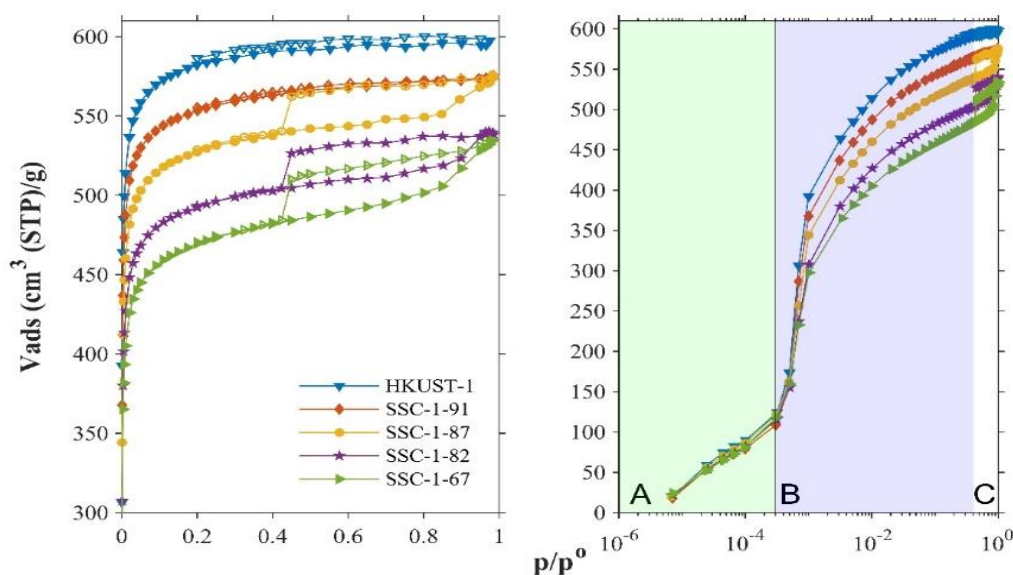


Figura 4: Isothermas de adsorción (marcador sólido) y desorción (marcador vacío) de argón a 87 K en escala lineal (izquierda) y semilogarítmica (derecha)

### Determinación de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno a 77 K

En las isotermas de hidrógeno a 77 K (Figura 5) se observó que el sólido SSC-1-91 presenta el valor más elevado de adsorción de la serie de materiales estudiados ( $\approx 380 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{g MOF}$  a 8 bar). Los sólidos HKUST-1, SSC-1-87, SSC-1-82 tienen una capacidad prácticamente igual entre sí, ( $\approx 340 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{g MOF}$  a 8 bar), mientras que el material SSC-1-67 es el que menos gas adsorbe ( $297 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{g MOF}$  a la misma presión). La tendencia no es la misma observada en las isotermas de Ar a 87 K: esto se explica por el momento cuadrupolar del  $\text{H}_2$ , que aumenta la adsorción por interacciones específicas gas- sólido, gracias a la liberación de sitios de coordinación producto de la introducción de ligandos de iBDC en la estructura del MOF.

A su vez, los cambios en los ligandos del HKUST-1 produjeron la aparición de mesoporos, dentro de los cuales las interacciones no específicas son más débiles que en los microporos; esto explica por qué no aumenta más la adsorción conforme se incrementa la proporción de iBDC en los sólidos.

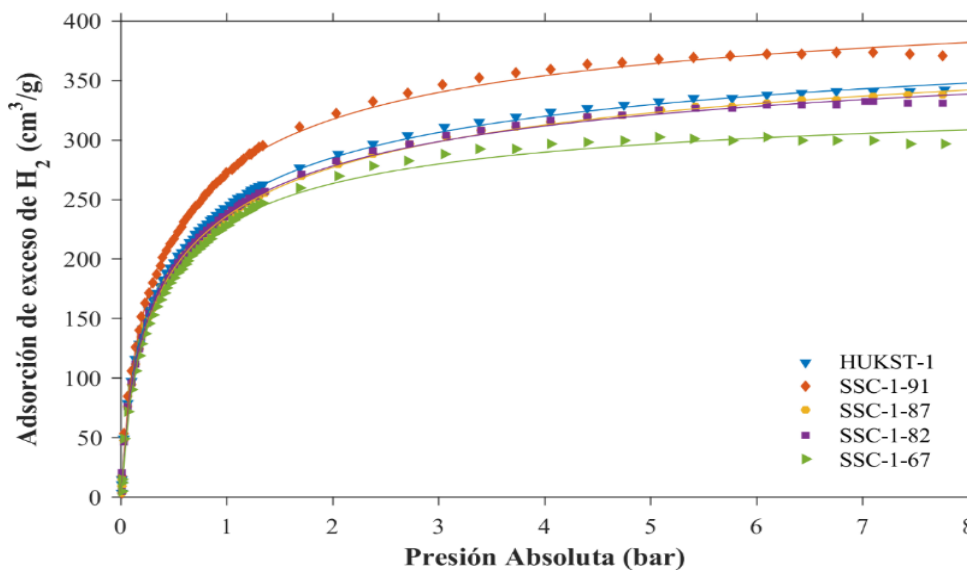


Figura 5: Adsorción en exceso de hidrógeno a 77 K para HKUST-1 y MOFs de la serie SSC-1-XX

### Determinación de la capacidad de almacenamiento de metano a 298 K

A pesar de la divergencia en las superficies específicas y los volúmenes de poro determinados con argón para los distintos materiales, no se halla una diferencia significativa en la adsorción de metano en los materiales estudiados, a excepción de la muestra con  $X_{\text{BTC}} = 0,67$  (Figura 6). Para los sólidos HKUST-1 y SSC-1-91, SSC-1-87 y SSC-1-82 se obtuvieron valores en exceso de alrededor de  $240 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4/\text{g MOF}$  a 35 bar, mientras que para el material SSC-1-67 la cantidad de gas adsorbida es significativamente menor, alcanzando los  $220 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4/\text{g MOF}$  a la misma presión.

La liberación de posiciones de coordinación por introducción de iBDC no produjo cambios significativos en la adsorción de metano. Esto se explica porque este gas posee momento octupolar, que interacciona de modo más débil con la superficie que el momento cuadrupolar del hidrógeno. Sin embargo, el cambio en la proporción de ligandos tuvo su repercusión en la muestra SSC-1-67 en la que la adsorción del gas se diferencia de las demás muestras, por disminución del área específica y el volumen de los microporos.

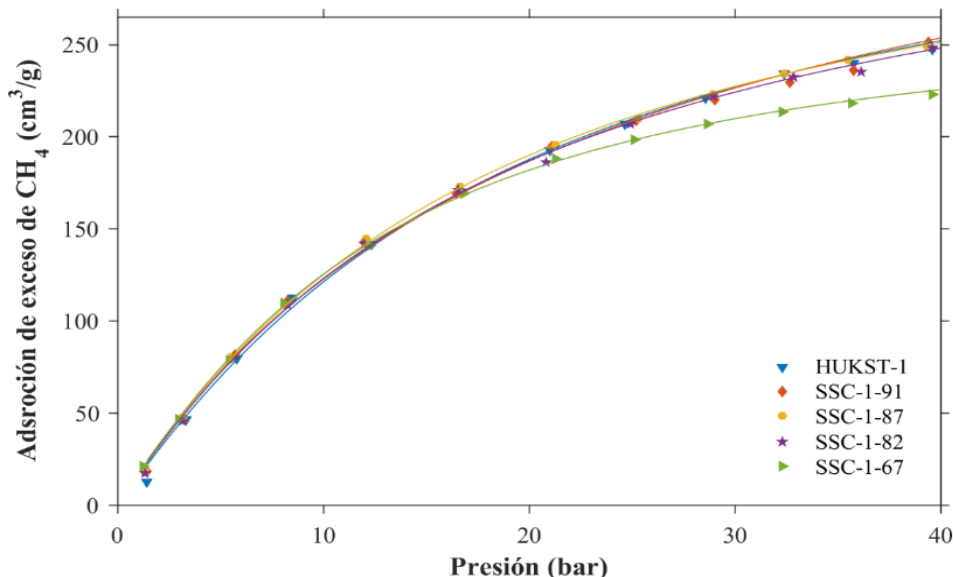


Figura 6: Adsorción en exceso de metano a 298 K para el HKUST-1 y la serie SSC-1-XX

## Conclusiones

Se sintetizó una serie de nuevos MOFs a partir de la sustitución parcial del ligando original (BTC) del HKUST-1. A partir de la adsorción se determinaron las propiedades texturales de los cinco sólidos sintetizados, que luego fueron correlacionadas con la capacidad de adsorción de hidrógeno y metano. La modificación introducida permitió liberar posiciones de coordinación del cobre, mejorando la adsorción de hidrógeno en la muestra SSC-1-91 por interacciones específicas dado el momento cuadrupolar de este gas. El metano, por su parte, no mostró dicho comportamiento, debido que posee momento octupolar que interacciona más débilmente con la superficie.

## Referencias

- Blazek, C., Grimes, J., Freeman, P., Bailey, B., y Colucci, C. (1994). "Fuel composition effects on natural gas vehicles emissions". *Preprints of Papers- American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, 39, 476.
- Chui, S., Lo, S., Charmant, J., Orpen, A. y Williams, I. (1999). "A chemically functionalizable nanoporous material  $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_2$ ". *Science*, 283 (5405), 1148-1150. <https://doi.org/10.1126/science.283.5405.1148>
- Köberl, M., Cokoja, M., Herrmann, W. y Kühn, F. E. (2011). "From molecules to materials: Molecular paddle-wheel synthons of macromolecules, cage compounds and metal-organic frameworks". *Dalton Transactions*, 40(26), 6834. <https://doi.org/10.1039/c0dt01722a>
- Krungleviciute, V., Lask, K., Heroux, L., Migone, A., Lee, J., Li, J., y Skoulidas, A. (2007). "Argon Adsorption on  $\text{Cu}_3$  (Benzene-1,3,5-tricarboxylate) $_2$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_3$  Metal-Organic Framework". *Langmuir*, 23(6), 3106-3109. <https://doi.org/10.1021/la061871a>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A., Olivier, J., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., y Sing, K. (2015). "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)". *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10). <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Vishnyakov, A., Ravikovitch, P., Neimark, A., Bülow, M., y Wang, Q. (2003). "Nanopore Structure and Sorption Properties of Cu-BTC Metal-Organic Framework". *Nano Letters*, 3(6), 713-718. <https://doi.org/10.1021/nl0341281>
- Zhu, Q., y Xu, Q. (2015). "Liquid organic and inorganic chemical hydrides for high-capacity hydrogen storage". *Energy & Environmental Science*, 8(2), 478-512. <https://doi.org/10.1039/C4EE03690E>